

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

Tese de doutorado

**Auto-organização de nanopartículas
utilizando padrões formados por transição
de molhabilidade**

Camila Alves de Rezende

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Co-orientadora: Dra. Lay-Theng Lee

Campinas

Março de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA
PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R329a	<p>Rezende, Camila Alves de. Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Fernando Galembeck . Co-Orientadora: Lay Theng Lee.</p> <p style="text-align: center;">Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Nanopartícula. 2. Transição de molhabilidade. 3. Filme. 4. Auto-organização. I. Galembeck, Fernando. II. Lee, Lay Theng. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Nanoparticle self-assembly using patterns formed by dewetting.

Palavras-chaves em inglês: Nanoparticle, Self-assembly, Dewetting, Film.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Doutor em Ciências.

Banca examinadora: Prof. Dr. Fernando Galembeck (orientador), Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri (IQ-USP-SP), Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IF-USP-São Carlos), Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (IQ-Unicamp).

Data de defesa: 02/03/2007

"As long as there is a hunger for knowledge and a deep desire to uncover the truth, microscopy will continue to unveil Mother Nature's deepest and most beautiful secrets."

Lelio Orci e Michael S. Pepper

In: Microscopy: an art?, Nature Reviews 3, 133-137, 2002.

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram pessoalmente ou cientificamente para a realização deste trabalho.

Ao professor Fernando, pela motivação, pela orientação, pelo seu exemplo como pesquisador e pela sua valiosa experiência científica.

À Lay-Theng, pela sua orientação e por todo o seu conhecimento sobre o sistema estudado, pelas preciosas discussões, sobretudo a respeito da técnica de refletância de nêutrons e também por ser uma pessoa tão especial e tão gentil.

À Maria, que é dessas pessoas que não sabemos nem por onde começar a agradecer, pela sua disponibilidade, simpatia, bom humor, por tudo que me ensinou nos microscópios de força atômica e de varredura e por tornar tudo que está difícil, muito mais fácil.

Ao Carlos Costa, pelo treinamento no microscópio de força atômica e ao Carlos Leite por ter empenhado toda a sua experiência na obtenção das imagens de microscopia eletrônica de transmissão que se encontram nesta tese.

À Ana, Fernanda, Fabiane, à Bel e ao Rodrigo da CPG, pela grande ajuda nos pequenos problemas do dia-a-dia.

Ao amigo Alexander Gigler, pela grande ajuda no tratamento dos dados de DPFM, também pela simpatia e pelo bom humor.

Aos amigos do grupo, Cris, Heloísa, Marilene, Elisângela, Leonardo, Fábio, Sérgio, Mauro, Márcia, Yara, João Pedro, Renato e Ádamo pela amizade, pelas sugestões sobre o trabalho e pelo cafezinho nos momentos estratégicos. Em especial, à querida Rubia, por tudo isso e por ter compartilhado comigo muito tempo e paciência no microscópio de força atômica.

Aos colegas do Laboratório Léon Brillouin, Jérémie, Carine, Telma, Linda, Jaouhar, Gabriel, Fabrice, Gwenaël e Christelle por terem me recebido na França com tanta gentileza, pelas discussões sobre refletância de nêutrons e pela amizade.

Ao querido Leandro, pelo amor e por ser uma pessoa tão especial, tão paciente e otimista. Também pelas opiniões sobre o trabalho e por ter feito inúmeros desenhos para ilustrar esta tese.

Aos meus pais, pelo amor, pelos conselhos e pelo apoio sempre e à minha irmã Eliana, também pelos conselhos e pelo carinho.

Às minhas amigas, Loira, Tânia, Jú, Viviane, Mary e Valéria, que têm me acompanhado com amizade e companheirismo desde a graduação e à minha prima-irmã Érica, por tudo o que dividimos em todos esses anos de companheirismo e amizade.

À FAPESP e ao CNPQ, pelas bolsas de doutorado; à Capes, pela bolsa PDEE para realização do estágio no exterior e ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo apoio financeiro.

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

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Camila Alves de Rezende

Brasileira, nascida em Casa Branca-SP em 18/02/1980.

Endereço residencial: Rua Pedro Vieira da Silva, 144 – Apto 23- Bloco E
Santa Genebra – Campinas, CEP 13080-570, SP – Brasil.

Telefone: (19) 32083218

E-mail: camila@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica:

2004 - 2007: Doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Doutorado sanduíche com estágio de 6 meses no Laboratório Léon Brillouin, Commissariat à l'Énergie Atomique (LLB-CEA) em Saclay, França.

Tese: Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade.

Orientação: Prof. Dr. Fernando Galembeck e Dra. Lay-Theng Lee

2002 – 2004: Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Dissertação: Blendas de Nylon-6 com polietileno e polipropileno para fabricação de fibras têxteis.

Orientação: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt e Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

1998 – 2002: Bacharelado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

1998 – 2003: Licenciatura em Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

Áreas de pesquisa em que tem experiência:

Química de interfaces; auto-organização de nanopartículas; secagem de filmes líquidos sobre substratos sólidos; transição de molhabilidade; caracterização térmica, morfológica e mecânica de polímeros e blendas poliméricas; microscopia eletrônica de varredura; microscopia de força atômica; fibras têxteis; degradação de polímeros e polímeros bio-absorvíveis.

Idiomas: Português, inglês e francês (compreensão, fala, leitura e escrita).

Produção bibliográfica:

Artigos completos publicados em periódicos

1. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Liquid templating for nanoparticle organization into complex patterns. *Langmuir* 23, 2824-2828, 2007.
2. REZENDE CA, SCHUCHARDT UF, GONÇALVES MC. Use of nylon 6/polyethylene blends in the preparation of textile yarns. *J. Appl. Pol. Sci.* 102, 2142-2148, 2006.
3. COSTA CAR, GOUVEIA RF, REZENDE CA, GALEMBEC□ F. A new and simple procedure for electric potential mapping by phase contrast in AFM. *Microsc. Microanal.* 11, 14-17, 2005.
4. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Atomic force microscopy applied to the study of dewetting patterns of thin films from polymer solutions. *Microsc. Microanal.* 11, 110-113, 2005.
5. REZENDE CA, LUCCHESI C, BARBO MLP, DUE□ EAR. Membranas de poli (ácido láctico-co-ácido glicólico) como curativos para pele: degradação *in vitro* e *in vivo*. *Polímeros* 15, 232-238, 2005.
6. REZENDE CA, DUE□ EAR. Blendas de poli (ácido láctico-co-ácido glicólico)/ poli (ácido láctico): degradação *in vitro*. *Polímeros* 13, 36-44, 2003.

Participação em eventos e trabalhos mais recentes apresentados em Congressos

1. Participação na 14ème Journée la Diffusion Neutronique de 13-17 de maio de 2006, Puy de Dôme, Murol, França.
2. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Control of nanoparticle self-assembly using patterns formed by dewetting of charged polymer solutions. Seminário científico apresentado na Universidade de Ulm em 22/03/2006, Ulm, Alemanha.
3. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Patterns formed by dewetting of thin films of poly (N-isopropylacrylamide) deposited on mica. In: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005, Águas de Lindóia - SP.
4. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Formação de padrões por processos de transição de molhabilidade de filmes de poli (N-isopropilacrilamida). In: Programa do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, p. 66, Águas de Lindóia - SP.
5. REZENDE CA, LEE LT, GALEMBEC□ F. Atomic force microscopy applied to the study of dewetting patterns of thin films from polymer solutions. In: Anais do Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy - III LASPM, 2005, Ouro Preto - MG.
6. REZENDE CA, GONCALVES MC, SCHUCHARDT UF. Textile fibers prepared from Nylon-6/polyethylene blends. In: Anais do X International Macromolecular Colloquium, 2005, Gramado - RS.
7. REZENDE CA, SCHUCHARDT UF, GONCALVES MC. Caracterização de blendas de Nylon-6/ polietileno reciclado. In: Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, p. 1-15, Porto Alegre - RS.
8. REZENDE CA, DUE□ EAR. Studies of *in vitro* degradation of poly (lactide-co-glycolide) acid/ poly (lactic acid) plates. In: Livro de resumos do II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, p. 117, 2003, Rio de Janeiro - RJ.

Resumo

Neste trabalho, estudou-se um método original para auto-organizar nanopartículas de sílica e de ouro utilizando padrões formados no processo de transição de molhabilidade de filmes aquosos contendo poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). A transição de molhabilidade é um processo em que a superfície livre de um filme líquido fino inicialmente uniforme torna-se instável e se deforma levando à ruptura do mesmo e à formação de estruturas micro ou nanométricas sobre o substrato. Este estudo mostra que essas estruturas podem ser utilizadas para induzir a auto-organização de nanopartículas em padrões complexos.

Soluções poliméricas e dispersões contendo nanopartículas são depositadas sobre substratos sólidos e analisadas, após a secagem, por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia de força atômica (AFM). A técnica de refletância de nêutrons foi utilizada para obter informações quantitativas sobre a adsorção de nanopartículas na interface e avaliar os efeitos da interação entre as nanopartículas e superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

Dois fatores principais influenciam os padrões formados: a hidrofiliabilidade do substrato e as interações partícula-substrato. Os filmes depositados sobre superfícies hidrofílicas (mica) espalham-se espontaneamente e secam formando padrões e estruturas auto-organizadas que dependem da densidade de carga sobre o polímero e da temperatura. Em baixa temperatura e densidade de carga, forma-se um padrão de rede poligonal. O aumento na temperatura ou na densidade de carga favorece o surgimento de estruturas mais alongadas. Em substratos hidrofóbicos (silício nanocristalino e grafite), o líquido não se espalha completamente e os padrões de nanopartículas formados não refletem morfologias características formadas por transição de molhabilidade, como as que são observadas sobre a mica. Além disso, resultados obtidos por TEM e refletância de nêutrons indicam adesão das partículas aos substratos hidrofóbicos que é favorecida pela adsorção polímero-substrato.

Nanopartículas de ouro e de sílica foram organizadas com sucesso sobre mica, utilizando os padrões formados pela transição de molhabilidade das soluções de polímero carregado, formando estruturas bidimensionais complexas como redes poligonais, estruturas alongadas organizadas em trilhas, fios de partículas e gotas. Sob condições de secagem bem controlada, esses padrões reproduzíveis estendem-se por centenas de microns sobre o substrato. Esse método simples e efetivo não requer o uso de modificações químicas ou de superfícies pré-padronizadas e é bastante promissor para a fabricação de nano e micro dispositivos.

Abstract

In this work, we study an original method to promote self-assembly of gold and silica nanoparticles using patterns formed by dewetting of aqueous solutions of poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) and sodium dodecylsulfate (SDS). Dewetting is a process where the free surface of an initially stable thin liquid film becomes unstable and deforms to engender rupture and formation of micro or nanostructures on the substrate. We show in this study that these dewetting morphologies can be applied as template to induce complex pattern formation of nanoparticles on a solid substrate.

Dispersions containing the nanoparticles and polymer solutions are spread on a solid substrate. Microscopy techniques, transmission and scanning electron microscopy (TEM & SEM) and scanning probe microscopy (SPM), are used to characterize the morphologies of the dry samples. Neutron reflectivity is used to obtain quantitative information on nanoparticle adsorption at the interface, thus allowing an evaluation of the effects of nanoparticle-substrate interactions.

Two major factors are found to influence pattern formation: substrate hydrophilicity and particle-substrate interactions. On a hydrophilic substrate (mica), the aqueous films spread spontaneously and form dewetting and nanoparticle patterns that depend on polymer charge density and drying temperature. At reduced charge density and low temperature, a polygonal network is formed. At increased charge density and temperature, elongated structures are favored. On hydrophobic substrates (nanocrystalline silicon and graphite), the liquid does not spread completely and nanoparticle patterns do not reflect characteristic dewetting morphologies. In addition, TEM and neutron reflectivity results indicate particle-substrate adhesion on hydrophobic substrates that is mediated by the polymer-substrate adsorption.

Dewetting of thin films of charged polymer solutions on a hydrophilic solid substrate provides an alternative method to template nanoparticle organization. For gold and silica nanoparticles, complex bidimensional patterns, including polygonal network, aligned elongated chains and nanoparticle yarns, are obtained. Under well-controlled drying conditions, these reproducible patterns are formed over large areas covering hundreds of microns in size. This simple and effective method does not require chemical modifications or prepatterned surfaces and represent a promising method to nano and micro fabrication.

Lista de abreviaturas

A	Constante de Hamaker
A_{DPFM}	Amplitude aplicada ao cantilever pelo DPFM
A_i	Área interfacial
AFM	Microscopia de força atômica
b	Coeficiente de espalhamento coerente
BE	Elétrons retroespalhados
BEI	Imagem de elétrons retroespalhados
cac	Concentração crítica de agregação
CFL	Litografia por força capilar
CFM	Microscopia de força química
cmc	Concentração micelar crítica
cos	Co-seno
C_p	Concentração de polímero
Cs	Concentração de surfactante
CTEM	Microscópio eletrônico de transmissão convencional
d_p	Diâmetro de partículas
d_0	Distância de repulsão de Born
d_2	Diâmetro do feixe de elétrons
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DPFM	Módulo de força pulsada digital
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x
EELS	Espectroscopia por perda de energia de elétrons
EFM	Microscopia de força elétrica
EPDM	Etileno- <i>co</i> -propileno- <i>co</i> -dieneo
ESI	Imagem por espectroscopia de elétrons
f	Freqüência de vibração
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
$F_{\text{máx}}$	Força máxima

h	Espessura do filme
H	Espessura local do filme
I	Intensidade
i_f	Corrente eletrônica no feixe do MEV
k	Vetor de onda do nêutron
\square	Constante de mola
l	Comprimento de correlação do líquido
L	Distância
LCST	Temperatura mínima crítica de solubilidade
LFM	Microscopia de força lateral
m	Massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFM	Microscopia de força magnética
n	Índice de refração
N	Número de moléculas (ou átomos) por unidade de volume
Nb	Densidade de espalhamento coerente
P	Pressão
PDM	Microscopia de detecção de fase
PEO	Poli (óxido de etileno)
PFM	Microscopia de força pulsada
PNIPAM	Poli (N-isopropilacrilamida)
PVP	Poli (vinilpirrolidona)
q	Projeção do vetor de onda k sobre o eixo y
r	Distância intermolecular
R	Refletividade
S	Coefficiente de espalhamento
SANS	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo
S^{AP}	Componente apolar do coeficiente de espalhamento
S^P	Componente polar do coeficiente de espalhamento
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SE	Elétrons secundários

SEI	Imagem de elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SEPM	Microscopia de varredura de potencial eletrostático
SNOM	Microscopia ótica de campo próximo
SPM	Microscopia de sonda
STEM	Microscópio eletrônico de transmissão por varredura
SThM	Microscopia de varredura térmica
STM	Microscopia de tunelamento
t	Tempo
T	Temperatura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TOF	Tempo de vôo
WD	Distância de trabalho do MEV
z	Distância entre duas superfícies planas
z(t)	Posição do cantilever
α_2	Ângulo de convergência do feixe de elétrons do MEV
δG	Derivada da energia livre de Gibbs total do sistema
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
γ	Tensão superficial
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência aplicada ao cantilever pelo DPFM
θ	Ângulo (de contato ou de incidência do feixe de nêutrons)
σ_a	secção transversal de absorção
ω	Fase

Lista de unidades

Å	Angstrom
cm	Centímetro
°C	Grau Celsius
eV	Elétronvolt
g	Gramma
Hz	Hertz
keV	Quiloelétronvolt
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolt
mbar	Milibar
meV	Milieletronvolt
mL	Mililitro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
ppm	Partes por milhão
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
μs	Microsegundo
μN	Micro-Newton

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) de alguns solventes na forma protonada e deuterada.	81
Tabela 2. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) de alguns polímeros na forma protonada e deuterada.	81
Tabela 3. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) e de espessura de camadas adsorvidas na interface líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM dissolvida em D ₂ O.	137
Tabela 4. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb), de fração volumétrica de polímero, de espessura e de concentração superficial de polímero em camadas adsorvidas na interface líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM dissolvida em D ₂ O.	139
Tabela 5. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) e de espessura das camadas adsorvidas à interface líquido-ar de uma amostra contendo 0,3% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D ₂ O.	141
Tabela 6. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb), de espessura das camadas adsorvidas na superfície e de fração volumétrica de partículas de uma amostra contendo 4% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D ₂ O:H ₂ O.	148

Lista de Figuras

- Figura 1. Estruturas formadas por auto-organização: (a) ondas químicas em uma reação de Belousov-Zhabotinsky [11]; (b) colônias de bactérias [16]; (c) células de convecção formadas em um filme de silicone [17]. 3
- Figura 2. Esquema do mecanismo de duas etapas proposto para a formação de arranjos fechados de partículas por auto-organização: (1) formação do núcleo de partículas; (2) transporte convectivo de outras partículas que se agregam ao núcleo inicial. 5
- Figura 3. Representação esquemática da influência da relação entre o diâmetro da partícula (d_p) e a espessura do filme líquido (h) na eficiência do processo de auto-organização: (a) $d_p \gg h$, auto-organização precede a transição de molhabilidade e ocorre de forma independente levando à formação de arranjos fechados; (b) $d_p \sim h$, ambos os processos ocorrem simultaneamente e é possível controlar o auto-ordenamento utilizando os padrões formados por transição de molhabilidade; (c) $d_p < h$, a transição de molhabilidade precede a auto-organização e também é possível controlar os arranjos formados pelas nanopartículas. 6
- Figura 4. Imagens de AFM obtidas após a secagem de dispersões de partículas de diferentes tamanhos em soluções poliméricas contendo PNIPAM e SDS sobre substratos de mica: (a) Sílica de Stöber com $d_p = 80$ nm ($5 \times 5 \mu\text{m}$); (b) Sílica de Stöber com $d_p = 30$ nm ($5 \times 5 \mu\text{m}$); (c) Ouro coloidal com $d_p = 5$ nm ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}$) [22]. 8
- Figura 5. Representação esquemática do processo de transição de molhabilidade em que um filme ultrafino, inicialmente uniforme, deforma-se espontaneamente formando uma microestrutura espalhada sobre o substrato. 12
- Figura 6. Comportamento de uma gota depositada sobre um substrato sólido. Molhabilidade total é caracterizada por $\theta = 0$, molhabilidade parcial por $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ e desmolhabilidade (ou não-molhabilidade) por $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ 14
- Figura 7. Variação da energia livre (ΔG) em função da espessura do filme à medida que essa espessura varia nos casos de filmes (1) estáveis, (2) instáveis e (3) metaestáveis. Adaptada da referência 50. 21
- Figura 8. Diagrama de energia relacionando $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ com a espessura do filme, no caso de água e de um filme polimérico depositado sobre um substrato de mica. Adaptado da referência 24. 22
- Figura 9: Unidade de repetição da poli (N-isopropilacrilamida). 26
- Figura 10: Transição forma expandida-forma colapsada de cadeias da PNIPAM em função da temperatura. 27

Figura 11. Esquema da estrutura do tipo colar de contas (<i>necklace</i>) mostrando a interação entre o polímero e as micelas de surfactante e a disposição dos agregados micelares na cadeia polimérica.	29
Figura 12. Reações competitivas envolvidas na síntese de nanopartículas de sílica pelo método de Stöber.	32
Figura 13. Esquema mostrando formação de ligações Si-O-Si, que dão origem à rede de sílica que cresce formando as nanopartículas. Adaptado da referência 102.	34
Figura 14. Representação esquemática da disposição dos componentes básicos de um microscópio de força atômica.	38
Figura 15. Representação das cerâmicas piezoelétricas que compõem o scanner do microscópio de força atômica: (a) arranjadas em uma única peça ou (b) em forma de tripé. Extraída da referência 108.	38
Figura 16. Representação esquemática dos modos de varredura em AFM: (a) <i>contato</i> , em que a ponteira varre em contato com a amostra; (b) <i>não contato</i> , em que a ponteira não toca a amostra e varre oscilando em sua frequência natural de ressonância e (c) <i>contato intermitente</i> , em que a ponteira oscila e toca periodicamente a amostra.	40
Figura 17. Variação das forças interatômicas de van der Waals com a distância ponteira-amostra. Adaptada da referência 106.	41
Figura 18. Representação dos modos de varredura em microscopia de sonda: (a) à altura constante; (b) à força constante.	42
Figura 19. Voltagem de modulação senoidal aplicada pelo DPFM à ponteira (linha verde pontilhada) e sinal de força resultante sobre a ponteira considerando a modulação e a interação com a amostra (curva azul). A região entre as linhas laranja pontilhadas corresponde a 1 ciclo. Adaptada da referência 111.	45
Figura 20. Curva de força sobre a ponteira, resultante da modulação e da interação com a amostra mostrando em que regiões (janelas de observação) são obtidas cada tipo de imagem: dureza (região laranja); topografia (região verde); adesão (região azul) e linha base (região magenta).	46
Figura 21. Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura mostrando o canhão de elétrons, as lentes, a unidade de varredura, a câmara de amostra, a unidade de detecção e o sistema de controle e processamento das imagens (Ctrl). Adaptada da referência 120.	51
Figura 22. Esquema de um canhão de elétrons do tipo triodo mostrando o filamento de tungstênio, o cilindro de Wehnelt e o ânodo. Adaptado da referência 120.	52
Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura de um filamento de tungstênio. Extraída da referência 123.	53
Figura 24. Esquema de uma lente eletromagnética mostrando as bobinas de fios de cobre e a fenda. Adaptado da referência 120.	55

Figura 25. Ótica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com uma lente condensadora e uma objetiva: (a) pequena distância de trabalho e (b) grande distância de trabalho. Adaptado da referência 120.....	56
Figura 26. Representação esquemática de um detector de elétrons secundários do tipo Everhart-Thornley, mostrando o cintilador (S), o tubo de luz (TB) e a fotomultiplicadora (FM).....	58
Figura 27. Esquema mostrando os componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.	63
Figura 28. Esquema de um filtro de energia Castaing-Henry-Ottensmeyer ou espectrômetro de elétrons de alta resolução.	71
Figura 29. Representação esquemática da reflexão especular e da refração de um feixe de nêutrons.....	75
Figura 30. Variação da densidade de espalhamento coerente em função do número atômico.	77
Figura 31. Representação de curvas de refletividade: (a) Refletividade em função de λ e (b) Refletividade em função de k ou de q	78
Figura 32. Valores de comprimento de penetração de raios-x e de nêutrons em função do número atômico dos diferentes elementos da tabela periódica.	80
Figura 33. Exemplo mostrando como ocultar um determinado componente do sistema por deuteração seletiva. No caso, uma mistura de 91,9% de H_2O ($Nb_{H_2O} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) e 8,1% de D_2O ($Nb_{D_2O} = +6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) em fração volumétrica apresenta um $Nb=0$ ($=Nb_{ar}$), impossibilitando o feixe de nêutrons de distinguir entre o ar e o líquido.....	82
Figura 34. Outro exemplo de como ocultar um determinado componente do sistema por deuteração seletiva. Aqui, uma mistura de 62,1% de H_2O ($Nb_{H_2O} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) e 37,9% de D_2O ($Nb_{D_2O} = +6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) em fração volumétrica apresenta um Nb igual ao do wafer de silício ($Nb_{Si} = +2,07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), impossibilitando o feixe de nêutrons de distingui-los.....	83
Figura 35. Exemplo da utilização da técnica de variação de contraste para ocultar seletivamente determinados componentes em um sistema contendo solvente, polímero, surfactante e uma interface líquido-ar. A partir de misturas entre substâncias deuteras e protonadas, é possível tornar o Nb do solvente igual ao do ar, o do surfactante igual ao do solvente ou o Nb do polímero igual ao do solvente.	84
Figura 36. Esquema mostrando os componentes do refletômetro EROS do laboratório Léon Brillouin em Saclay.	85
Figura 37. Caixa de acrílico para preparação de amostras para microscopia com controle de temperatura e de umidade relativa do ar.	91
Figura 38. Microscópio de força atômica Discoverer TMX 2010 TopoMetrix: (a) todo o conjunto incluindo o microscópio, o módulo de força pulsada e os computadores; (b) destaque para o microscópio propriamente dito.	92

Figura 39. Microscópio de força atômica modelo WET- SPM Shimadzu. O microscópio fica dentro de uma câmara ambiental.....	92
Figura 40. Microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360 utilizado para obtenção das imagens apresentadas nesta tese.....	94
Figura 41. Microscópio eletrônico de transmissão.	95
Figura 42. Imagem externa do prédio do reator Orphée em Saclay.	97
Figura 43. Refletômetro EROS: (a) mostrando a guia de nêutrons até o porta-amostra; (b) mostrando o detector.	97
Figura 44. (a) Representação esquemática do porta-amostra de Teflon para estudos na interface líquido-ar; (b) porta-amostra aberto contendo a amostra e posicionado no refletômetro; (c) porta-amostra com tampa de alumínio para proteção contra agentes externos.	98
Figura 45. (a) Esquema mostrando o porta-amostra para estudos na interface sólido-líquido; (b) porta-amostra posicionado no refletômetro.	100
Figura 46. Imagens de AFM dos padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em um filme de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seco sobre mica a 20 °C: (a) filme com buracos dispersos; (b) padrão com rede poligonal, bordas rompidas e gotas.	102
Figura 47. Imagem de AFM de um padrão formado em filmes de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seco a 20 °C sobre mica, com perfis de linha A-B, C-D e E-F traçados em diferentes regiões mostrando o acúmulo de polímero em torno dos buracos.	103
Figura 48. Imagens de AFM dos padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em filmes de PNIPAM-SDS secos sobre mica a 20 °C: (a) média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) pseudo-iluminada a - 90°; (b) alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$).	104
Figura 49. Imagens de AFM de padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em um filme de PNIPAM-SDS com densidade média de carga ($C_s/C_p=1,0$) seco sobre mica a 20 °C.	105
Figura 50. Imagem de AFM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica de Stöber ($d_p=30$ nm), PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seca sobre mica a 20 °C.....	106
Figura 51. Mesma imagem da Figura 50 mostrando os perfis de linha A-B, C-D, E-F e G-H traçados em diferentes regiões da imagem.	107
Figura 52. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p = 0,5$) secas sobre mica a 20 °C: (a), (c) e (d) barra de escala de 10 μ m; (b) barra de escala de 5 μ m.....	108
Figura 53. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) e (b) barra de escala de 10 μ m; (c) barra de escala de 5 μ m; (d) barra de escala de 1 μ m	110

Figura 54. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) barra de escala de 50 μm ; (b) barra de escala de 10 μm ; (c) ampliação da região tracejada em verde que aparece em (a).	111
Figura 55. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) secas sobre mica a 40 °C: (a) barra de escala de 10 μm ; (b) borda do filme, barra de escala de 10 μm	112
Figura 56. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 40 °C: (a) barra de escala de 50 μm ; (b) borda do filme; as setas indicam a direção dos traços, barra de escala de 50 μm ; (c) ampliação da imagem mostrada em (b) na região contornada em verde.....	113
Figura 57. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS secas sobre mica a 40 °C: (a) com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$), barra de escala de 50 μm ; (b) com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$), barra de escala de 50 μm	114
Figura 58. Imagens de SEM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) seca sobre silício a 40 °C: (a) barra de escala de 500 μm ; (b) barra de escala de 10 μm e (c) barra de escala 1 μm	115
Figura 59. Etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre um wafer de silício em função do tempo.	117
Figura 60. Etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre um substrato de grafite altamente orientada em função do tempo.	118
Figura 61. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre grafite a 20 °C: (a) barra de escala de 10 μm ; (b) barra de escala de 5 μm	119
Figura 62. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de ouro ($d_p=5$ nm), PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) secas sobre mica a 20 °C; barra de escala de 1 μm	120
Figura 63. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de ouro ($d_p=15$ nm), PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) barra de escala de 50 μm ; (b) barra de escala de 10 μm e (c) barra de escala de 5 μm .121	
Figura 64. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a) a (c) corresponde a 100 nm.....	123
Figura 65. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica: (a) campo claro; (b) mapa de sódio obtido por ESI; (c) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (d) ampliação do mapa de sódio na região contornada em vermelho. Barra de escala em (a) e (b) corresponde a 100 nm. ...	125

Figura 66. Espectros de perda de energia obtidos pela técnica de EELS para os filmes de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica. A curva em preto mostra a região espectral onde aparecem os picos de silício e a curva em vermelho mostra a região espectral onde deveriam aparecer os picos referentes ao enxofre.	126
Figura 67. Espectros de perda de energia obtidos pela técnica de EELS para os filmes de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro na região espectral em que aparece a borda de absorção: (a) do carbono; (b) do enxofre e (c) do sódio.....	127
Figura 68. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) mapa de enxofre obtido por ESI; (e) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (f) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho; (g) ampliação do mapa de enxofre na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a) a (d) corresponde a 100 nm.	129
Figura 69. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) mapa de enxofre obtido por ESI; (e) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (f) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho; (g) ampliação do mapa de enxofre na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a)-(d) corresponde a 100 nm.	131
Figura 70. Imagens de TEM para um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) mapa de sódio; (c) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (d) ampliação do mapa de sódio na região contornada em vermelho. Barra de escala em (a) e (b) corresponde a 100 nm.....	132
Figura 71. Esquema mostrando a localização dos elementos em amostras contendo PNIPAM, SDS e nanopartículas de sílica (à esquerda) ou de ouro (à direita) construído a partir dos resultados de TEM-ESI.	133
Figura 72. Esquema mostrando o feixe de nêutrons que incide na interface líquido-ar de um sistema contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM, SDS e D ₂ O. O feixe de nêutrons reconhecerá as nanopartículas, o polímero, o solvente e o ar.....	134
Figura 73. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar do solvente (D ₂ O) puro: (a) a curva pontilhada em vermelho é a curva de refletividade experimental e em (b) a linha contínua em preto é a curva de Fresnel correspondente a essa amostra.....	135
Figura 74. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D ₂ O com concentração de 10 ⁻³ g/ml: (a) a linha pontilhada em azul é a curva de refletividade experimental e em (b) a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.....	136
Figura 75. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D ₂ O com concentração de 10 ⁻³ g/ml. A linha pontilhada em azul é a curva de refletividade experimental, a linha contínua em azul é a curva teórica ajustada a partir de um modelo de 3 camadas e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.	137

Figura 76. Perfil da densidade de espalhamento coerente na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D ₂ O em função da distância da superfície.	138
Figura 77. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D ₂ O: (a) 0,1 % de nanopartículas de sílica e (b) 1% de nanopartículas de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos de duas camadas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.	140
Figura 78. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D ₂ O: (a) 2 % de nanopartículas de sílica e (b) 2% de nanopartículas de sílica com SDS. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos de duas camadas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.	140
Figura 79. (a) Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma dispersão de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D ₂ O com concentração de sílica de 0,3% em massa. A linha pontilhada em rosa é a curva de refletividade experimental, a linha contínua em rosa é a curva teórica ajustada a partir de um modelo de duas camadas e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel; (b) tabela mostrando os valores de Nb e de espessura das camadas adsorvidas segundo o modelo ajustado aos pontos experimentais.	141
Figura 80. Perfil da densidade de espalhamento coerente de uma dispersão contendo 0,3% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D ₂ O em função da distância da superfície.	142
Figura 81. Esquema mostrando a variação de contraste no sistema substituindo-se o solvente D ₂ O ($Nb_{D_2O} = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) por uma mistura de D ₂ O:H ₂ O na proporção 20:80 ($Nb_{D_2O:H_2O} = 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) para ocultar o polímero ($Nb_{PNIPAM} = 0,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).	143
Figura 82. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D ₂ O:H ₂ O: (a) curva do solvente e curvas com partículas na proporção 2% e 4% e (b) curva do solvente, curva com 4% de partículas, com 4% de partículas e SDS e com 6% de partículas e SDS. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental e as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas.	145
Figura 83. Concentração superficial de partículas (em mg/m ²) na superfície líquido-ar em função da porcentagem em massa de partículas em solução. Os pontos pretos representam amostras sem surfactante e os pontos vermelhos representam amostras contendo surfactante.	146
Figura 84. Perfil da densidade de espalhamento coerente de uma dispersão contendo 4% de partículas em solução de PNIPAM em D ₂ O:H ₂ O em função da distância da superfície. A camada apresenta uma depleção em partículas entre 170 e 360 Å.	147
Figura 85. Esquema mostrando o feixe de nêutrons que incide na interface sólido-líquido de um sistema contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM, SDS e D ₂ O como solvente. ...	149

Figura 86 . Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido: (a) do solvente (D_2O) puro, em que a linha vermelha pontilhada é curva experimental e a linha preta contínua, a curva de Fresnel e (b) de uma solução de PNIPAM em D_2O com concentração de polímero de 10^{-3} g/ml, em que a linha pontilhada azul é a curva de refletividade experimental, a linha contínua azul é a curva calculada a partir de um modelo sem camadas adsorvidas na interface e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.	150
Figura 87. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D_2O : (a) 2 % de sílica e (b) 6% de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas na interface e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.....	151
Figura 88. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido: (a) de uma solução de PNIPAM e SDS ($C_p=C_s=10^{-3}$ g/ml) em D_2O ; (b) de uma dispersão de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM, SDS e D_2O com 6 % de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas calculadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.	152
Figura 89. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido de uma dispersão de nanopartículas de sílica de Stöber em PNIPAM e D_2O com 0,3 % de sílica: (a) sem SDS; (b) com SDS ($C_p=C_s=10^{-3}$ g/ml). As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.	153
Figura 90. Imagens obtidas por DPFM para soluções contendo PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) topografia; (b) dureza e (c) adesão.	154
Figura 91. Curvas de força em função do tempo obtidas por DPFM sobre dois pontos da imagem mostrada na Figura 90. A curva vermelha foi extraída de um domínio polimérico e a curva preta de uma região sobre a mica. A região pontilhada em verde mostra as diferenças no pico de adesão entre as duas curvas.	155
Figura 92. Curva de força x posição do cantilever obtida por DPFM sobre a superfície da mica. A reta vermelha mostra a linearidade da relação força x distância sobre uma superfície dura como a da mica.....	157
Figura 93. Curva de força x posição do cantilever obtida por DPFM sobre a superfície do polímero.	158
Figura 94. Curvas de força x profundidade de indentação sobre a mica (curva preta) e sobre a PNIPAM (curva em vermelho). A área sob a curva vermelha para valores de $F>0$ representa a energia perdida por histerese.	159

Figura 95. Esquema do crescimento de um buraco no filme líquido depositado sobre um substrato sólido. Adaptado da referência 51.....	163
Figura 96. Esquema mostrando as etapas do processo de transição de molhabilidade em filmes com baixa densidade de carga secos sobre mica em baixa temperatura (20 °C): formação e crescimento de buracos, levando à formação de uma rede poligonal com bordas que se rompem formando gotas.....	166
Figura 97. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão de traços: (1) frente de secagem; (2) formação de dedos na borda à medida que a frente de secagem recua; (3) traços deixados por efeito da ruptura dos dedos. A frente de secagem recua da direita para a esquerda formando dedos sobre o substrato. Esses dedos rompem-se por efeito da instabilidade de Rayleigh formando um padrão de traços.....	168
Figura 98. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão do tipo "espinha de peixe", em que duas frentes de secagem recuando em sentidos opostos se encontram. Os dedos formados na frente de secagem dão origem a estruturas alongadas que depois se rompem formando os traços.....	169
Figura 99. Mecanismo de secagem de uma gota de dispersão aquosa depositada sobre silício.....	173
Figura 100. Imagens de SEM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) depositada sobre mica e seca a 40°C. Barra de escala de 1 μm	175
Figura 101. Esquema do modelo de adsorção previsto para a PNIPAM e o SDS na superfície das partículas. O polímero adsorve nas partículas e forma um filme que recobre também o substrato, os íons Na^+ encontram-se neste filme e principalmente concentrados no interior das partículas e o surfactante está fortemente acumulado na superfície das partículas de ouro.	180
Figura 102. Perfil de adsorção da PNIPAM dissolvida em D_2O na superfície líquido-ar em função da distância da superfície.....	181
Figura 103. Representação esquemática das camadas adsorvidas na superfície líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM e nanopartículas de sílica Ludox LS.	182
Figura 104. Representação esquemática das camadas adsorvidas na superfície líquido-ar de amostras contendo PNIPAM e nanopartículas de sílica em D_2O construída a partir de um modelo de três camadas, mostrando a camada de depleção.	184
Figura 105. (a) Esquema representando as camadas adsorvidas na interface líquido-ar em um sistema contendo PNIPAM, partículas de sílica e SDS; (b) exemplo de morfologia formada por filmes contendo os mesmos componentes depositados sobre a superfície hidrofóbica da grafite. A solução polimérica aquosa não molha bem os substratos hidrofóbicos e seca lentamente, favorecendo a tendência dos componentes em adsorverem na superfície.....	186
Figura 106. (a) Esquema representando um sistema formado por PNIPAM, partículas de sílica de Stöber e SDS e uma interface hidrofílica líquido-sólido em que os componentes não tendem a adsorver na superfície; (b) exemplo de morfologia bem organizada formada	

por filmes contendo os mesmos componentes sobre a superfície hidrofílica da mica. O bom espalhamento do filme sobre a mica, aliado à não-adsorção dos componentes do sistema sobre a mesma, favorecem a formação de filmes bastante finos que formam padrões bem organizados.187

Figura 107. Esquema mostrando as etapas do processo de transição de molhabilidade em filmes com baixa densidade de carga secos sobre mica em baixa temperatura (20 °C): formação e crescimento de buracos, levando à formação de uma rede poligonal com bordas que se rompem formando gotas.....193

Figura 108. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão do tipo "espinha de peixe", em que duas frentes de secagem recuando em sentidos opostos se encontram. Os dedos formados na frente de secagem dão origem a estruturas alongadas que depois se rompem formando os traços.....194

Índice

Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1. Divisão desta tese	1
1.2. Auto-organização	2
1.2.1. Considerações sobre a influência do tamanho das partículas no controle da auto-organização	5
1.2.2. Estratégias para promover auto-organização	8
1.3. Transição de molhabilidade em filmes líquidos	10
1.3.1. Considerações gerais sobre a estabilidade de filmes líquidos	10
1.3.2. A Equação de Young: ângulo de contato	13
1.3.3. Repulsão estérica e forças de van der Waals	15
1.3.4. Estabilidade de filmes líquidos finos	17
1.3.5. Evolução do processo de ruptura	23
1.4. Poli (N-isopropilacrilamida)	26
1.4.1. Interação com surfactantes	27
1.4.2. Adsorção na interface água-ar	29
1.5. Partículas de sílica de Stöber	31
Capítulo 2	35
Introdução às técnicas de análise e procedimento experimental	35
2.1. Introdução às técnicas de análise	35
2.1.1. Introdução à microscopia de força atômica	35
2.1.2. Introdução ao modo de força pulsada	43
2.1.3. Introdução à microscopia eletrônica de varredura	48
2.1.4. Introdução à microscopia eletrônica de transmissão	62
2.1.5. Introdução à refletância de nêutrons	74
2.2. Procedimento Experimental	88
2.2.1. Técnicas microscópicas: AFM , SEM e TEM	88
2.2.2. Refletância de nêutrons	95
Capítulo 3	101
Resultados	101
3.1. Microscopia de força atômica no modo de não-contato	101
3.1.1. Confinamento das partículas dentro do filme	105
3.2. Microscopia eletrônica de varredura	107
3.2.1. Auto-organização de nanopartículas de sílica de Stöber	108
3.2.2. Auto-organização de nanopartículas de ouro	119
3.3. Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia por perda de energia de elétrons	122

3.3.1. Dispersões com nanopartículas de sílica _____	122
3.3.2. Dispersões com nanopartículas de ouro _____	126
3.4. Refletância de nêutrons _____	134
3.4.1. Interface líquido-ar: superfícies hidrofóbicas _____	134
3.4.2. Interface sólido-líquido: superfícies hidrofílicas _____	148
3.5. Microscopia de força atômica: módulo DPFM _____	153
Capítulo 4 _____	161
Discussão _____	161
4.1. Evolução do processo de ruptura nos filmes contendo PNIPAM e SDS _____	161
4.2. Confinamento de partículas dentro do filme _____	165
4.3. Auto-organização e caracterização das morfologias formadas após a adição de partículas. _____	166
4.3.1. Dispersões contendo nanopartículas de sílica depositadas sobre mica ____	166
4.3.2. Dispersões contendo nanopartículas de sílica depositadas sobre silício e grafite. _____	172
4.3.3. Auto-organização de nanopartículas de ouro _____	176
4.4. Distribuição elementar de componentes do sistema _____	177
4.5. Refletância de nêutrons _____	180
4.5.1. Interface líquido-ar: superfícies hidrofóbicas _____	180
4.5.2. Interface sólido-líquido: superfícies hidrofílicas _____	185
4.5.3. Comparação com os resultados de MEV _____	185
4.6. Curvas força x distância e imagens de adesão e dureza _____	187
Capítulo 5 _____	191
Conclusões _____	191
Anexo 1 _____	199
Tratamento dos dados de refletância de nêutrons _____	199
Anexo 2 _____	203
Medidas de ângulo de contato _____	203
Referências Bibliográficas _____	207

Capítulo 1

Introdução

A auto-organização de nanopartículas é um processo importante para a produção de estruturas nanométricas que podem ser usadas em dispositivos eletrônicos [1,2] e magnéticos [3], aplicadas em biotecnologia [4,5], na fabricação de cristais fotônicos [6] e de filmes com propriedades antiestáticas [7], entre outras aplicações [8,9].

Muitas estratégias interessantes têm sido empregadas para direcionar a auto-organização de nanopartículas, como veremos mais adiante. A maioria delas, porém, está baseada em procedimentos bastante delicados e trabalhosos. Neste trabalho, propõe-se um novo método, prático e eficiente, para direcionar a formação de estruturas auto-organizadas utilizando-se os padrões formados durante o processo de transição de molhabilidade de filmes finos aquosos contendo polímero e surfactante.

1.1. Divisão desta tese

Este manuscrito está dividido em cinco capítulos sendo que o primeiro é um capítulo introdutório onde são abordados dois tópicos essenciais ao trabalho: auto-organização e transição de molhabilidade. Este capítulo também contém uma seção dedicada à poli (N-isopropilacrilamida), detalhando suas propriedades, sua interação com surfactantes (principalmente o SDS) e sua adsorção na interface água-ar. Outra seção discute a influência do tamanho de partículas no processo de auto-organização e resume as contribuições científicas de estudos antecedentes realizados em nosso grupo de pesquisa.

Por fim, há uma pequena seção tratando da sílica sintetizada pelo método de Stöber, que foi um dos tipos de nanopartículas cuja auto-organização foi estudada neste trabalho.

O capítulo 2 é composto de duas partes. Na primeira delas, é feita uma introdução às técnicas de análise empregadas neste trabalho, cujo objetivo é apresentar essas técnicas ao leitor de forma introdutória para facilitar a interpretação dos resultados obtidos. A segunda parte do capítulo descreve o procedimento experimental utilizado para obtenção das diversas amostras e para sua caracterização.

No capítulo 3, são apresentados os resultados obtidos nesta tese, divididos em seções conforme as técnicas de caracterização empregadas. O capítulo 4 é dedicado à discussão dos resultados apresentados no capítulo 3 e, por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

1.2. Auto-organização

Pode-se dizer que ocorre auto-organização em um sistema quando ele adquire uma estrutura espacial ou temporal sem interferência externa direta, ou seja, sem manipulação [10]. A auto-organização, também chamada de auto-ordenamento, pode ocorrer em sistemas em equilíbrio ou sistemas fora do equilíbrio. Como exemplos de estruturas formadas por auto-ordenamento, podem ser citados cristais líquidos [11,12], cristais coloidais [13], padrões de reações oscilantes (Figura 1(a)) [11,14], estruturas formadas por cardumes de peixes [15] e colônias de bactérias [16] (Figura 1(b)) e células de convecção de Rayleigh-Bénard (Figura 1(c)) [17].

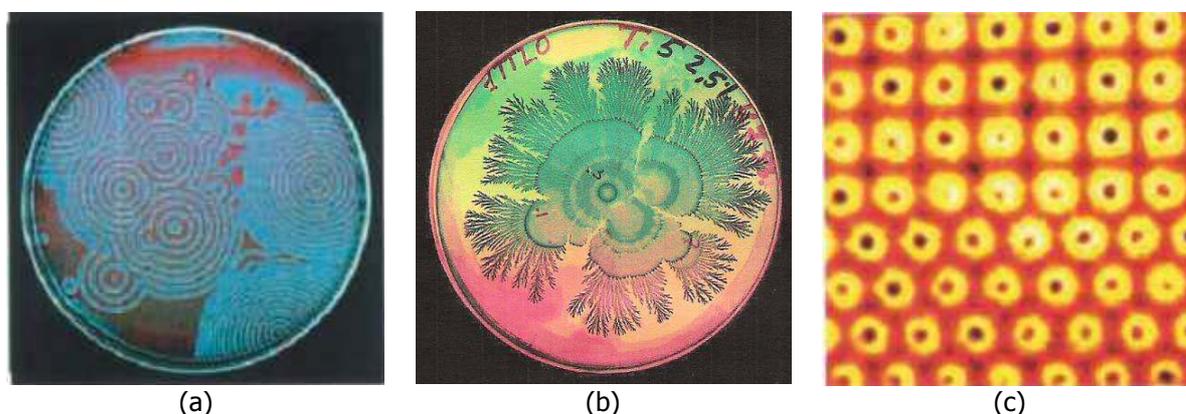


Figura 1. Estruturas formadas por auto-organização: (a) ondas químicas em uma reação de Belousov-Zhabotinsky [11]; (b) colônias de bactérias [16]; (c) células de convecção formadas em um filme de silicone [17].

Dentre as aplicações para as estruturas fabricadas por auto-organização de nanopartículas, provavelmente seja a produção de dispositivos eletrônicos a que mais tem atraído o interesse dos pesquisadores. Isso porque, com a demanda de tecnologias capazes de processar dados a velocidades cada vez mais rápidas, a miniaturização dos sistemas integrados é uma necessidade eminente e a principal técnica empregada atualmente para a produção destes circuitos é a fotolitografia, que apresenta uma limitação intrínseca: o limite de difração da luz [18,19].

Dessa forma, novas técnicas baseadas em uma abordagem *bottom-up* (do inglês, de baixo para cima)ⁱ como a auto-organização, a síntese química e a nanomanipulação têm sido vistas como importantes métodos para produção de estruturas nanométricas e, portanto, como processos-chave para o desenvolvimento nanotecnológico. A mais promissora destas três estratégias é, sem dúvida, a auto-organização, que conta com uma importante característica do sistema que é a capacidade de se “auto-ordenar” como o próprio nome diz. Como o número de moléculas (ou de átomos) em um sistema qualquer é sempre muito grande, é difícil imaginar a formação de estruturas de tamanho adequado (em uma escala de tempo razoável) por meio de processos que envolvam o movimento de uma molécula, um átomo ou pequenas unidades de cada vez, como acontece no caso da

ⁱ Essas tecnologias surgem como alternativa aos métodos *top-down* (do inglês, de cima para baixo) como a fotolitografia, por exemplo.

nanomanipulação. Assim, sistemas capazes de se ordenar espontaneamente sob determinadas condições são muito interessantes do ponto de vista da formação de estruturas com dimensões nanométricas.

Nos últimos anos, o interesse no auto-ordenamento de nanopartículas está voltado para obtenção de estruturas abertas e complexas em duas dimensões ou de nanofios em uma dimensão, que podem ter aplicações promissoras na produção de dispositivos eletrônicos em escala micro e nanométrica. Neste sentido, as pesquisas estão direcionadas à solução de dois problemas principais: (1) a obtenção de circuitos com capacidade de operação e (2) a construção de elementos que possibilitem conexão elétrica entre as estruturas do circuito e entre estes e elementos de circuitos macroscópicos [20,21].

No entanto, para que estruturas abertas e complexas sejam obtidas, é necessário exercer algum tipo de controle sobre o processo de auto-organização ou utilizar algum tipo de padrão para direcioná-lo, porque processos não controlados, normalmente, resultam na formação de arranjos fechados em duas ou três dimensões por simples agrupamento das partículas [22].

Quando uma dispersão aquosa de partículas, na ausência de polímero, é depositada sobre um substrato sólido e seca por evaporação, regiões de agregados bidimensionais são formadas. O mecanismo proposto para explicar a formação destes arranjos fechados ocorre em duas etapas: (1) formação de núcleos de partículas ordenadas; (2) transporte convectivo de outras partículas para esses núcleos [23].

A formação do núcleo ocorre quando o nível do filme líquido atinge uma espessura um pouco menor que o diâmetro das partículas deixando-as parcialmente imersas no filme. O nível do líquido na região entre as partículas será maior do que na região externa e a inclinação da linha de contato entre as três fases fará com que duas partículas não muito afastadas se aproximem por atração capilar, levando à formação de um núcleo. Esse processo está esquematizado na Figura 2. Assim que o núcleo é formado, a evaporação do líquido dentro dele faz aumentar a sucção capilar, provocando o transporte convectivo de outras partículas que se agregam a ele.

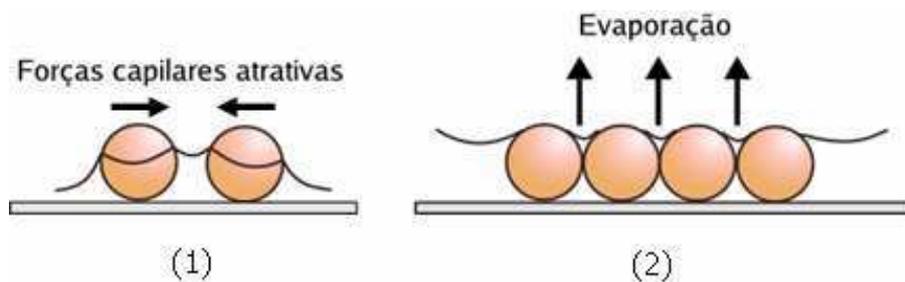


Figura 2. Esquema do mecanismo de duas etapas proposto para a formação de arranjos fechados de partículas por auto-organização: (1) formação do núcleo de partículas; (2) transporte convectivo de outras partículas que se agregam ao núcleo inicial.

1.2.1. Considerações sobre a influência do tamanho das partículas no controle da auto-organização.

Para formar estruturas abertas a partir de uma dispersão que seca, é preciso controlar a formação do núcleo, que é a primeira etapa do processo de auto-organização. A estratégia utilizada neste trabalho consiste em confinar as nanopartículas dentro de padrões formados durante a secagem de uma solução de polímero carregado com surfactante depositada sobre uma superfície sólida.

Considerando o mecanismo de formação do núcleo, que depende do nível de líquido que recobre as partículas, um parâmetro importante a ser considerado é o diâmetro das mesmas. Esse diâmetro deve ser da ordem de grandeza da espessura do filme no momento em que o processo de transição de molhabilidade se inicia, sendo tolerável que ele seja um pouco maior, porque, durante o processo de ruptura, o polímero se acumula nas regiões contínuas, levando ao espessamento do filme e, além disso, a formação do núcleo ocorre quando o nível de líquido é um pouco menor que o diâmetro das partículas.

Assim, se o diâmetro das partículas (d_p) for muito maior do que a espessura do filme (h) quando ele começa a se romper, a auto-organização precederá o processo de transição de molhabilidade e as partículas formarão arranjos bidimensionais fechados independentemente dos padrões formados pelo filme, conforme esquematizado na Figura

3 (a). Se o diâmetro da partícula for aproximadamente igual à altura do filme ($d_p \sim h$), a transição de molhabilidade e a auto-organização ocorrerão simultaneamente e será possível controlar o processo de nucleação (Figura 3 (b)). Por fim, se as partículas forem menores que a espessura do filme líquido ($d_p < h$), a transição de molhabilidade terá início antes da auto-organização e também será possível controlar os arranjos de nanopartículas formados (Figura 3 (c)).

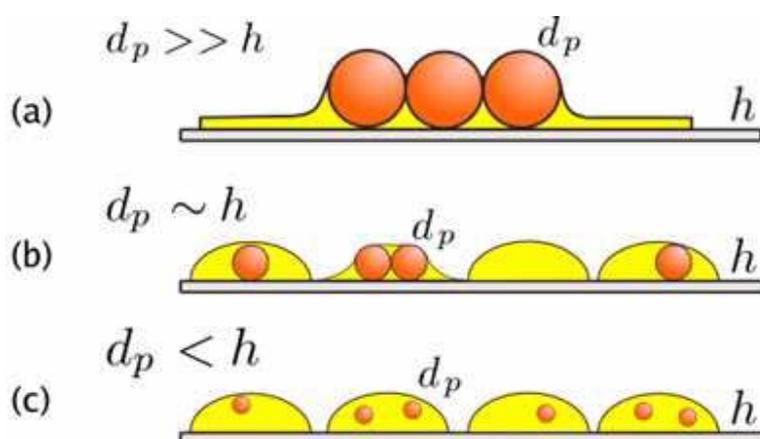


Figura 3. Representação esquemática da influência da relação entre o diâmetro da partícula (d_p) e a espessura do filme líquido (h) na eficiência do processo de auto-organização: (a) $d_p \gg h$, auto-organização precede a transição de molhabilidade e ocorre de forma independente levando à formação de arranjos fechados; (b) $d_p \sim h$, ambos os processos ocorrem simultaneamente e é possível controlar o auto-ordenamento utilizando os padrões formados por transição de molhabilidade; (c) $d_p < h$, a transição de molhabilidade precede a auto-organização e também é possível controlar os arranjos formados pelas nanopartículas.

1.2.1.1. Antecedentes no grupo de pesquisa

O estudo de padrões formados por transição de molhabilidade de filmes finos de poli (N-isopropilacrilamida) sobre substratos sólidos teve início em nosso grupo de pesquisa em 2001 com a Dra. Lay-Theng Lee, que aí trabalhou como pesquisadora visitante até junho de 2004.

Esse trabalho mostrou que filmes finos de PNIPAM formam padrões complexos sobre a superfície hidrofílica da mica em consequência do processo de transição de molhabilidade e que os padrões formados incluem buracos, redes poligonais, estruturas bicontínuas, estruturas alongadas e resistentes à fragmentação, entre outras morfologias. O tipo de padrão formado foi controlado variando-se a densidade de carga, a concentração de polímero e a temperatura de secagem [24].

Este estudo prévio mostrou também que esses padrões poderiam ser usados para organizar nanopartículas de sílica e de ouro [22] a partir de um método simples e efetivo quando comparado aos diferentes métodos apresentados na literatura para promover auto-organização de nanopartículas. Os resultados obtidos neste estudo anterior mostram de forma bem clara a importância do tamanho da partícula para o confinamento das mesmas dentro do filme e para o bom controle do processo de auto-organização.

Na Figura 4, estão mostradas algumas imagens extraídas da referência 22 obtidas por microscopia de força atômica após a secagem de dispersões de partículas de diferentes tamanhos em soluções poliméricas contendo PNIPAM ($C_p=10^{-4}$ g/mL) e SDS ($C_s= 2 \times 10^{-4}$ g/mL) secas sobre substratos de mica.

A Figura 4(a) mostra o comportamento de uma dispersão seca sobre mica com partículas cujo diâmetro é de 80 nm, ou seja, muito maior do que a espessura do filme quando a formação dos padrões tem início (cerca de 20 nm). Observa-se a formação de um arranjo fechado de nanopartículas que se organiza de forma independente em relação ao filme, ou seja, a transição de molhabilidade não exerce nenhum controle sobre a organização das partículas.

Na Figura 4(b), partículas de sílica de Stöber com 30 nm de diâmetro são utilizadas ($d_p \sim h$) e é possível notar que, nestas condições, as partículas estão associadas ao polímero e a sua disposição sofre a influência dos padrões formados por transição de molhabilidade. Com partículas ainda menores, como as de ouro coloidal com 5 nm de diâmetro mostradas na Figura 4(c), a transição de molhabilidade também direciona o ordenamento das nanopartículas organizando-as na forma de um fio.

Baseando-se nestes resultados prévios, escolheu-se trabalhar neste projeto com partículas de sílica de Stöber com diâmetro de 30 nm e partículas de ouro coloidal com

diâmetros médios de 5 e 15 nm.

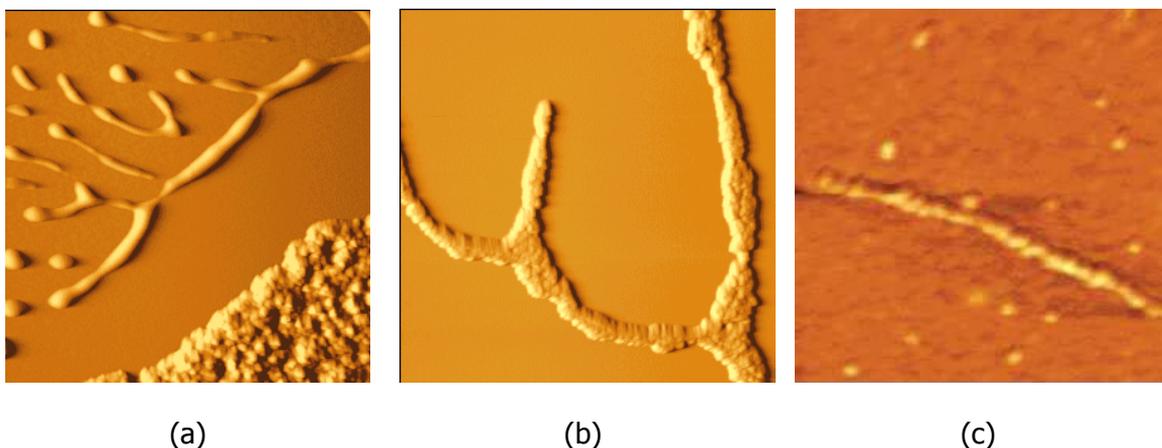


Figura 4. Imagens de AFM obtidas após a secagem de dispersões de partículas de diferentes tamanhos em soluções poliméricas contendo PNIPAM e SDS sobre substratos de mica: (a) Sílica de Stöber com $d_p = 80$ nm ($5 \times 5 \mu\text{m}$); (b) Sílica de Stöber com $d_p = 30$ nm ($5 \times 5 \mu\text{m}$); (c) Ouro coloidal com $d_p = 5$ nm ($1,2 \times 1,2 \mu\text{m}$) [22].

1.2.2. Estratégias para promover auto-organização

Diferentes estratégias têm sido utilizadas para direcionar a auto-organização de nanopartículas. Entre elas, podemos citar o uso de substratos quimicamente [3,25], ionicamente [26] ou eletricamente moldados [27] e a utilização de microfases de copolímeros [19,28-33]. Nanotubos de carbono [18,34], polímeros [35,36], moléculas de DNA [20, 37-38] e outras biomoléculas como proteínas [21,39], túbulos de fosfolipídios [40], bactérias [41] e a estrutura cilíndrica do vírus do mosaico do tabaco [42] também foram utilizadas como padrões sobre os quais nanopartículas foram depositadas.

Outras técnicas como a formação de nanofios na interface água-ar com a utilização de polímeros e da técnica de Langmuir [43,44] e a aplicação de campo elétrico externo [36,45,46], incluindo dielectroforese de partículas metálicas em solução [1] também foram utilizadas.

Aizenberg *et al.* [26] imprimiram sítios negativos $[\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COO}]^-$ sobre um

substrato de ouro utilizando um carimbo com regiões circulares em alto relevo e recobriram o restante da superfície com sítios positivos $[\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)]^+$. A superfície assim padronizada com sítios catiônicos e aniônicos foi utilizada para controlar a auto-organização de partículas coloidais positivamente carregadas, que se depositaram preferencialmente sobre os sítios negativos.

Como exemplo de trabalhos utilizando nanotubos de carbono para ancorar nanopartículas de ouro, pode-se citar o trabalho de Jiang *et al.* [34], que funcionalizaram a superfície de nanotubos de carbono com um polieletrólito catiônico e depois depositaram partículas de ouro negativamente carregadas sobre esses nanotubos. Outro trabalho que merece destaque é de Fitzmaurice e colaboradores [18] que depositaram nanocristais de ouro sobre nanotubos de carbono e depois fundiram esses cristais a uma temperatura de cerca de 300 °C levando à formação de uma camada contínua de ouro sobre os nanotubos e à produção de nanofios com diâmetro nanométrico e comprimento de cerca de 10 µm.

Zehner e colaboradores [19] organizaram nanopartículas de ouro e de paládio depositando-as sobre as microfases distintas de filmes ultrafinos do copolímero em bloco poli (estireno-*b*-metacrilato de metila). As partículas coloidais de ouro ou paládio funcionalizadas depositam-se preferencialmente sobre a microfase de poliestireno formando estruturas com cerca 20 nm de largura.

A molécula de DNA é a mais intensamente estudada com a finalidade de direcionar o alinhamento de nanopartículas, graças às suas boas propriedades de reconhecimento molecular, embora esta molécula não ofereça boas propriedades para metalização em escala industrial [20,37,47]. Por exemplo, Nakao e colaboradores formaram nanofios de ouro por deposição e organização de nanopartículas sobre a superfície de moléculas de DNA [37].

Como exemplos da utilização de outras biomoléculas como padrões para orientar a deposição de nanopartículas, pode-se citar o trabalho de Dujardin *et al.* [42] que utilizaram o vírus do mosaico do tabaco como suporte para organizar nanopartículas de ouro, prata e platina, com diâmetro menor que 10 nm. As partículas foram depositadas tanto na superfície do vírus, que tem formato de bastão, quanto em sua cavidade interna.

Hermanson e colaboradores [1] obtiveram microfios de ouro por dieletroforese de

uma suspensão de nanopartículas metálicas em água. Pela aplicação de uma tensão alternada a dois eletrodos planares, foram formados microfios que podem crescer até 5 mm e apresentam boa condutividade. A direção de crescimento pode ser controlada pela introdução de um objeto condutor no espaço entre os eletrodos, direcionando os microfios na direção deste objeto. Além disso, a intensidade do campo elétrico, a frequência da tensão, o tamanho e a concentração das partículas influenciam o crescimento do fio.

Como um último exemplo de estratégia para auto-ordenar nanopartículas, podemos citar o trabalho de Reuter *et al.* [43], que utilizam a técnica de Langmuir-Blodgett (para produção de filmes em superfícies líquidas) com o objetivo de obter clusters de ouro ($\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$) em presença de poli (vinil pirrolidona) na interface água-ar. Sob baixas pressões de superfície são obtidos fios independentes e sob altas pressões são formadas redes bidimensionais de ouro conectadas por ilhas de clusters. Os fios de partículas formados têm cerca de 30 nm de largura, 1 μm de comprimento e 2,5 nm de espessura e podem ser transferidos da superfície da água para substratos sólidos.

Pelos variados exemplos citados acima, fica claro o grande interesse na obtenção de métodos práticos e eficientes para promover a auto-organização de nanopartículas. Neste trabalho, propõe-se um novo método com esse objetivo: a utilização de padrões formados durante o processo de transição de molhabilidade de filmes finos aquosos de poli (N-isopropilacrilamida) associada a dodecil sulfato de sódio.

1.3. Transição de molhabilidade em filmes líquidos

1.3.1. Considerações gerais sobre a estabilidade de filmes líquidos

A transição de molhabilidade é um processo que está intimamente relacionado à estabilidade de filmes líquidos finos. Vamos considerar um filme líquido, estendido sobre um substrato sólido e circundado por um meio também fluido, por exemplo, o ar. Dependendo das interações internas do filme e das interações com o meio ao seu redor (no caso, o substrato sólido e o ar), o filme pode ser estável, instável ou metaestável [48-50].

Um filme estável é contínuo, recobre o substrato de forma homogênea e não se rompe, porque a resultante das forças internas do filme, mais as forças de interação deste com o substrato e com o ar é favorável ao espalhamento do líquido sobre o sólido. Por outro lado, no caso de um filme instável ou metaestável, o equilíbrio de forças de interação que ocorre não favorece o espalhamento e, neste caso, o filme pode romper-se. A ruptura tem início a partir da formação de um buraco no filme devido a dois mecanismos principais: (1) a nucleação de um ponto seco (do inglês *dry spot*) ou (2) a transição de molhabilidade espinodal [50,51].

A nucleação pode ocorrer por efeito de flutuações térmicas ou devido à presença de heterogeneidades no substrato, como sujeira, micro-bolhas de ar ou ainda variações topográficas ou no ambiente químico local, levando à formação de pontos de nucleação distribuídos pelo filme. Desde que o filme seja instável (a definição de estabilidade será discutida mais adiante), ele poderá se romper por mecanismos de nucleação, qualquer que seja a sua espessura [50,51].

Por outro lado, a transição de molhabilidade espinodal só ocorre quando a espessura do filme atinge um valor mínimo crítico e é atribuída a pequenas deformações que ocorrem espontaneamente na superfície livre do mesmo, como flutuações, que são amplificadas levando à ruptura do filme [50-52].

O valor mínimo crítico de espessura de filme para que a transição de molhabilidade possa ocorrer é sempre menor que 100 nm, dessa forma, filmes que sejam instáveis e que tenham espessuras menores do que esse valor poderão se romper durante este processo. Neste caso, a superfície livre do filme fino inicialmente uniforme, torna-se instável, deforma-se espontaneamente e se rompe levando à formação de uma microestrutura espalhada sobre o substrato [53,54], como está esquematizado na Figura 5.

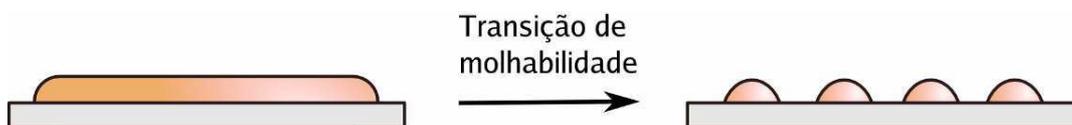


Figura 5. Representação esquemática do processo de transição de molhabilidade em que um filme ultrafino, inicialmente uniforme, deforma-se espontaneamente formando uma microestrutura espalhada sobre o substrato.

O estudo da estabilidade de filmes finos líquidos é de fundamental importância em diversos processos tecnológicos e no desenvolvimento de novos produtos. Além disso, esses filmes estão frequentemente presentes em nosso dia-a-dia. Eles atuam, por exemplo, como lubrificantes no motor dos automóveis, no filme polimérico que recobre um disco rígido ou nos filmes líquidos que lubrificam nossos olhos e articulações. Filmes líquidos confinados entre substratos sólidos são importantes em geologia, na extração de petróleo ou de água contidos em rochas porosas. É também graças às propriedades destes filmes que as plantas conseguem elevar colunas de líquido contendo nutrientes até às suas folhas e que ocorrem as inúmeras e importantes manifestações da capilaridade.

Filmes líquidos também são usados como recobrimentos, como tintas ou para mudar as propriedades de molhabilidade de uma superfície. Essa última aplicação é particularmente importante no caso do papel sobre o qual não se poderia escrever ou imprimir caso sua superfície não fosse tratada para impedir que a tinta se espalhe sobre o mesmo. Filmes líquidos finos também podem promover adesão entre duas superfícies, o que é fácil de constatar quando se compara a construção de um castelo de areia com areia molhada e com areia seca.

Em todos os exemplos citados acima é de fundamental importância que o líquido molhe bem o substrato e que um filme homogêneo seja obtido. Se a molhabilidade não é boa, o que acontece, por exemplo, quando se tenta pintar com tinta a óleo uma superfície úmida, o filme líquido depositado rompe-se formando uma estrutura heterogênea sobre a superfície, normalmente constituída por gotas dispersas sobre o substrato [50,55-56].

Com a miniaturização dos dispositivos e dos processos, a estabilidade de filmes finos (e cada vez mais finos) ganhou grande importância tecnológica. Assim, diversos

estudos vêm sendo desenvolvidos, tanto teóricos quanto experimentais [48-58], tentando elucidar as condições que levam à estabilidade ou à instabilidade do filme líquido fino e, no caso de um filme instável, estudar as etapas pelas quais o filme se rompe. A equação de Young é um exemplo do antigo interesse dos pesquisadores pela questão da estabilidade de filmes líquidos depositados sobre substratos sólidos.

Historicamente, por uma questão de interesse industrial, a pesquisa básica nesta área esteve voltada para a formação de filmes estáveis, capazes de recobrir a superfície de forma homogênea. Nos últimos anos, porém, começaram a surgir idéias para utilização dos padrões formados a partir da ruptura dos filmes instáveis na padronização de superfícies [59-62]. Foi aí que os processos de ruptura de filmes começaram a ser estudados de forma mais intensa.

Assim, por um lado, filmes estáveis e sem defeitos são importantes para uma série de processos tecnológicos envolvendo superfícies como adesão, recobrimento, pintura, lubrificação e flotação. Por outro lado, o controle do processo de ruptura em filmes instáveis poderia levar à obtenção de superfícies micro-estruturadas aplicáveis à produção de dispositivos eletrônicos, óticos ou de biochips.

Atualmente, busca-se compreender as origens do fenômeno de ruptura e seus estágios de evolução, o que permite prever condições de estabilidade de vários sistemas e, em longo prazo, acaba por contribuir para o desenvolvimento de novos produtos e processos industriais [50,55].

1.3.2. A Equação de Young: ângulo de contato

A equação de Young, publicada em 1805 [63] define um ângulo de contato (θ) de uma gota macroscópica e estática de líquido depositada sobre um sólido liso, plano e homogêneo. Segundo Young, θ depende da atuação de três efeitos competitivos: a tensão superficial do sólido (γ_{sv}), a tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e a tensão interfacial sólido-líquido (γ_{sl}) (Equação 1.1).

$$\cos \theta = \left(\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \right) \quad (1.1)$$

Dependendo do equilíbrio entre essas forças, poderemos ter situações de molhabilidade total, molhabilidade parcial ou de *desmolhabilidade*ⁱⁱ (também chamada de não-molhabilidade), conforme está esquematizado na Figura 6. Para $\theta=0$, a gota se espalhará totalmente sobre o substrato, fenômeno conhecido como molhabilidade total (Figura 6(a)). Para $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, ocorre molhabilidade parcial (Figura 6(b)) e para $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$, observa-se uma situação em que o líquido não molha o sólido (desmolhabilidade) (Figura 6(c)).

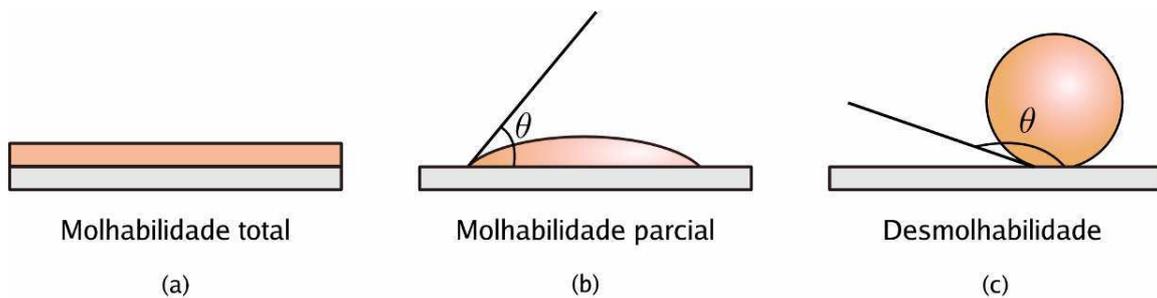


Figura 6. Comportamento de uma gota depositada sobre um substrato sólido. Molhabilidade total é caracterizada por $\theta=0$, molhabilidade parcial por $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ e desmolhabilidade (ou não-molhabilidade) por $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$.

A tensão interfacial (superficial) é um dos conceitos mais importantes na discussão de diversos fenômenos em físico-química de interfaces (e superfícies), decorrente do menor número de interações a que estão sujeitas as moléculas na interface quando comparadas às do interior do material. No interior do material, as moléculas estão

ⁱⁱ O termo desmolhabilidade deriva da tradução da palavra em inglês *dewetting* usado para descrever esse fenômeno e, embora ele não conste nos dicionários de português, na minha opinião, é o mais adequado para expressar o contrário de molhabilidade.

cercadas por moléculas similares, o que possibilita interações intermoleculares atrativas entre elas, enquanto, na interface, as moléculas estão em contato com menos moléculas do seu meio e também com as do meio vizinho [64].

Dessa forma, é preciso fornecer energia para expandir uma superfície e a tensão interfacial é o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área na interface sendo definida como a derivada da energia livre de Gibbs total do sistema (∂G) em relação à área interfacial (A_i), à temperatura (T), pressão (P) e número total de moles de matéria no sistema (N) constantes [64,65]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{T,P,N} \quad (1.2)$$

Altos valores de tensão superficial do sólido favorecem o espalhamento do líquido sobre a superfície e, portanto, a sua molhabilidade. Por outro lado, se as tensões interfaciais líquido-ar ou líquido-sólido são altas, o filme tende a se romper. Assim, na equação de Young, o ângulo θ é determinado pelas energias interfaciais entre os três meios semi-infinitos. Cada energia interfacial, por sua vez, depende das forças de interação entre as moléculas presentes na interface, sendo que as principais forças de interação intermoleculares são a repulsão estérica e as forças de van der Waals.

1.3.3. Repulsão estérica e forças de van der Waals

A distâncias interatômicas muito pequenas, as nuvens eletrônicas dos átomos se sobrepõem dando origem a uma força repulsiva denominada repulsão estérica ou repulsão de Born, que determina o limite de aproximação de dois átomos ou moléculas. Essas forças são caracterizadas por distâncias de atuação muito pequenas, da ordem de alguns angstroms apenas, ou seja, são interações de curto alcance e aumentam bruscamente quando duas moléculas se aproximam [55].

Forças de van der Waals é o nome dado a vários tipos de interações intermoleculares reconhecidas por van der Waals em 1879 e depois estudadas em

trabalhos posteriores [64]. Entre elas, estão as forças de dispersão, forças de interação dipolo-dipolo e forças de indução.

Forças de dispersão atuam entre pares de moléculas de qualquer tipo, porque moléculas com ou sem dipolo permanente podem apresentar um momento de dipolo instantâneo à medida que sua densidade eletrônica flutua. Esse dipolo instantâneo gera um campo elétrico que polariza átomos ao seu redor, induzindo neles momentos de dipolo. Interações entre dois dipolos instantâneos ponderada pelas possíveis configurações eletrônicas dão origem às forças de dispersão [66].

A magnitude dessas forças depende, portanto, da frequência eletrônica da molécula, que é medida por dispersão da luz na região do visível ou do ultravioleta, de onde vem o nome forças de dispersão. Forças entre dipolos induzidos são muito menores que forças entre dipolos permanentes e dependem de sincronização, mas acabam ganhando importância por estarem presentes em qualquer tipo de sistema. São forças que podem atuar a longas distâncias (mais de 10 nm) ou a distâncias interatômicas (0,2 nm) [66].

Interações dipolo-dipolo ocorrem em sistemas polares, contendo moléculas com dipolos permanentes e dependem da orientação entre esses dipolos. Forças de indução atuam entre moléculas contendo um dipolo permanente capaz de induzir um dipolo instantâneo em outra molécula, polarizando-a.

Em corpos macroscópicos, a força de interação decai muito mais suavemente com a distância do que em pares de moléculas. Enquanto as forças de van der Waals atuando entre um par de moléculas são forças de curto alcance que variam com o inverso da distância intermolecular (r) elevado à sétima potência $\left(\frac{1}{r^7}\right)$, forças de van der Waals entre conjuntos de moléculas formando meios diferentes (por exemplo, entre um filme e um substrato) são forças de longo alcance que variam com o inverso da distância entre duas superfícies planas (z) elevado à terceira potência $\left(\frac{1}{z^3}\right)$. Além disso, a intensidade das forças de van der Waals entre corpos macroscópicos varia também com o formato desses corpos.

1.3.4. Estabilidade de filmes líquidos finos

As considerações feitas pela equação de Young estão baseadas em uma gota macroscópica, ou seja, em um filme líquido espesso depositado sobre o substrato sólido. No caso de filmes ultrafinos, no entanto, são observados alguns comportamentos que parecem impossíveis de ocorrer pelas previsões feitas pela equação de Young. Por exemplo, um filme fino pode ser instável a ponto de se romper, ainda que uma gota macroscópica do mesmo líquido se espalhe completamente sobre o substrato ($\theta=0$). Também existe a possibilidade de um filme fino ser estável quando a respectiva gota macroscópica apresenta um ângulo de contato finito [53].

Para prever condições de equilíbrio para uma camada líquida fina, é necessário observar como varia a energia livre de superfície do filme, à medida que sua espessura diminui, porque isso irá determinar o modo pelo qual o filme líquido fino inicialmente espalhado uniformemente sobre o substrato evolui até atingir um novo estado constituído por gotas sobre a superfície [54,67].

Embora nós conheçamos intuitivamente muitos dos princípios relacionados à molhabilidade de superfícies em decorrência dos inúmeros exemplos que nos cercam, e já em 1805, Young tenha publicado a sua equação para o ângulo de contato da gota macroscópica, os estudos termodinâmicos considerando a instabilidade de filmes finos começaram a surgir com mais frequência há cerca de apenas 50 anos [51,52,67-71].

O critério de estabilidade de um filme é a variação da sua energia livre de superfície (ΔG) com a espessura, sob condição P, T.

Em sistemas puramente apolares, a energia livre do filme depende de interações de van der Waals de longo alcance e da espessura do filme h [24,50,53,67], sendo expressa em função da constante efetiva de Hamaker (A):

$$\Delta G = \frac{-A}{12\pi h^2} \quad (1.3)$$

A constante efetiva A é a diferença entre a constante de Hamaker líquido-líquido (A_{ll}) e a constante sólido-líquido (A_{sl}), portanto $A = A_{ll} - A_{sl}$ [24,54,67].

Por sua vez, a constante de Hamaker entre os meios i e j é definida como:

$$A_{i,j} = \pi^2 N_i N_j C \quad (1.4)$$

onde C é uma constante que caracteriza interações apolares entre pares de moléculas e N_i e N_j são o número de moléculas por volume nos meios envolvidos [55].

Dessa forma, A representa as interações de caráter apolar que ocorrem entre todas as moléculas de dois meios distintos (no caso de $i \neq j$) ou entre moléculas presentes no mesmo meio (no caso de $i = j$). São exemplos, respectivamente, A_{ll} que representa as interações entre as moléculas presentes dentro do filme líquido e A_{sl} , que representa interações entre as moléculas do líquido e as do substrato.

A constante efetiva de Hamaker está relacionada ao coeficiente de espalhamento do líquido apolar (S^{AP}) por:

$$S^{AP} = \frac{-A}{12\pi d_0^2} \quad (1.5)$$

onde d_0 é a distância de repulsão de Born, devida à repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos e que define o limite mínimo para a espessura de equilíbrio do filme [24,67]. O coeficiente de espalhamento de um líquido sobre o sólido (S_{sl}) é uma forma quantitativa de expressar a sua molhabilidade e também pode ser escrito em função das tensões superficiais do sólido (γ_{sv}) e do líquido (γ_{lv}) e da tensão interfacial (γ_{sl}) como $S_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$. Se o coeficiente $S_{sl} > 0$, o líquido se espalha e molha a superfície, se $S_{sl} < 0$, o líquido não molha bem a superfície.

Assim, no caso de sistemas puramente apolares, é o sinal da constante efetiva de Hamaker que governa a estabilidade do filme. No caso de $A > 0$ ($A_{ll} > A_{sl}$ e $S^{AP} < 0$), forças apolares atrativas entre as moléculas do filme causam instabilidade e ruptura e se $A < 0$ ($A_{ll} < A_{sl}$ e $S^{AP} > 0$), forças atrativas entre o sólido e o líquido promovem estabilidade e molhabilidade.

Para que um sistema formado por um filme líquido em contato com um meio gasoso e um substrato sólido seja considerado apolar, é necessário que o filme e, ao menos, um dos

meios ao seu redor sejam apolares [53]. Apenas nestes casos, a influência das interações polares poderá ser desconsiderada e a energia livre dependerá apenas da espessura do filme e das interações apolares. Isso ocorrerá, por exemplo, para um filme de poliestireno exposto ao ar.

Em sistemas polares, contendo filmes aquosos, por exemplo, tanto as interações polares quanto as apolares devem ser consideradas, já que as interações polares atuam e podem contribuir tanto para a estabilidade quanto para a instabilidade do filme. As interações intermoleculares polares mais importantes ocorrem devido às forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e ácido-básicas [53,67].

A energia livre total do filme por unidade de área, neste caso, além de depender da sua espessura h , terá um termo apolar e um termo polar e será definida por [24,53,67].

$$\Delta G = S^{AP} \left(\frac{d_0^2}{h^2} \right) + S^P \exp\left(\frac{d_0 - h}{l} \right) \quad (1.6)$$

Na Equação 1.6, S^{AP} e S^P são, respectivamente, os termos apolares e polares do coeficiente de espalhamento total (S), $S = S^{AP} + S^P$ e l é o comprimento de correlação do líquido polar. Assim, no caso de um sistema polar, tanto o sinal de A quanto o de S^P determinam o comportamento do filme (lembrando que $S^{AP} = -A/12\pi d_0^2$).

A superfície de um filme inicialmente uniforme torna-se instável e se deforma espontaneamente formando uma microestrutura espalhada sobre o substrato quando a derivada segunda da energia livre em relação à espessura do filme é negativa $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2} < 0 \right)$ [50,53-54,67]. Enquanto ΔG representa a variação de energia livre por unidade de área, sua derivada segunda em relação à espessura do filme $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ representa força por unidade de volume. Essa derivada é dada por [24]:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2} = 6S^{AP} \left(\frac{d_0^2}{h^4} \right) + \left(\frac{S^P}{l^2} \right) \exp\left(\frac{d_0 - h}{l} \right) \quad (1.7)$$

Quando tanto S^P quanto S^{AP} são positivos (ou seja, ambos são repulsivos), o valor de $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ será positivo e o filme será estável. Se ambos forem negativos (e, portanto, atrativos), $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ será negativo e o filme será instável. Porém, quando os componentes polares (S^P) e apolares (S^{AP}) do coeficiente de espalhamento apresentarem sinais opostos (um for atrativo e o outro negativo), interações antagônicas irão surgir e, nestes casos, algumas situações inesperadas e bastante interessantes poderão ser observadas, como a instabilidade de filmes que molham completamente o substrato e a estabilidade de filmes com ângulo de contato finito [53,67].

Na Figura 7, encontra-se um gráfico mostrando a variação de ΔG em função da espessura do filme para filmes estáveis, metaestáveis e instáveis. A primeira informação importante extraída destas curvas é que $\Delta G \rightarrow 0$ sempre que $h \rightarrow \infty$. Ou seja, se o filme é espesso, apresentando um valor de h para o qual $\Delta G \geq 0$, ele não se romperá por transição de molhabilidade espinodal.

A curva (1) descreve o comportamento de um filme estável onde $\Delta G \geq 0$ e em que o mínimo global se encontra em uma espessura infinita. A curva (2) caracteriza o comportamento de um filme instável, neste caso, há um mínimo global para ΔG em uma determinada espessura finita h^* . Isso significa que se o filme tem uma espessura inicial $h > h^*$ ele irá se romper procurando atingir a espessura h^* . Isso pode ocorrer, por exemplo, pela formação de um filme residual de espessura h^* no fundo de um buraco nucleado ou pela formação de uma camada de equilíbrio de espessura h^* sobre o substrato, quando o mesmo se quebra em gotas [50,54].

Na curva (3), o filme é instável em espessuras pequenas e estável para espessuras maiores, sendo que, no filme espesso, o sistema tem que superar uma barreira de potencial para alcançar o estado de menor energia livre. Dessa forma, apenas eventos de nucleação poderão iniciar o processo de ruptura do filme.

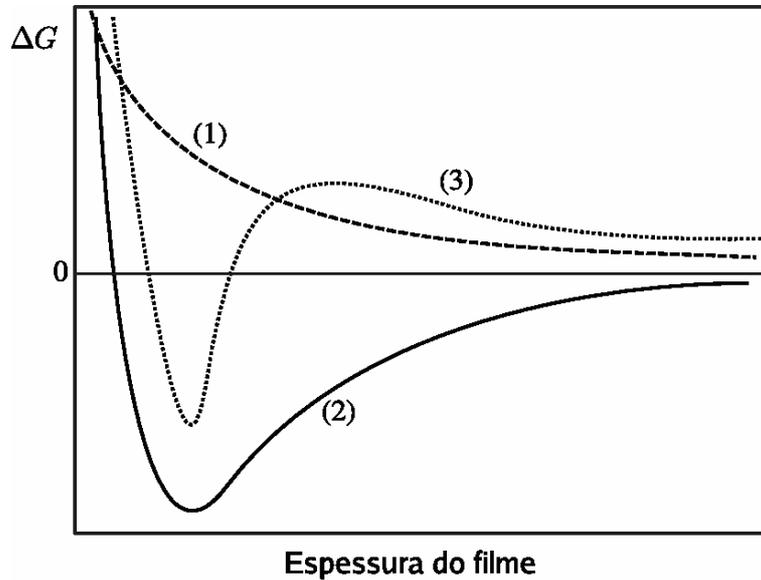


Figura 7. Variação da energia livre (ΔG) em função da espessura do filme à medida que essa espessura varia nos casos de filmes (1) estáveis, (2) instáveis e (3) metaestáveis. Adaptada da referência 50.

Cálculos teóricos de todas as combinações possíveis de valores de A e de S^P foram apresentados por Brochard-Wyart [69] e Sharma [53,67]. Na Figura 8, há um gráfico mostrando a variação da derivada segunda da energia livre do filme em função da espessura de um filme de água (calculado com $S^{AP}=20 \text{ mNm}^{-1}$ e $S^P=48 \text{ mNm}^{-1}$) e de uma solução polimérica (calculado segundo a condição $-S^P/S^{AP}=0,5$) sobre mica recém-clivada, considerando $d_0=0,158 \text{ nm}$ e $l=0,6 \text{ nm}$ [24]. As curvas mostram que a variação de $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ em relação à espessura (h) do filme de água depositado sobre a mica é sempre positiva $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2} > 0\right)$ para todas as espessuras e que, portanto, o filme é incondicionalmente estável.

Por outro lado, o filme formado a partir da solução polimérica é instável dentro do intervalo de espessura que varia entre $0,7 < h < 5 \text{ nm}$ [24,67]. Assim, quando o filme formado por uma solução polimérica com relação S^P/S^{AP} similar atinge um valor de espessura dentro deste intervalo, sua superfície livre torna-se instável e pode romper-se em consequência da transição de molhabilidade espinodal [68].

É importante ressaltar que um filme instável sempre pode se romper independente de sua espessura a partir de processos de nucleação heterogênea, mas, apenas dentro do intervalo de instabilidade ele pode se romper por transição de molhabilidade espinodal.

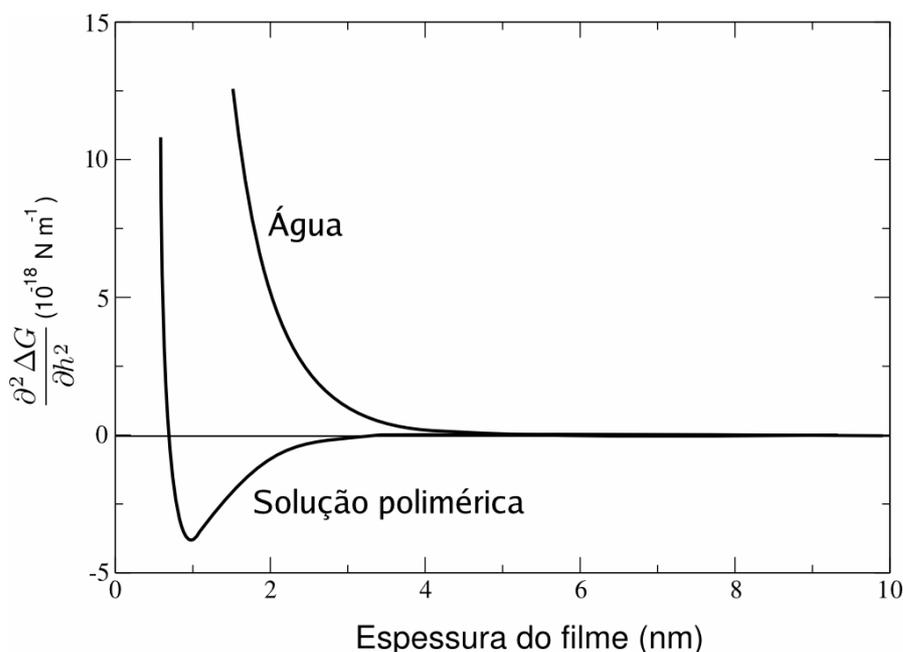


Figura 8. Diagrama de energia relacionando $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2}$ com a espessura do filme, no caso de água e de um filme polimérico depositado sobre um substrato de mica. Adaptado da referência 24.

No caso de $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2} < 0\right)$, a transição de molhabilidade leva à ruptura do filme porque

todas as flutuações de espessura que ocorrem na superfície do filme serão amplificadas. Haverá, contudo, um comprimento de onda λ_s , cuja amplitude crescerá mais rapidamente, levando à formação de um padrão de transição de molhabilidade característico. A existência de um comprimento de onda preferencial pode ser confirmada fazendo-se uma transformada de Fourier na imagem de um padrão formado pelo filme polimérico a partir de um processo de ruptura iniciado por transição de molhabilidade espinodal.

1.3.5. Evolução do processo de ruptura

Como já dito anteriormente, na seção 1.3.1, o evento responsável pelo início do processo de ruptura pode ser a nucleação de um ponto seco ou a transição de molhabilidade espinodal. Enquanto a transição de molhabilidade espinodal só ocorre em filmes instáveis muito finos, a nucleação térmica ou devida à ação de agentes externos, como contaminantes sobre o substrato ou heterogeneidades propositalmente provocadas para direcionar a ruptura do filme, podem ocorrer em filmes instáveis de qualquer espessura.

Após o processo de ruptura ter sido iniciado, como ele evolui?

Alguns pesquisadores têm procurado responder a essa pergunta, mas os estudos realizados até agora estão concentrados em filmes apolares, não-voláteis, depositados sobre substratos homogêneos ou heterogêneos. Filmes polares têm sido muito menos estudados, apesar da sua importância para a compreensão de muitos sistemas de interesse prático, por exemplo, sistemas aquosos. Sem dúvida, o sistema apolar mais estudado é constituído por filmes de poliestireno depositados sobre substratos de silício [51,72-74].

A preferência maciça por esse polímero, pode ser explicada por algumas de suas características. O PS é apolar e a instabilidade de seus filmes finos quando depositados sobre substratos de SiO_x é bastante conhecida. A sua viscosidade é suficientemente alta para permitir experimentos resolvidos no tempo e a dimensão das estruturas formadas permite que elas sejam observadas por microscopia ótica. Essas duas características permitem gravar imagens e caracterizar os padrões formados pela ruptura do filme em função do tempo. Além disso, é um polímero de estrutura química simples, amorfo, solúvel em vários solventes orgânicos e com uma temperatura de transição vítrea em torno de 100 °C, o que o faz ser vítreo à temperatura ambiente [74].

Esses filmes são preparados por evaporação e possuem espessuras variadas (dependendo da concentração de polímero na solução). Quando o solvente evapora, o poliestireno forma um filme contínuo sobre o substrato, mas esse filme não é estável, ele

se encontra apenas em uma situação de metaestabilidade porque as cadeias poliméricas perdem a sua mobilidade à temperatura ambiente quando não há mais solvente. Quando a temperatura do filme é elevada acima da temperatura de transição vítrea do polímero, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade novamente e o processo de transição de molhabilidade tem início.

Os resultados obtidos até o momento em filmes apolares de poliestireno depositados sobre substratos homogêneos mostram que o processo de transição de molhabilidade evolui segundo etapas que são bastante claras e características.

Inicialmente, a superfície do filme torna-se instável e se rompe formando buracos, que crescem em diâmetro e se aprofundam expondo o substrato. A expansão e coalescência dos buracos leva à formação de uma rede poligonal de bordas líquidas. Em seguida, essas bordas se quebram devido à instabilidade de Rayleigh, deixando gotas esféricas sobre o substrato [48,70,75].

Oron [70] publicou um estudo teórico sobre a evolução de padrões durante a transição de molhabilidade de filmes finos voláteis e não-voláteis. No sistema não-volátil, várias depressões emergem no filme ocasionadas pela instabilidade inicial de sua superfície e rapidamente se aprofundam levando à formação de buracos circulares. Estes buracos expandem-se e coalescem direcionando o líquido que se encontra dentro dos mesmos para as bordas, que formam praticamente uma rede poligonal de bordas líquidas que se desintegram em gotas. No caso de um sistema volátil, as etapas de evolução são quase as mesmas, mas tanto a rede poligonal formada quanto a sua ruptura são mais irregulares.

O processo clássico de ruptura descrito anteriormente é válido quando o filme é depositado sobre substratos homogêneos. No caso de substratos heterogêneos, com variações topográficas ou químicas, as etapas de evolução do processo de transição de molhabilidade serão alteradas, induzindo uma morfologia final diferente no filme [73]. Alguns pesquisadores têm se concentrado nesta área, utilizando técnicas como impressão por microcontato [59,73,76], deposição de vapor [77] e litografia por força capilar [60] para promover heterogeneidades sobre o substrato e induzir os padrões formados nos filmes depositados sobre eles.

Sehgal *et al.* [73] imprimiram padrões quimicamente heterogêneos em forma de listras sobre um substrato sólido e investigaram a influência da largura e da frequência das listras sobre a morfologia de filmes ultrafinos de poliestireno (12 nm de espessura) depositados sobre este substrato. Os autores verificaram que os arranjos de gotas formados sofrem clara influência da largura dos padrões e constataram experimentalmente um fenômeno anteriormente previsto por Āargupta e Sharma [71,78]: a existência de um intervalo de tamanhos para o padrão impresso sobre o substrato (com valor máximo e mínimo) que conseguem influenciar os padrões formados no filme. Filmes depositados sobre substratos padronizados com estruturas de tamanho menor que o valor mínimo crítico ou com estruturas maiores que o valor máximo formam padrões que não sofrem influência das estruturas presentes sobre o substrato.

Han e colaboradores empregaram substratos com padrões regulares de gotas de octadeciltricloro silano (OTS) produzidos via impressão por microcontato para direcionar o processo de transição de molhabilidade também em filmes de poliestireno [59]. Este trabalho, portanto, explora tanto a presença de heterogeneidade química quanto topográfica sobre o substrato. O filme polimérico rompe-se preferencialmente onde estão as gotas, formando buracos que crescem formando uma rede poligonal bem regular e que, por fim, rompem-se também, formando padrões de gotas maiores (cerca de 5 μm) e menores (cerca de 1,2 μm) organizadas formando quadrados sobre a superfície.

Um padrão similar, formado por gotas maiores e menores dispostas nos vértices de estruturas quadradas, foi obtido pelo mesmo grupo de pesquisa em filmes de PS depositados sobre silício. Neste caso, porém, a ruptura do filme foi induzida por heterogeneidades topográficas produzidas por litografia por força capilar [60]. Esses mesmos autores direcionaram a ruptura de filmes de poliestireno, confinando as estruturas formadas dentro de faixas topograficamente heterogêneas produzidas sobre a superfície por litografia ou dentro de faixas quimicamente heterogêneas de OTS produzidas via impressão por microcontato [61].

Substratos heterogêneos são uma forma sem dúvida eficiente de direcionar o processo de ruptura do filme e de controlar a morfologia final formada. No entanto, as técnicas empregadas para tornar heterogêneas as superfícies nem sempre são simples e,

sobretudo, os padrões formados pelo filme nem sempre apresentam grandes vantagens do ponto de vista da diminuição no tamanho das estruturas produzidas. Ou seja, muitas vezes, após a ruptura do filme, são obtidas estruturas de dimensões micrométricas, que poderiam ter sido produzidas diretamente pelas técnicas usadas para fabricar as heterogeneidades no substrato (impressão por microcontato, por exemplo).

Neste trabalho, foram utilizados substratos topograficamente homogêneos e sobre os quais não foi induzido nenhum tipo de heterogeneidade química. Dessa forma, o sistema não apresenta complicações devidas à heterogeneidade da superfície sólida. Por outro lado, a solução polimérica contém o polímero poli (N-isopropilacrilamida) e o surfactante SDS, que interagem em água formando um polieletrólito. Além disso, a solução é preparada em água e os padrões são formados durante a secagem do filme, que ocorre por evaporação do solvente. Devido a esses dois últimos fatores, o sistema apresenta particularidades que o fazem diferir de um sistema apolar e não-volátil.

1.4. Poli (N-isopropilacrilamida)

A poli (N-isopropilacrilamida) é um polímero não-iônico, hidrossolúvel e termosensível, cuja estrutura monomérica está representada na Figura 9:

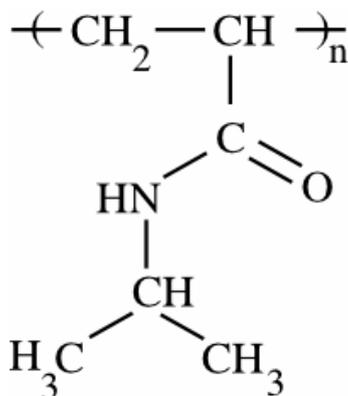


Figura 9: Unidade de repetição da poli (N-isopropilacrilamida).

A temperatura mínima crítica de solubilidade (LCST) deste polímero em água está em torno de 33 °C [22,79]. Abaixo da LCST, a PNIPAM é solúvel em água e suas cadeias adotam uma conformação expandida em forma de novelo [80,81]. Acima da LCST, as cadeias colapsam e formam uma fase separada em água [82]. Essa transição, que é abrupta e reversível, está esquematizada na Figura 10.

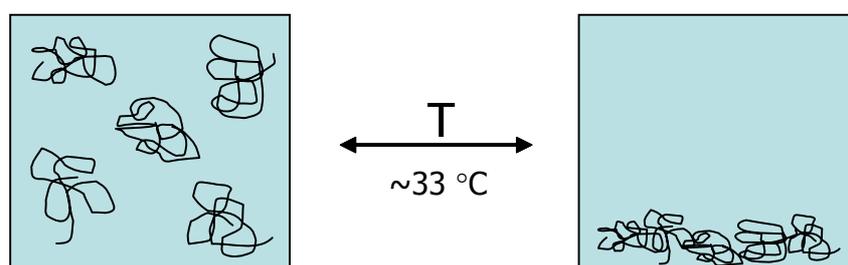


Figura 10: Transição forma expandida-forma colapsada de cadeias da PNIPAM em função da temperatura.

Nos últimos anos, a PNIPAM tornou-se um dos polímeros hidrossolúveis mais estudados devido às potenciais aplicações em dispositivos termosensíveis, por exemplo, para separar enzimas e proteínas ou para liberação controlada de drogas [83,84]. Ao contrário de outros polímeros não-iônicos, como o poli (óxido de etileno) (PEO), que precipitam em temperaturas mais altas, a PNIPAM apresenta uma temperatura de transição bem próxima à do ambiente e à do corpo humano, o que explica a importância deste polímero para aplicações bio-medicinais. Além disso, a possibilidade de alterar a conformação das moléculas poliméricas em solução através de variações de temperatura oferece uma interessante variável para o estudo do processo de transição de molhabilidade de filmes aquosos deste polímero depositados sobre substratos sólidos.

1.4.1. Interação com surfactantes

Misturas polímero/surfactante podem ser classificadas em três categorias: sistemas que não interagem (por exemplo: alguns polímeros neutros e surfactantes não-iônicos),

sistemas que interagem fracamente (a maioria dos polímeros neutros como o PEO e um surfactante aniônico como o SDS [85]) e sistemas que interagem fortemente (polímero carregado com surfactante iônico de carga oposta [86,87]). Nesta última categoria pode ser incluído o caso especial da mistura do polímero não-iônico poli (N-isopropilacrilamida) com o surfactante aniônico SDS.

As moléculas de surfactante associam-se, formando micelas em água nas quais são minimizadas interações desfavoráveis entre seus grupamentos apolares e as moléculas da água. Se um polímero hidrossolúvel e neutro, contendo grupamentos hidrofílicos e hidrofóbicos estiver presente nesse sistema, novas possibilidades de interações entre as moléculas e micelas de surfactante e a cadeia polimérica podem ocorrer, sempre buscando diminuir o número de interações desfavoráveis [88].

Acima da concentração crítica de agregação (cac) (ou seja, a concentração de surfactante a partir da qual as cadeias de polímero e as moléculas de surfactante começam a formar agregados), a PNIPAM e o SDS interagem formando dois possíveis tipos de estruturas, dependendo da razão entre a concentração de surfactante e a de polímero (Cs/Cp). À baixa Cs/Cp (solução turva), a estrutura formada consiste de partículas coloidais contendo polímero colapsado estabilizado por moléculas de surfactante. À alta Cs/Cp (solução límpida), estudos de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) mostram a formação de uma estrutura do tipo "colar de contas" (*necklace*), que exhibe comportamento de polieletrólito em água.

A estrutura *necklace*, observada em sistemas PNIPAM/SDS é formada por vários agregados micelares de surfactante adsorvidos na cadeia do polímero, conforme esquematizado na Figura 11 e assemelha-se à estrutura formada por PEO e SDS [89]. Sua formação depende da flexibilidade da cadeia polimérica e é consistente com alterações na condutância e na reologia observadas no sistema PNIPAM/SDS [90,91].

As estruturas do tipo *necklace* formadas também dependem da temperatura. A 20 °C, as micelas adsorvidas à cadeia polimérica têm aproximadamente 16 Å de raio e a distância média entre duas micelas consecutivas em uma cadeia é de cerca de 90 Å, conforme determinado por espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS). A 40 °C, o raio das micelas não varia, mas a distância entre duas micelas consecutivas passa a ser de

60 Å [89].

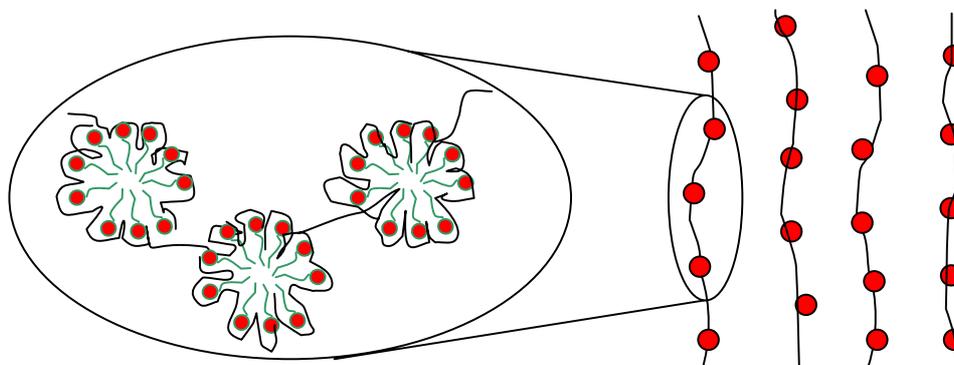


Figura 11. Esquema da estrutura do tipo colar de contas (*necklace*) mostrando a interação entre o polímero e as micelas de surfactante e a disposição dos agregados micelares na cadeia polimérica.

A forte interação entre PNIPAM e SDS em solução é caracterizada por um baixo valor de concentração crítica de agregação, em torno de 0,8 mM, determinada por diversas técnicas [84,92] (quando comparada aos 3 mM para o sistema PVP/SDS [93] e 4,5 mM para o sistema PEO/SDS [94]). Decorre um alto valor de força de associação polímero/surfactante em solução de $\Delta G = -1356$ cal/mol (quando comparado a $\Delta G = -566$ cal/mol para o sistema PVP/SDS e $\Delta G = -326$ cal/mol para PEO/SDS) [95].

1.4.2. Adsorção na interface água-ar

Estudos anteriores mostram que a PNIPAM adsorve espontaneamente na superfície água-ar devido ao seu caráter parcialmente hidrofóbico [82]. Lee e colaboradores estudaram alguns aspectos da adsorção de PNIPAM na superfície água-ar, como o efeito da temperatura [82,96] e da adição de diferentes tipos de surfactantes [92,95] utilizando a técnica de refletância de nêutrons.

Em relação ao efeito da temperatura, foi observado que a adsorção é praticamente insensível a variações térmicas abaixo de 25 °C, mas aumenta significativamente em torno

de 28 °C, o que é atribuído à diminuição na qualidade do solvente. A 40 °C, observa-se uma camada de polímero espessa e bem definida adsorvida na superfície, contendo cerca de 10 vezes a quantidade de polímero observada a 20 °C [82].

Isso indica que, sob ação de um mau solvente, a precipitação de polímero no interior da solução não provoca a extração do polímero da superfície. Ao contrário, forma-se uma camada espessa e muito bem representada por um modelo de duas camadas, sendo a primeira composta essencialmente por polímero com espessura em torno de 30 Å e a segunda camada com cerca de 60% de polímero em fração volumétrica com uma espessura de 250 Å [82].

No caso da adsorção de PNIPAM na presença de surfactantes a 20 °C, observou-se que, com a adição de um surfactante não-iônico, que não interage com o polímero, como o octaetilenoglicol mono n-decil éter ($C_{10}(EO)_8$), o comportamento de adsorção é competitivo e governado puramente pela pressão de superfície. Assim, para uma dada mistura de PNIPAM/ $C_{10}(EO)_8$, à baixa concentração de surfactante (em que a pressão de superfície do surfactante é menor que a do polímero) tem-se que a camada superficial é formada essencialmente por polímero. A partir de uma dada concentração crítica de surfactante, em que a pressão de superfície deste supere a do polímero, ocorre o inverso: a quantidade de SDS adsorvido na superfície é maior, indicando um comportamento puramente competitivo pela superfície [92].

No caso de um surfactante que interage com o polímero, o comportamento de adsorção deste último na superfície apresenta um comportamento mais original. A presença de surfactante, em uma concentração abaixo da concentração crítica de agregação, não afeta a adsorção do polímero. Acima da *cac*, as moléculas de polímero são progressivamente retiradas da superfície. Ao contrário do que ocorre no sistema PNIPAM/ $C_{10}(EO)_8$, o polímero é retirado da superfície mesmo quando sua pressão de superfície excede a do surfactante, o que mostra que a depleção não é ocasionada por competição das duas espécies pela superfície. No sistema PNIPAM/SDS, as interações na superfície refletem as interações do interior da solução [92].

As cadeias de PNIPAM permanecem adsorvidas na interface água/ar, mesmo quando a concentração de surfactante varia dentro de uma grande gama de valores,

mesmo bem acima da cac , limitando, desta forma, a adsorção do surfactante. Um aumento pronunciado na adsorção de SDS ocorre somente quando a maioria da PNIPAM previamente adsorvida é retirada da superfície e passa a formar agregados de polímero e surfactante no interior da solução. Quando a concentração de SDS é alta, algumas cadeias de PNIPAM ainda permanecem na superfície aumentando o empacotamento de moléculas de SDS [92].

Além das características inerentes à sua termosensibilidade, a alta atividade superficial da PNIPAM e sua forte interação com surfactantes, especialmente com dodecil sulfato de sódio têm atraído intenso interesse devido às possibilidades de aplicação em áreas em que polímeros e surfactantes são usados para controlar propriedades reológicas de fluidos, para estabilizar interfaces em sistemas coloidais, no processamento de alimentos, medicamentos, cosméticos e para o recobrimento de superfícies [79,84].

1.5. Partículas de sílica de Stöber

Dois tipos de partículas foram utilizadas nos estudos de auto-organização deste trabalho: nanopartículas coloidais de sílica e de ouro. As nanopartículas de ouro foram compradas já prontas para o uso, enquanto as nanopartículas de sílica foram sintetizadas pelo método de Stöber.

Em 1968, Stöber, Fink e Bohn [97] propuseram um método para obtenção de partículas de sílica coloidal, esféricas e de tamanho uniforme. Esse método envolve a hidrólise de alquilsilicatos e a condensação do ácido silícico em um solvente alcoólico comum e na presença de amônia atuando como catalisador. A proposta inicial dos autores testava o efeito do tamanho da cadeia alquílica de diferentes ésteres e de álcoois (metanol, etanol, n-propanol e n-butanol) no tamanho das partículas formadas. De uma forma geral, eles constataram que os fatores que aceleram a reação tendem também a levar à produção de partículas menores, sendo que partículas com diâmetro entre 0,05 e 2 μm foram obtidas.

Desde a publicação deste trabalho pioneiro, as partículas de sílica produzidas por

esse método, conhecido como método de Stöber, têm sido usadas como sistemas coloidais-modelos em uma série de experimentos [98-100] e algumas variantes do procedimento experimental foram surgindo.

Atualmente, o alcoóxido mais comum utilizado na síntese de partículas de sílica de Stöber é o ortosilicato de tetraetila (TEOS) cuja fórmula molecular é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. A síntese das partículas ocorre como resultado de sucessivas reações de hidrólise e condensação (e das reações inversas) [101] como representado a seguir. Variações estruturais são consequência da competição entre essas reações.

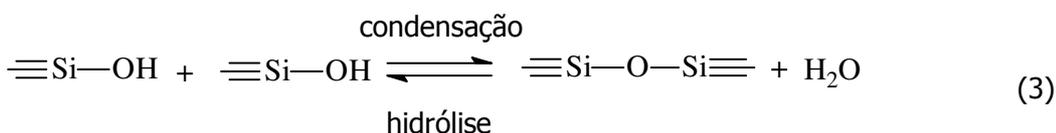
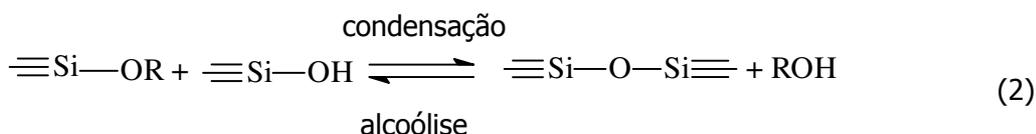
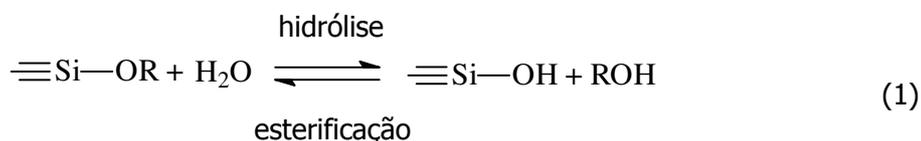


Figura 12. Reações competitivas envolvidas na síntese de nanopartículas de sílica pelo método de Stöber.

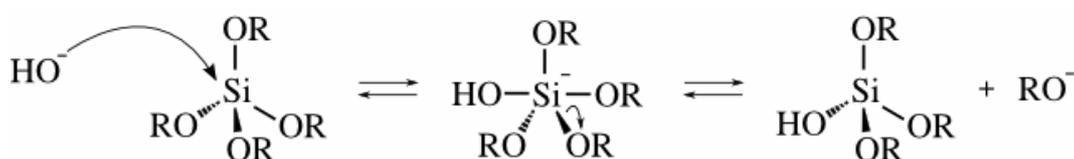
Na reação de hidrólise, os grupos alcoóxido (OR^{iii}) são substituídos por grupos hidroxilas (OH). Nas reações de condensação subsequentes são produzidos siloxanos ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) e subprodutos alcoólicos (ROH) ou água. Como a água e o alcossilano são imiscíveis, um solvente mútuo como etanol é normalmente utilizado para que a reação ocorra em fase homogênea. No entanto, o álcool não pode ser considerado apenas um solvente, pois

ⁱⁱⁱ R representa um grupo etila (C_2H_5)

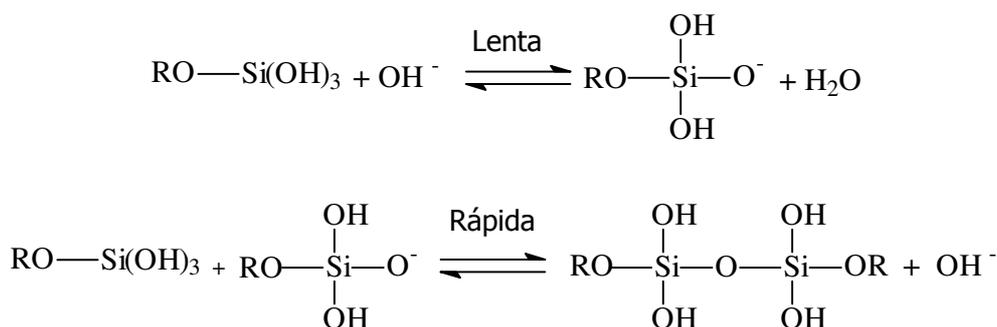
ele participa das reações inversas de esterificação e alcoólise [102].

Tanto as reações de hidrólise quanto as de condensação podem ser catalisadas por ácidos ou bases que atuam nas reações de substituição nucleofílica bimolecular. A síntese das partículas de sílica utilizadas neste projeto foi conduzida em meio básico. Nesta condição, as hidroxilas ou os ânions de alquilsilicatos atacam diretamente o silício [103] conforme o mecanismo:

Hidrólise catalisada por base:



Condensação catalisada por base:



Enquanto em pH ácido, o processo de polimerização leva à formação de partículas que se agregam em uma rede tridimensional formando géis, em pH básico (entre 7 e 10), as partículas são mais ionizadas e crescem sem agregação ou gelatinização. A repulsão mútua entre elas, causada pela presença de íons, faz com que as partículas cresçam em tamanho pela adição de monômeros e não se agreguem. Devido à solubilidade da sílica e à dependência da solubilidade com o tamanho da partícula em pH acima de 7, as partículas maiores (menos solúveis) são formadas por dissolução e precipitação das menores (mais solúveis) a partir de um processo denominado mecanismo de Ostwald.

A taxa de crescimento das partículas dependerá, portanto, da distribuição de

tamanhos das mesmas. O crescimento das partículas cessa quando a diferença de solubilidade entre a partícula menor e a maior torna-se da ordem de poucos ppm. O crescimento também é acentuado em temperaturas altas, onde a solubilidade da sílica é maior.

A formação de partículas não agregadas e maiores em pH básico depende ainda da ausência de sais no meio. Na presença de sais, haverá uma redução na espessura da dupla camada elétrica, levando à agregação das partículas e à formação de géis.

A cinética das reações de condensação tende a maximizar o número de ligações Si-O-Si e minimizar o número de grupos hidroxilas terminais por meio de reações de condensação interna. Formam-se anéis pela adição de monômeros (Figura 13), que vão se arranjando de forma compacta e projetando os grupos OH para o lado de fora da partícula à medida que ela cresce [102].

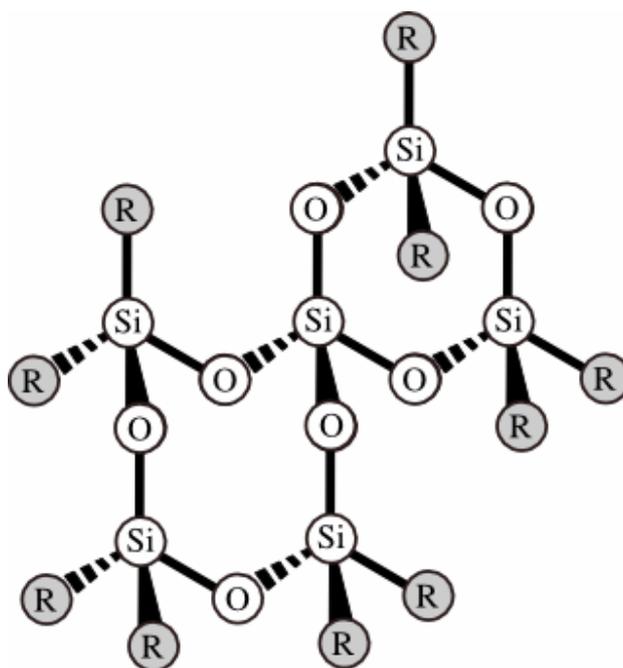


Figura 13. Esquema mostrando formação de ligações Si-O-Si, que dão origem à rede de sílica que cresce formando as nanopartículas. Adaptado da referência 102.

Capítulo 2

Introdução às técnicas de análise e procedimento experimental

Diferentes técnicas de análise foram empregadas para caracterizar as etapas do processo de transição molhabilidade do filme polimérico, as estruturas contendo nanopartículas auto-organizadas, as interações entre os componentes do sistema (polímero, partículas e surfactante) e as interações destes com os diferentes substratos em que o filme foi depositado.

Como técnicas microscópicas, foram empregadas a microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e a microscopia de força atômica nos modos não-contato e de força pulsada. Para o estudo das interações do polímero e das nanopartículas com superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas, utilizou-se a técnica de refletância de nêutrons.

2.1. Introdução às técnicas de análise

2.1.1. Introdução à microscopia de força atômica

2.1.1.1. Breve histórico

A microscopia de força atômica faz parte da família das microscopias de sonda (SPM)^{iv} que engloba um numeroso conjunto de técnicas para obtenção de imagens baseadas na varredura da amostra com uma ponteira muito fina que interage com ela e é capaz de mapear diferentes propriedades superficiais. Todas estas técnicas podem ser englobadas em um dos grupos de técnicas de microscopias de sonda: microscopia de tunelamento (STM)^v, microscopia de força atômica (AFM)^{vi} e microscopia ótica de campo próximo (SNOM)^{vii}, com um grande número de variantes e modificações.

Guardadas as devidas proporções, a ponteira em SPM pode ser comparada à agulha dos antigos toca-discos de vinil, que varrem as ranhuras na superfície do disco onde a informação de áudio está contida.

O primeiro representante desta família foi o microscópio de tunelamento, desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981 e que lhes valeu o prêmio Nobel de Física em 1986^{viii} [104,105].

No microscópio de tunelamento, uma ponteira condutora varre a amostra e uma diferença de potencial é aplicada entre as duas. Quando a ponteira é trazida a uma distância de cerca de 10 Å da superfície, elétrons da amostra “tunelam” entre a ponteira e a amostra e a imagem é obtida a partir da corrente de tunelamento, que varia com a distância ponteira-amostra e, portanto, com a topografia. Para que ocorra tunelamento, no entanto, tanto a ponteira quanto a amostra precisam ser condutoras, o que limita a utilização desta técnica, apesar da sua excelente resolução (resolução atômica no plano x,y e resolução vertical melhor que 1 Å) [106].

O microscópio de força atômica surgiu em 1986, desenvolvido por Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber [107], como uma alternativa que permitia também a análise de amostras semicondutoras e isolantes. A imagem neste equipamento é obtida por uma ponteira que varre a superfície da amostra presa à extremidade de um cantilever (ou viga

^{iv} SPM, do inglês *scanning probe microscopy*.

^v STM, do inglês *scanning tunneling microscopy*.

^{vi} AFM, do inglês *atomic force microscopy*.

^{vii} SNOM, do inglês *scanning near-field optical microscopy*.

^{viii} Juntamente com Ernst Ruska que desenvolveu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão.

de balanço) e que é sensível às forças de interação entre os átomos da ponteira e os da amostra. As imagens adquiridas contém informações sobre a camada mais superficial da amostra, não sendo possível mapear características do seu interior.

Em consequência dos vários tipos de interações ponteira-amostra que podem ocorrer, além de medidas de topografia, esses microscópios permitem mapear uma série de outras propriedades da amostra, como forças elétricas e magnéticas, condutividade térmica, forças de adesão e dureza, entre outras. Dessa forma, existem diversas técnicas derivadas de AFM para obtenção de imagens, como a microscopia de força magnética (MFM), de força elétrica (EFM), de potencial elétrico (SEPM), de força química (CFM), de força lateral (LFM), de detecção de fase (PDM), de varredura térmica (SThM) e de força pulsada (PFM), só para citar algumas.

2.1.1.2. Componentes do AFM

O microscópio de força atômica é constituído basicamente dos seguintes elementos: a sonda (cantilever + ponteira), o porta-amostra, um scanner (que permite movimentos da amostra em relação à ponteira nos eixos x , y e z), um laser, um espelho, um sistema de retro-alimentação e um fotodetector. Na Figura 14, encontra-se uma representação esquemática da disposição destes componentes em um modelo básico de microscópio de força atômica.

A ponteira, geralmente constituída de silício ou nitreto de silício (SiN_3), tem formato piramidal com alguns microns de comprimento e diâmetro de cerca de 20 nm. Essa ponteira está presa à extremidade livre de um cantilever com comprimento de cerca de 130 μm e esse conjunto compõe a sonda [108]. As sondas para AFM possuem frequência de ressonância e constante de mola nominal características [106].

A varredura no plano x,y é promovida pela ação de um scanner, que é fabricado a partir de cerâmicas piezoelétricas, que são materiais capazes de mudar suas dimensões como resposta a uma voltagem aplicada (ou o contrário, gerar um potencial elétrico quando estão sob pressão mecânica) [108].

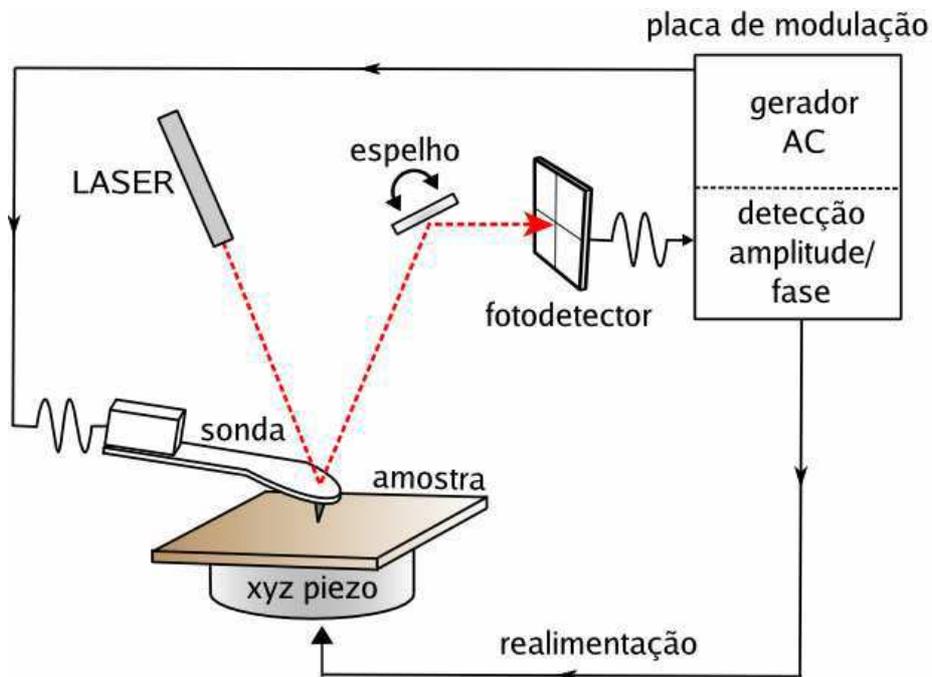


Figura 14. Representação esquemática da disposição dos componentes básicos de um microscópio de força atômica.

Na Figura 15, pode-se observar a possibilidade de dois arranjos possíveis para as cerâmicas piezoelétricas que compõem o scanner. Em (a), elas formam uma peça única e em (b) são três peças independentes (cada uma responsável pelo movimento em um determinado eixo) organizadas formando um tripé.

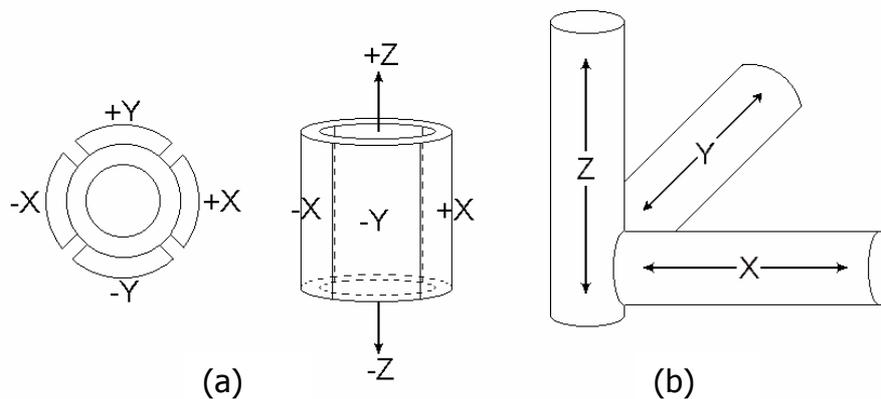


Figura 15. Representação das cerâmicas piezoelétricas que compõem o scanner do microscópio de força atômica: (a) arranjadas em uma única peça ou (b) em forma de tripé. Extraída da referência 108.

Assim, scanners piezoelétricos podem mover-se com muita precisão nos eixos x , y , z , expandindo-se ou contraindo-se de acordo com o potencial aplicado. O scanner pode ser usado para mover a ponteira sobre a amostra ou a amostra sob a ponteira, sendo mais comum que ele mova a amostra. A varredura é feita em uma linha, depois na linha seguinte, sempre na mesma direção (o que evita histerese do scanner) ou em ambas, dependendo do equipamento.

As medidas podem ser conduzidas sob vácuo, em atmosfera ambiente, sob umidade e/ou temperatura controladas ou em meio líquido. A possibilidade de operar em meio líquido é uma característica bastante promissora desta técnica, especialmente para análises de materiais biológicos e de amostras que se alteram muito quando são secas. Além disso, operando em meio líquido, a força capilar devida à camada de água adsorvida sobre a superfície da amostra deixa de ser importante. No entanto, por uma questão de facilidade de operação, a maioria das análises de AFM é feita em atmosfera ambiente.

2.1.1.3. Modos de varredura

Três modos principais de varredura podem ser empregados em AFM dependendo da distância ponteira-amostra: contato, não-contato ou contato intermitente [108].

No regime de contato, a ponteira é mantida a apenas alguns angstroms da superfície da amostra e se desloca tocando-a levemente (conforme esquematizado na Figura 16(a)), enquanto no regime de não-contato ela é mantida mais afastada (algumas centenas de angstroms) e vibra em sua frequência natural de ressonância (Figura 16(b)). O modo de contato intermitente é muito semelhante ao de não-contato, mas a ponteira vibra com maior amplitude, de modo a tocar muito levemente a amostra quando ela vibra e de forma periódica (Figura 16(c)) [109].

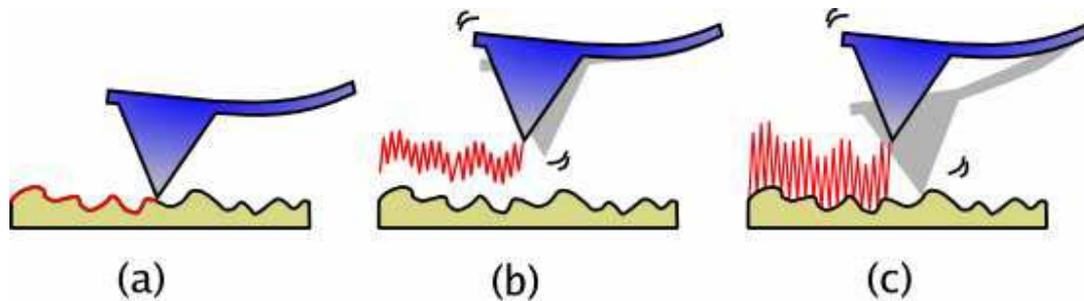


Figura 16. Representação esquemática dos modos de varredura em AFM: (a) *contato*, em que a ponteira varre em contato com a amostra; (b) *não contato*, em que a ponteira não toca a amostra e varre oscilando em sua frequência natural de ressonância e (c) *contato intermitente*, em que a ponteira oscila e toca periodicamente a amostra.

A principal interação entre a ponteira e a amostra considerada nas varreduras de força atômica são forças de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo permanente-dipolo induzido e interações apolares), que dependem fortemente da distância, podendo ser atrativas ou repulsivas [106,108]. Forças capilares atrativas entre a fina camada de água que recobre a amostra em condições ambientes e a ponteira também devem ser consideradas.

Conforme indicado na

Figura 17, o modo de contato trabalha com forças repulsivas entre os átomos da ponteira e da amostra, o modo não-contato com forças atrativas e o modo de contato intermitente com ambas. Além disso, as forças no modo de não-contato são várias ordens de grandeza menores que no modo de contato, resultando em um sinal menor e mais difícil de ser detectado. Por outro lado, como a sonda não toca a amostra, esse modo é mais vantajoso do ponto de vista de evitar contaminação e danos em amostras moles durante a varredura [106].

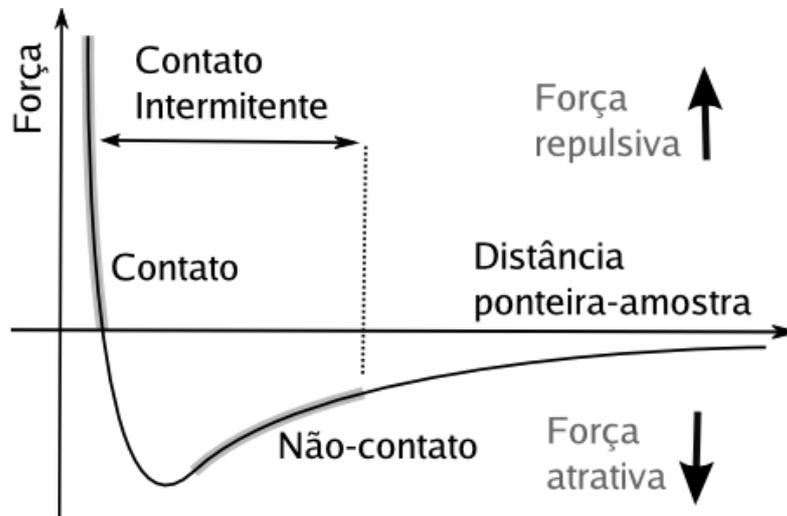


Figura 17. Variação das forças interatômicas de van der Waals com a distância ponteira-amostra. Adaptada da referência 106.

Quanto à oscilação da ponteira, os modos de varredura podem ser classificados em estáticos ou dinâmicos. Nos modos estáticos, o cantilever varre a amostra sem oscilar, enquanto nos modos dinâmicos, ele varre a amostra oscilando em uma determinada frequência, que pode ser a sua frequência natural de oscilação (nesse caso, o modo de varredura além de dinâmico, é classificado como ressonante) ou uma frequência diferente (em que a varredura é classificada como não-ressonante). Dessa forma, o modo de varredura em contato, em que a ponteira varre a amostra sem oscilar, é um exemplo de modo estático enquanto o modo de não-contato ou contato intermitente são exemplos de varreduras dinâmicas e ressonantes. A seguir, no item 2.1.2, trataremos do módulo de força pulsada, que é um exemplo de modo de varredura não-ressonante [110].

O sinal analisado nos modos de varredura estáticos é o resultado da torção ou deflexão do cantilever que ocorre quando o mesmo percorre a amostra. Esses movimentos são detectados por um laser focalizado que incide na parte posterior do cantilever e que é refletido atingindo um detector sensível à posição, por exemplo, um fotodiodo segmentado em quatro quadrantes. As diferenças na corrente entre os quadrantes superior e inferior e entre o da direita e o da esquerda podem ser usadas para determinar a posição do laser no detector, que está diretamente relacionada aos movimentos do cantilever e, portanto, às interações ponteira-amostra. A diferença entre a intensidade do

sinal no quadrantes superior e no inferior é proporcional à deflexão do cantilever na direção normal, enquanto a diferença entre a intensidade do sinal entre o quadrante da direita e o da esquerda correspondem aos movimentos de torção do cantilever [110].

As varreduras estáticas podem ser feitas à altura constante ou à força constante. No caso de altura constante, a posição do scanner no eixo z é mantida fixa (como está representado na Figura 18(a) e as variações na deflexão do cantilever são usadas diretamente para construir a imagem topográfica. Esse modo de varredura é mais rápido, mas só funciona bem em amostra muito planas [108].

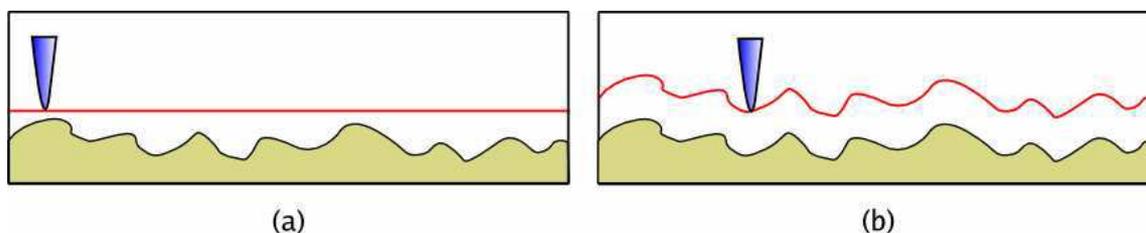


Figura 18. Representação dos modos de varredura em microscopia de sonda: (a) à altura constante; (b) à força constante.

Varrendo à força constante (Figura 18(b)), o sinal que chega ao detector é usado pelo sistema de retroalimentação para controlar a altura do scanner, fazendo-o subir ou descer para manter a força de interação ponteira-amostra sempre constante. O modo de força constante é o mais utilizado, mas como sua resposta depende da retro-alimentação, a varredura é mais lenta [108].

O sinal medido nos modos de varredura dinâmicos ressonantes, como o de não contato e contato intermitente, é a mudança na fase, na amplitude ou na frequência de oscilação do cantilever. Essas mudanças são tipicamente analisadas por um amplificador do tipo *lock-in* [110]. No modo de contato intermitente, a amplitude média de oscilação do cantilever é mantida constante, de modo que não há um controle sobre a força real aplicada à amostra. Nos modos não-ressonantes, esse controle é possível.

Para obtenção das imagens topográficas de AFM apresentadas nesta tese, foi utilizado o modo de varredura de não-contato. Neste modo, a sonda oscila próximo da

superfície da amostra em sua frequência natural de ressonância (tipicamente entre 100 e 400 kHz) e com amplitude de algumas centenas de angstroms [107].

A interação com a amostra em cada ponto da varredura causa variações na sua frequência, amplitude de oscilação e na fase. As variações na frequência de ressonância (f), por exemplo, podem ser utilizadas para formar a imagem topográfica. A relação entre f e a topografia é a seguinte: a frequência varia com a raiz quadrada da constante de mola (k) da sonda, que por sua vez, varia com o gradiente de força entre a sonda e a amostra. Como essas forças dependem da distância ponteira-amostra e, portanto da topografia da superfície, variações em f podem ser usadas para medir mudanças na topografia. Quando a sonda se aproxima da amostra, as forças atrativas diminuem sua frequência de oscilação e quando a sonda se afasta da superfície, essas forças diminuem e a frequência aumenta [102,106].

Em varreduras à força constante, o sistema detector analisa as variações na frequência e na amplitude de oscilação e ativa a malha de retro-alimentação que aplica uma voltagem à cerâmica piezoelétrica do scanner fazendo com que ele se mova eixo z , afastando ou aproximando a ponteira e a amostra de modo a manter constante a força. Essa voltagem é então convertida em unidades de comprimento e utilizada para construir a imagem topográfica. A resolução e o tamanho da imagem são determinados pelo número de pontos medidos (*píxeis*) e pela distância entre esses pontos.

2.1.2. Introdução ao modo de força pulsada

O DPFM^{ix}, ou modo de força pulsada digital, é um modo não-ressonante, de contato intermitente que permite obter informações sobre propriedades mecânicas na superfície da amostra como adesão, dureza e viscosidade [111]. O modo de varredura é chamado de contato intermitente porque a ponteira e a amostra são continuamente colocadas em contato e afastadas em cada ciclo, graças ao movimento da cerâmica piezo

^{ix} DPFM, do inglês *digital pulsed force mode*.

elétrica na direção z [111,112].

A movimentação do z -piezo é determinada pelo módulo DPFM, que pode ser externamente acoplado a um microscópio de força atômica e que controla (ou modula) toda a trajetória de aproximação e afastamento entre a ponteira e a amostra, fazendo o cantilever vibrar com frequência e amplitude específicas e controlando o movimento para que a força máxima de contato entre a ponteira e a amostra seja sempre a mesma. A frequência aplicada pode variar entre 10 Hz e 10 kHz e a amplitude entre 10 e 500 nm, sendo que ambas podem ser selecionadas pelo usuário.

Um valor típico de frequência utilizado é de 1 kHz e a amplitude do sinal é ajustada de forma que a ponteira entre em contato com a amostra e perca esse contato em cada ciclo [111,113]. Além disso, ao contrário do que ocorre nas varreduras em não-contato, a sonda varre a amostra oscilando em uma frequência menor que a sua frequência natural de ressonância.

Esse modo pode ser comparado à técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA)^x bastante utilizada na área de materiais para medidas de propriedades elásticas das amostras, com a diferença que, o DMA mede propriedades dos corpos de prova como um todo e o DPFM mede apenas propriedades superficiais. Várias curvas força-distância são medidas sobre uma área na superfície da amostra, ao mesmo tempo em que a imagem topográfica é obtida.

A Figura 19 mostra o sinal de força exercido sobre a ponteira quando ela tem seu movimento controlado pelo módulo de força pulsada a partir da aplicação de uma voltagem de modulação senoidal (linha pontilhada verde) e o sinal de força resultante sobre ela considerando a modulação e a interação com a amostra (linha azul) em função do tempo. Cada ciclo representa o sinal de força resultante sobre a ponteira em movimento de aproximação e afastamento da amostra (Figura 19).

Acompanhando o sinal de força na Figura 19 (da esquerda para direita) temos, inicialmente, uma linha base quando a ponteira está bem acima e afastada da superfície da amostra. Aproximando-se da superfície, a ponteira entra em contato com a amostra e

^x DMA, do inglês dynamical mechanical analysis.

sofre efeito de forças atrativas (negativas) entre a ponteira e a superfície. Assim, observa-se um pequeno pico quando ponteira e amostra entram em contato (*snap-in*). À medida que o piezo empurra a amostra contra a ponteira (ou a ponteira em direção à amostra, dependendo do equipamento), a força repulsiva (positiva) exercida pela amostra atinge um valor máximo ($F_{\text{máx}}$). Esse valor é reconhecido pelo módulo como o valor máximo determinado pelos parâmetros experimentais. Então, o módulo faz o piezo recuar, a intensidade da força repulsiva diminui e o sinal de força muda de repulsivo para atrativo. Finalmente, a amostra perde contato com a superfície quando a força que obriga o cantilever a recuar é maior que a força atrativa entre a ponteira e a amostra. Neste ponto, há um segundo pico de força (pico de adesão ou *pull-off*), porque forças adesivas mantêm ponteira e amostras presas uma à outra. Perdendo o contato com amostra, o cantilever oscila em torno da linha base e o ciclo se reinicia [111-114].

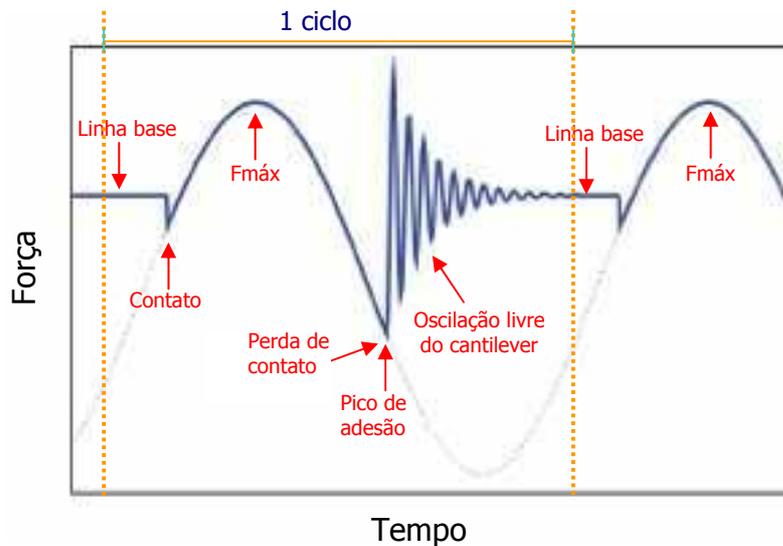


Figura 19. Voltagem de modulação senoidal aplicada pelo DPFM à ponteira (linha verde pontilhada) e sinal de força resultante sobre a ponteira considerando a modulação e a interação com a amostra (curva azul). A região entre as linhas laranjas pontilhadas corresponde a 1 ciclo. Adaptada da referência 111.

O módulo DPFM vai medindo automaticamente e seqüencialmente curvas força-distância em cada ponto da imagem. Com informações retiradas das curvas obtidas em

cada ponto, o módulo constrói imagens que contém informações sobre as propriedades mecânicas na superfície da amostra. Cada região da curva fornece um tipo de informação e é chamada janela de observação. As imagens mais comuns que podem ser obtidas simultaneamente sobre uma amostra são imagens de topografia, de adesão e de dureza [111,113].

A imagem de dureza é obtida na região representada pela cor laranja na curva do DPFM que aparece na Figura 20. A dureza 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 e que a força repulsiva aumenta. Em regiões moles da amostra, a inclinação da curva é menor que em regiões mais duras [111] e essas diferenças são a fonte do contraste em uma imagem de dureza.

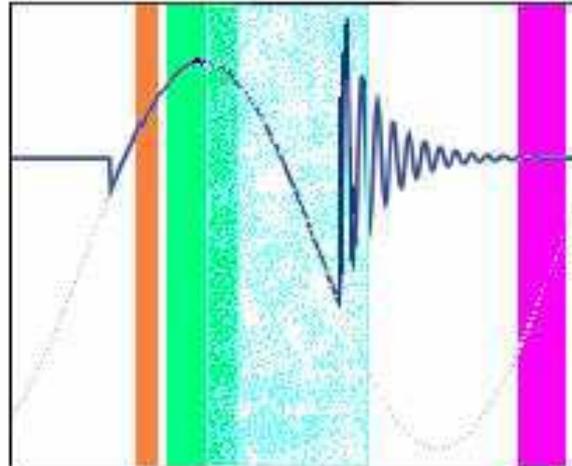


Figura 20. Curva de força sobre a ponteira, resultante da modulação e da interação com a amostra mostrando em que regiões (janelas de observação) são obtidas cada tipo de imagem: dureza (região laranja); topografia (região verde); adesão (região azul) e linha base (região magenta).

A imagem topográfica está relacionada à região de força máxima e é obtida a partir da janela de observação que aparece em verde na Figura 20. A cada ciclo (Figura 19), a ponteira penetra na amostra até que a força de repulsão entre elas é máxima. Esse valor de força máxima é sempre constante e para mantê-lo constante, o DPFM realimenta

os circuitos de controle do AFM com um determinado valor de voltagem [111]. Esse valor de voltagem realimentado é que é utilizado para construir a imagem topográfica.

A força máxima de adesão é determinada a partir dos valores contidos na região azul da curva, que inclui o pico de adesão. A força de adesão é a diferença entre a força mínima no pico de adesão e o valor da linha base. Regiões da amostra que aderem mais fortemente à ponteira apresentam curvas de força com picos de adesão mais profundos do que regiões que aderem fracamente à ponteira. Essas diferenças são registradas e utilizadas para formar contraste nas imagens de adesão [111,113].

Após soltar-se do contato com a amostra, o cantilever volta a oscilar livremente. À essa distância, a ponteira sente a influência, sobretudo, de forças de longo alcance eletrostáticas e magnéticas e seu movimento pode variar durante a varredura em diferentes regiões da amostra. A força média medida em uma determinada região quando a ponteira está bastante afastada da superfície é usada como linha base e como valor zero de referência para outras medidas de força, como força de adesão e força máxima [111,112], de acordo com o valor que aparece na região magenta da Figura 20.

2.1.2.1. Aplicações da técnica de DPFM

O módulo DPFM tem sido aplicado ao estudo de diferentes sistemas. Por exemplo, para a avaliação de propriedades adesivas em superfície de silício funcionalizado com silanos [113] e em blendas de poli (meta-acrilato de metila) (PMMA) com o copolímero estatístico estireno-*c*o-butadieno (SBR) e com o copolímero estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno (SBS) [115].

Propriedades mecânicas em filmes de PMMA com 35 nm de espessura foram estudadas por Hinz e colaboradores. Curvas força x distância foram medidas sobre o filme em temperaturas próximas à da transição vítrea do polímero, criando indentações permanentes. Os valores de profundidade de indentação, de energia de histerese e as curvas força x distância foram obtidas em função da temperatura [116].

A técnica também foi usada para estudar o efeito da temperatura na força de adesão de filmes de poliestireno com diferentes valores de massa molar e de temperatura de transição vítrea [112]. Em nosso grupo de pesquisa, a técnica foi utilizada para obtenção de mapas de dureza em blendas de nylon-6 e borracha de etileno-*cis*-propileno-*cis*-dieno (EPDM) com 20% de teor de borracha e compatibilizadas com anidrido maleico [117].

Uma aplicação bastante original da técnica foi utilizá-la na detecção de moléculas isoladas de poli (4-estireno sulfonato de sódio) sobre superfícies rugosas [114]. Variações topográficas na superfície dificultam muito a detecção de moléculas isoladas de polímeros, especialmente quando as ondulações superficiais são da mesma ordem de grandeza das moléculas poliméricas. Com essa técnica, a diferença entre as forças adesivas ponteira-polímero e ponteira-substrato são usadas para identificar as macromoléculas.

2.1.3. Introdução à microscopia eletrônica de varredura.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV^{xi} ou SEM^{xii}) permite a obtenção de imagens superficiais de sólidos orgânicos e inorgânicos e tem sido extensivamente utilizada em diversas áreas de pesquisa, sobretudo em biologia, geologia e ciência dos materiais.

As imagens obtidas por essa técnica são formadas a partir da interação de um feixe de elétrons focalizado sobre a amostra e que varre a sua superfície ponto a ponto durante a análise. Interações que ocorrem entre os elétrons do feixe primário e a amostra podem dar origem a elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-x característicos e fótons de várias energias. Esses elétrons são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra e revelam importantes características da mesma, como composição elementar, topografia, cristalografia, potencial elétrico, campo

^{xi} A sigla MEV será usada tanto para designar a técnica (microscopia) quanto o equipamento (microscópio).

^{xii} SEM, do inglês *scanning electron microscopy* (ou *microscope*). Ambas as siglas (MEV ou SEM) são igualmente usadas.

magnético local e outras propriedades [118,119]

Elétrons secundários (SEI)^{xiii} e retroespalhados (BEI)^{xiv} são os mais comumente utilizados para obtenção de micrografias eletrônicas de varredura. Além disso, a utilização de detectores de raios-x acoplados aos microscópios tem permitido a obtenção de imagens de distribuição química elementar sobre a amostra, que também são de grande interesse. No caso deste trabalho, as imagens adquiridas foram de elétrons secundários.

As principais vantagens do SEM são a sua alta resolução, que pode chegar a ser da ordem de 2 a 5 nm, ou mesmo de 1 nm para os FESEM^{xv}. Essa resolução é bem melhor do que a obtida no microscópio ótico convencional, que é de 0,5 μm [120]. Além disso, as imagens têm aparência tridimensional, um resultado da alta profundidade de campo que pode ser obtida e dos efeitos de contraste (claro-escuro) produzidos pelos elétrons secundários e retroespalhados [118,120]. A aparência tridimensional facilita muito a interpretação das imagens, por exemplo, quando comparadas com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

A preparação de amostras também é relativamente fácil, uma vez que elas não precisam ter transparência eletrônica. Amostras eletricamente isolantes são recobertas com películas muito finas de materiais condutores, como a grafite, o ouro ou uma liga de ouro-paládio. O recobrimento aumenta a produção de elétrons secundários, o escoamento de cargas elétricas e a dissipação de energia térmica gerados pela incidência do feixe de elétrons [118,121].

Uma outra vantagem desta técnica é que ela permite a obtenção de imagens com uma gama de aumentos muito variável. Para alguns estudos, aumentos pequenos são muito úteis porque permitem comparar as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com as obtidas por microscopia ótica e mesmo com macrografias.

No caso específico deste projeto, a possibilidade de trabalhar com aumentos variáveis permite observar regiões extensas sobre a superfície do substrato e avaliar quão

^{xiii} SEI, do inglês *secondary electron image*.

^{xiv} BEI, do inglês *backscattered electron image*.

^{xv} FESEM, do inglês *field emission electron microscope*.

grande é a área pela qual se estende um determinado padrão, possibilitando a obtenção de imagens representativas do todo. Além disso, a facilidade de localizar regiões específicas sobre a amostra permite caracterizar todos os tipos de morfologias presentes, em todos os domínios de uma amostra.

2.1.3.1. Componentes do microscópio eletrônico de varredura

Os componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura são a coluna ótico-eletrônica (formada pelo canhão de elétrons e sistema de demagnificação^{xvi}), o sistema de varredura, a câmara de amostra, os detectores e o sistema eletrônico de controle e processamento das imagens [120]. Na Figura 21, encontra-se uma representação esquemática dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

O canhão é responsável pela produção de um feixe de elétrons com energia em uma faixa adequada, em geral entre 1 e 40 keV. Como o diâmetro do feixe produzido é muito grande para gerar imagens com boa resolução, lentes eletromagnéticas são usadas para reduzir o diâmetro do mesmo e focalizá-lo sobre a amostra. O sistema de varredura deflete o feixe nas direções vertical e horizontal, fazendo com que ele varra a amostra ponto a ponto. Os elétrons do feixe interagem com a região próxima à sua superfície (até uma profundidade média de 1 μm) gerando fótons e partículas que são capturados por detectores específicos e usados para formar a imagem [120,121].

^{xvi} Demagnificação é sinônimo de redução do diâmetro do feixe de elétrons.

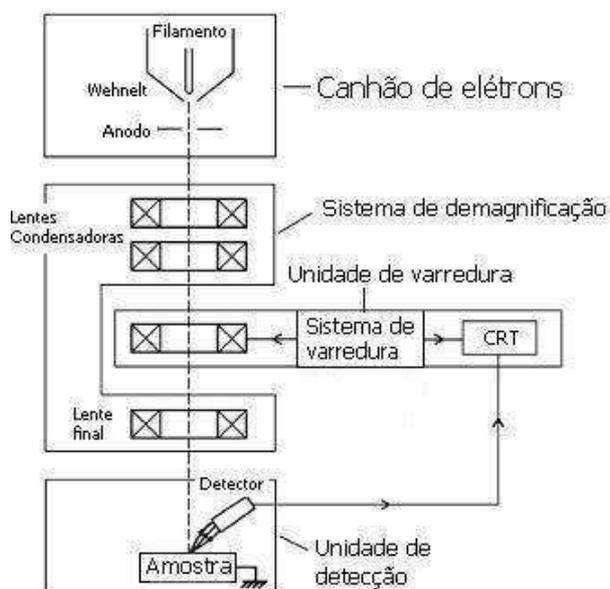


Figura 21. Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura mostrando o canhão de elétrons, as lentes, a unidade de varredura, a câmara de amostra, a unidade de detecção e o sistema de controle e processamento das imagens (CRT). Adaptada da referência 120.

Canhão de elétrons

A função do canhão de elétrons é produzir um feixe de elétrons estável e com intensidade adequada e acelerá-lo para o interior da coluna do MEV. As três principais fontes de elétrons existentes são as fontes termiônicas de tungstênio (W) (utilizadas nos MEV convencionais) e de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e as fontes por emissão de campo presentes nos FESEM [119,121,122]. Cada uma delas tem características próprias quanto à intensidade e estabilidade da corrente de elétrons produzida, tamanho e tempo de vida da fonte. O filamento de tungstênio tem sido a fonte mais utilizada nos últimos 50 anos pela maioria dos microscópios eletrônicos, o que é consequência do seu baixo custo, boa estabilidade de corrente e bom desempenho, ainda que as outras duas fontes citadas

apresentem brilho^{xvii} mais intenso [120].

Será descrita aqui apenas a fonte termiônica de tungstênio que além de ser a mais comum é a utilizada no equipamento da marca JEOL com o qual foram obtidas as imagens apresentadas neste trabalho. Essa fonte consiste de três elementos (tipo triodo): um fio de tungstênio que atua como cátodo, um cilindro de Wehnelt e um ânodo, conforme esquematizado na Figura 22. Esses três componentes são mantidos a diferentes voltagens graças a conexões apropriadas com uma fonte externa de alta voltagem [120].

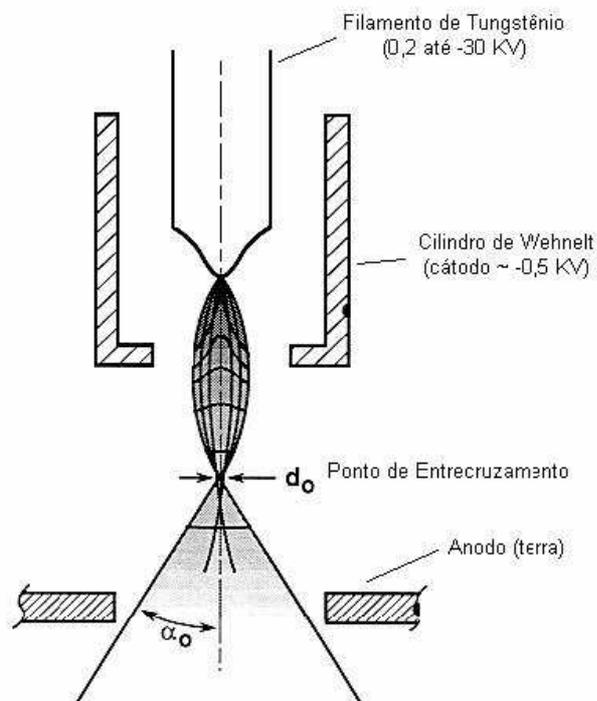


Figura 22. Esquema de um canhão de elétrons do tipo triodo mostrando o filamento de tungstênio, o cilindro de Wehnelt e o ânodo. Adaptado da referência 120.

Um filamento típico de tungstênio tem cerca de 100 μm de diâmetro, um formato de V e emite elétrons em todas as direções quando é aquecido resistivamente pela fonte (cuja voltagem varia entre 200V e -30 kV). Na Figura 23, há uma imagem mostrando um

^{xvii} O brilho é um parâmetro usado para caracterizar fontes emissoras de elétrons que considera tanto a densidade de corrente quanto a divergência do feixe.

filamento de tungstênio típico.

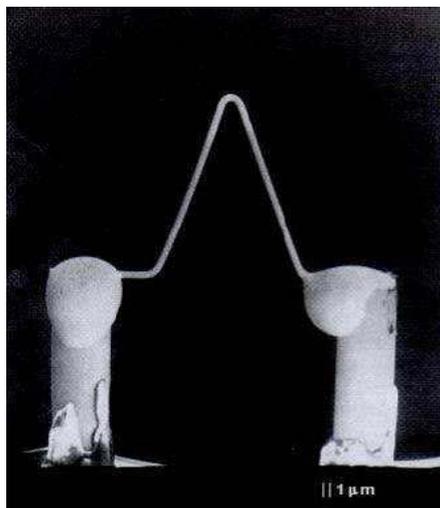


Figura 23. Micrografia eletrônica de varredura de um filamento de tungstênio. Extraída da referência 123.

Fontes termiônicas têm seu funcionamento baseado no fenômeno de emissão termiônica, que ocorre quando a temperatura de um material é suficiente para que uma fração significativa de seus elétrons supere a barreira de energia que os prende ao material (função de trabalho, W) e consiga escapar para a fase gasosa circundante. Um fio de tungstênio é uma fonte termiônica bastante adequada uma vez que esse material possui um valor de função de trabalho relativamente baixo (cerca de 4,5 eV), quando comparado a outros metais e é capaz de produzir um bom fluxo de elétrons em temperaturas bem mais baixas que o seu ponto de fusão (a temperatura de emissão do W é de cerca de 2420 °C e a de fusão é de 3410 °C), o que faz com que a evaporação do material seja baixa e, conseqüentemente, que o tempo de vida do filamento seja maior [123]^{xviii}.

^{xviii} O ouro, por exemplo, tem função de trabalho $W_{Au} = 5,2$ eV e ponto de fusão de 1063 °C e a platina tem $W_{Pt} = 5,7$ eV e ponto de fusão de 1773 °C.

A função do cilindro de Wehnelt (com potencial de cerca de -500 V) é repelir os elétrons emitidos pela fonte, focalizando-os para dentro da coluna e controlar a emissão eletrônica [121,123].

O feixe é então acelerado em direção ao ânodo que é mantido a uma diferença de potencial de cerca de zero volts (sendo, portanto, muito mais positivo do que o filamento e o cilindro de Wehnelt). Uma fração destes elétrons passa pelo orifício central do ânodo e o resultado é um feixe de elétrons com pequeno diâmetro focalizado em um ponto perto do ânodo chamado de cruzamento (do inglês *crossover*). O ponto de cruzamento é o primeiro foco e seu diâmetro dependerá da voltagem aplicada no cilindro de Wehnelt. Em cada lente eletromagnética e nas aberturas existentes ao longo da coluna, o feixe é demagnificado um pouco mais fazendo com que a densidade de corrente que atinge a amostra seja algumas ordens de grandeza menor que no canhão [120].

Sistema de lentes: condensadoras e objetiva

Fazem parte do sistema de lentes duas condensadoras, posicionadas logo na entrada da coluna e uma lente objetiva posicionada mais no final. A função das condensadoras é reduzir o diâmetro do feixe (que, no cruzamento, tem cerca de $10\text{-}50$ μm) até que seu diâmetro final, ao atingir a amostra, seja de 1 μm a 1 nm. Já a lente objetiva atua no sentido de focalizar a imagem, variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico e corrigindo aberrações esféricas [120,122].

Elétrons podem ser focalizados pela ação de campos elétricos ou de campos magnéticos. Enquanto a primeira focalização que ocorre no canhão e que dá origem ao ponto de cruzamento é feita por um campo eletrostático, as outras lentes dentro da coluna, na maioria dos microscópios, são lentes eletromagnéticas [120].

Lentes eletromagnéticas têm formato cilíndrico, com paredes envolvidas por bobinas de fios de cobre, pelas quais passa corrente quando a lente está em operação. Esta configuração cria um campo magnético homogêneo no buraco central do cilindro, através do qual passa o feixe de elétrons a ser focalizado [118,122,123]. Na Figura 24,

encontra-se uma representação esquemática de uma lente eletromagnética.

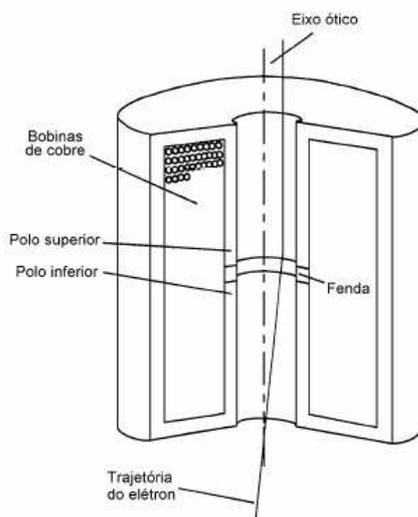


Figura 24. Esquema de uma lente eletromagnética mostrando as bobinas de fios de cobre e a fenda. Adaptado da referência 123.

Na parte central da lente, existe uma fenda capaz de desviar elétrons que se encontram fora do eixo ótico. O grau de deflexão dos elétrons com a mesma energia será maior para aqueles que se encontram mais distantes do eixo ótico. A deflexão também irá depender da energia dos elétrons do feixe e da intensidade da corrente nas bobinas de cobre: quanto menor a energia dos elétrons, maior será a deflexão e quanto maior a intensidade de corrente nas bobinas, maior o campo elétrico no interior da lente e maior a deflexão dos elétrons. Quanto mais elétrons são defletidos para fora da lente, menor será o diâmetro do feixe eletrônico que atinge a amostra, mas menor também será a intensidade do feixe [123].

Antes de incidir sobre a amostra, o feixe atravessa um diafragma que limita sua divergência. A abertura desse diafragma depende do tipo de sinal que será utilizado para formar a imagem e vai determinar características como a profundidade de foco e a nitidez.

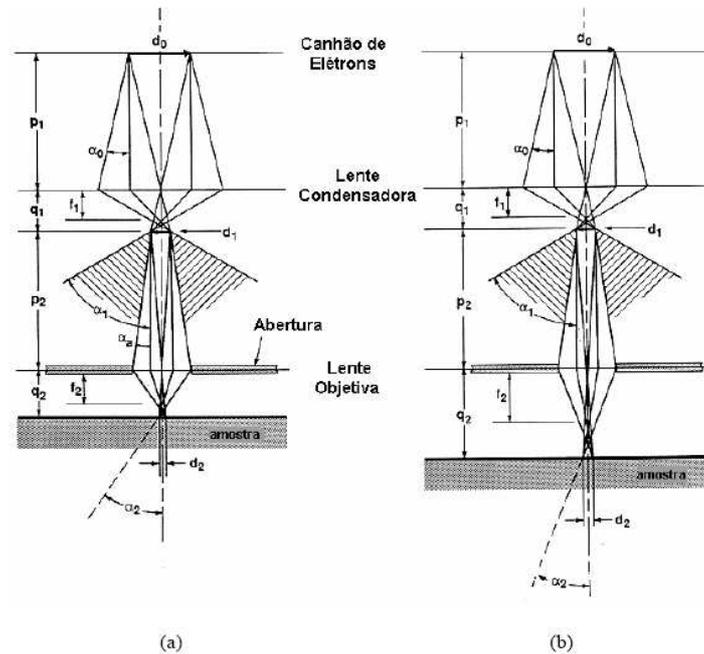


Figura 25. Ótica da demagnificação do feixe eletrônico para uma coluna com uma lente condensadora e uma objetiva: (a) pequena distância de trabalho^{xix} e (b) grande distância de trabalho. Adaptado da referência 120.

A melhor resolução possível que pode ser obtida em uma imagem, assim como o contraste e a profundidade de campo dependem principalmente de três parâmetros do feixe de elétrons: (1) o diâmetro do feixe focalizado que atinge a amostra (d_2 , na Figura 25), comumente chamado de *spot size*; (2) a corrente eletrônica neste feixe (i_f), que determina a intensidade dos sinais emitidos pela amostra (como elétrons secundários, retroespalhados e raios-x) e (3) o ângulo de convergência do feixe (α_2), determinado como o semi-ângulo que o cone de elétrons focalizado sobre a amostra faz com a linha central do feixe [123].

A alta resolução de uma imagem é determinada pelo valor de d_2 , que deve ser o menor possível. Para obter melhor qualidade da imagem e para microanálises de raios-x, a corrente i_f deve ser maximizada e para se obter maior profundidade de campo (onde se

^{xix} A distância de trabalho (WD, do inglês *work distance*) é a distância entre a parte inferior da lente objetiva e a amostra.

consegue focalizar simultaneamente várias alturas na superfície da amostra), α_2 deve ser o menor possível. No entanto, à medida que diminuimos d_2 e α_2 , a corrente i_f também diminui. Cabe ao operador variar esses três parâmetros de maneira a encontrar as melhores condições para obtenção de imagens em cada situação.

Sistema de varredura

Para que a imagem seja construída ponto a ponto, é necessário um sistema de deflexão que seja capaz de varrer o feixe sobre uma linha no plano da superfície da amostra, depois na linha seguinte e assim sucessivamente até obter a imagem de uma região retangular sobre a amostra, formando um padrão x,y em que cada ponto de varredura sobre a superfície está associado a um ponto na imagem formada na tela do monitor. Dois pares de bobinas eletromagnéticas situadas dentro da lente objetiva são usados para controlar a varredura do feixe: um par é responsável pela deflexão no eixo x e outro no eixo y [120,121].

O aumento ou ampliação da imagem é dado pela razão entre o tamanho da imagem que aparece na tela de observação e o tamanho da área varrida pelo feixe sobre a amostra. Para obtenção de imagens com pequena magnificação, o feixe varre uma região relativamente grande sobre a superfície da amostra e a imagem desta área é então aumentada algumas vezes até atingir o tamanho da tela de observação. Imagens com grande aumento são obtidas quando o feixe varre pequenas regiões sobre a amostra, que são aumentadas várias vezes até chegar ao tamanho da tela. Dessa forma, por exemplo, uma área com 100 μm de lado que é varrida sobre a amostra deverá ser ampliada 1000 vezes para aparecer na tela de observação como uma imagem de 10 cm de lado [123].

Todo o conjunto formado pelo canhão, as lentes condensadoras e as bobinas que promovem os movimentos de varredura do feixe constituem a coluna do MEV. A coluna é mantida sob vácuo que no caso dos microscópios convencionais é da ordem de 10^{-5} mbar e nos microscópios por emissão de campo é da ordem de 10^{-8} mbar.

Detectores

Cada um dos fótons ou partículas produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra, requer um tipo de detector específico para coletá-lo e transformá-lo em um sinal elétrico que possa ser usado para formar uma imagem. Elétrons secundários são coletados por detectores do tipo Everhart-Thornley (E-T), que consistem em uma grade coletora, um cintilador e uma fotomultiplicadora. Esse detector fica localizado ao lado da amostra em um determinado ângulo e é eletricamente isolado do resto do microscópio [118,120,121].

Na Figura 26, encontra-se uma representação esquemática de um detector do tipo Everhart-Thornley, em que aparece o feixe incidente (Beam), elétrons retroespalhados (B), elétrons secundários (ES), a grade coletora (F), o cintilador (S), o tubo de luz (TB) e a fotomultiplicadora (FM).

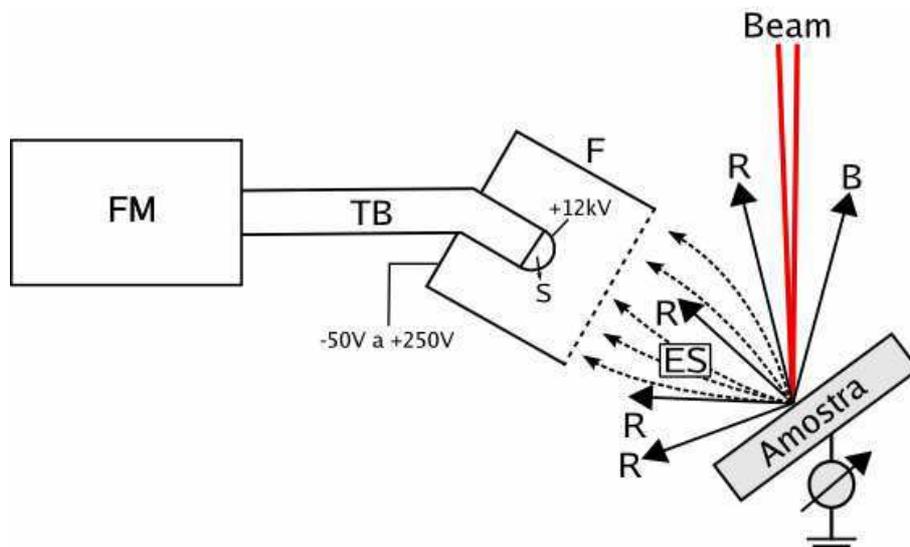


Figura 26. Representação esquemática de um detector de elétrons secundários do tipo Everhart-Thornley, mostrando o cintilador (S), o tubo de luz (TB) e a fotomultiplicadora (FM).

A grade coletora fica posicionada em frente ao detector; ela é mantida a uma diferença de potencial positiva de cerca de + 300V e é capaz de defletir a trajetória dos elétrons secundários de baixa energia (até 50 eV) emitidos pela amostra, atraindo-os na

direção do cintilador. Uma pequena fração de elétrons retroespalhados também é atraída por essa grade e todos os elétrons que entram no detector são acelerados na direção do cintilador por uma tensão de cerca de + 10 kV aplicada sobre a cobertura de alumínio do mesmo [121,123].

Com a energia adquirida neste percurso, os elétrons chocam-se contra o material do cintilador produzindo fótons de luz. Esses fótons serão transportados através de uma guia de luz até a fotomultiplicadora, que irá amplificar e converter o sinal luminoso em sinal elétrico. Através de um sistema denominado cascata de elétrons, uma fotomultiplicadora pode amplificar o sinal elétrico produzido por elétrons secundários até 10^8 vezes com um ruído muito baixo [123].

Elétrons retroespalhados, que são mais energéticos, também podem ser coletados neste tipo de detector, desde que seja aplicada uma tensão adequada na grade coletora de modo a repelir os elétrons secundários e capturar somente os retroespalhados. No entanto, a utilização deste tipo de detector na detecção de elétrons retroespalhados não produz imagens com bom contraste porque o sinal é muito fraco.

2.1.3.2. Interações do feixe com a amostra

As interações elétron-amostra podem ser divididas em duas classes: (1) interações elásticas e (2) interações inelásticas.

Eventos de espalhamento elástico alteram a trajetória dos elétrons do feixe, mas não a sua energia cinética. São as interações elásticas as responsáveis pelo retroespalhamento de elétrons, que constituem um sinal importante nas análises de microscopia eletrônica de varredura. A emissão de elétrons retroespalhados pela superfície da amostra depende do número atômico médio local no ponto de incidência, porque fenômenos de espalhamento elástico são resultado da interação dos elétrons com o núcleo dos átomos presentes na amostra (espalhamento de Rutherford) [119].

Além do número atômico dos elementos constituintes, a topografia da amostra e o ângulo de incidência dos elétrons (no caso de amostras cristalinas) também influenciam a

emissão de elétrons retroespalhados. Pontos com maior número atômico médio aparecerão mais brilhantes na imagem, assim como regiões mais altas na superfície ou em ângulo com o feixe incidente [123].

Por outro lado, fenômenos de espalhamento inelástico de vários tipos resultam de interações entre elétrons primários do feixe incidente e elétrons presentes nos átomos da amostra, envolvendo transferência de energia. Como resultado destas interações, elétrons de várias camadas dos átomos da amostra poderão ser excitados ou mesmo liberados resultando na formação de elétrons secundários, elétrons Auger, raios-x, catodoluminescência (com emissão de radiação eletromagnética na região do visível, ultravioleta ou infravermelho), emissão de fônons (devido às vibrações de rede) e emissão de plasmon (devido a oscilações eletrônicas em metais) [119,122].

Elétrons secundários são formados quando elétrons altamente energéticos (do feixe ou elétrons retroespalhados) chocam-se inelasticamente com elétrons fracamente ligados na camada de valência dos átomos da amostra e esses últimos adquirem energia cinética suficiente para migrar pelo sólido. Os elétrons da amostra assim excitados são chamados de elétrons secundários e em sua trajetória pela amostra estão sujeitos a novos eventos de espalhamento inelástico e perda de energia. Assim, elétrons secundários são produzidos durante toda trajetória do elétron primário pela amostra, mas somente os que se encontram próximo à superfície e que têm energia suficiente para escapar da amostra serão detectados [119,121].

Se um desses elétrons atinge a superfície da amostra ainda com energia suficiente para superar a barreira de energia, ele irá se desprender do sólido e poderá ser capturado pelo detector como um elétron secundário. Por definição, todos os elétrons emitidos pela amostra com energia menor que 50 eV são chamados de elétrons secundários. A maioria dos elétrons secundários (cerca de 90 %) que conseguem se desprender da amostra tem energia menor que 10 eV [120].

A profundidade de penetração dos elétrons na amostra (volume de interação) dependerá da composição do material (número atômico e estrutura) e da energia do feixe primário. Elétrons secundários possuem um pequeno volume de interação, fornecendo assim, imagens de microscopia eletrônica de varredura com resolução muito

boa [119,122].

O caráter tridimensional característico das imagens de MEV é consequência do ângulo de incidência do feixe primário em relação à topografia da amostra, do ângulo entre a amostra e o detector e da contribuição dos elétrons retroespalhados por superfícies frontais ao detector. As variações de contraste, de forma geral, ocorrem devido à variação no número de elétrons que são emitidos pela amostra e que atingem o detector. Os principais tipos de contraste são: contraste de topografia, de inclinação da superfície, contraste de composição e de voltagem [119,123].

O contraste de topografia é formado quando há variações na superfície da amostra, como rugosidades, por exemplo. Elétrons emitidos por regiões voltadas para o detector não são obstruídos em seu caminho, sendo praticamente todos detectados e fazendo com que essas regiões apareçam mais claras na imagem. Por outro lado, elétrons emitidos por regiões não voltadas diretamente para o detector, são obstruídos, podendo ser reabsorvidos pela própria amostra, fazendo com que essas regiões apareçam mais escuras na imagem [123].

Quando a amostra é inclinada em relação ao feixe de elétrons primários, a emissão de elétrons secundários aumenta e também o contraste. Isso ocorre porque a inclinação aumenta a interação do feixe com a superfície, aumentando assim a probabilidade de emissão de elétrons secundários. Pequenos detalhes na superfície da amostra podem tornar-se visíveis com a inclinação da mesma.

Um outro tipo de contraste é causado pela maior emissão de elétrons secundários nas bordas de alguns detalhes sobre as amostras, isso porque o ângulo do feixe primário em relação à borda faz com que o volume de interação seja maior, aumentando o brilho nestas regiões [121].

Contraste de composição é consequência sobretudo da emissão de elétrons secundários formados a partir de interações com elétrons retroespalhados. Enquanto elétrons secundários formados pela incidência do feixe primário fornecem informações sobre a topografia da amostra, elétrons secundários formados a partir de elétrons retroespalhados contêm informação sobre a composição química da mesma. O contraste de composição é dependente do número atômico dos elementos do material [121].

Contraste de voltagem ocorre em amostras que apresentam diferenças de potencial entre diferentes regiões da sua superfície e é muito útil para a indústria de semicondutores. Regiões com potencial positivo reduzirão a força de atração da grade coletora do detector e aparecerão mais escuras na imagem do que regiões com potencial zero. Por outro lado, regiões negativas aparecerão mais claras [121].

2.1.4. Introdução à microscopia eletrônica de transmissão

No microscópio eletrônico de transmissão (TEM)^{xx}, um feixe de elétrons acelerado por alta tensão atravessa e interage com uma amostra semi-transparente. As diversas interações feixe-amostra são caracterizadas por choques elásticos e inelásticos que constituem a essência do mecanismo de contraste para formação da imagem. Os elétrons que atravessam a amostra, ou seja, que são transmitidos, irão formar a imagem microscópica.

Nos microscópios eletrônicos de transmissão mais comuns, os chamados convencionais (CTEM)^{xxi}, a sonda é um feixe estático de elétrons acelerados, que percorre a coluna do microscópio sem sofrer desvios e é focalizado por lentes eletromagnéticas sobre a amostra. Existem também os microscópios eletrônicos de transmissão por varredura (STEM)^{xxii}, em que um conjunto de bobinas eletromagnéticas defletem o feixe nos eixos x,y fazendo-o varrer a amostra.

Será descrito aqui o funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão convencional que foi o utilizado para a obtenção das imagens apresentadas nesta tese.

^{xx} TEM, do inglês *transmission electron microscope (microscopy)*.

^{xxi} CTEM, do inglês *conventional transmission electron microscope*.

^{xxii} STEM, do inglês *scanning transmission electron microscope*.

2.1.4.1. Componentes do microscópio eletrônico de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão convencional é composto de um sistema de iluminação, um sistema formador da imagem, sistema para visualização e registro da imagem, sistema de vácuo e sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem [120]. Na Figura 27 há um esquema mostrando como se arranjam os componentes do TEM.

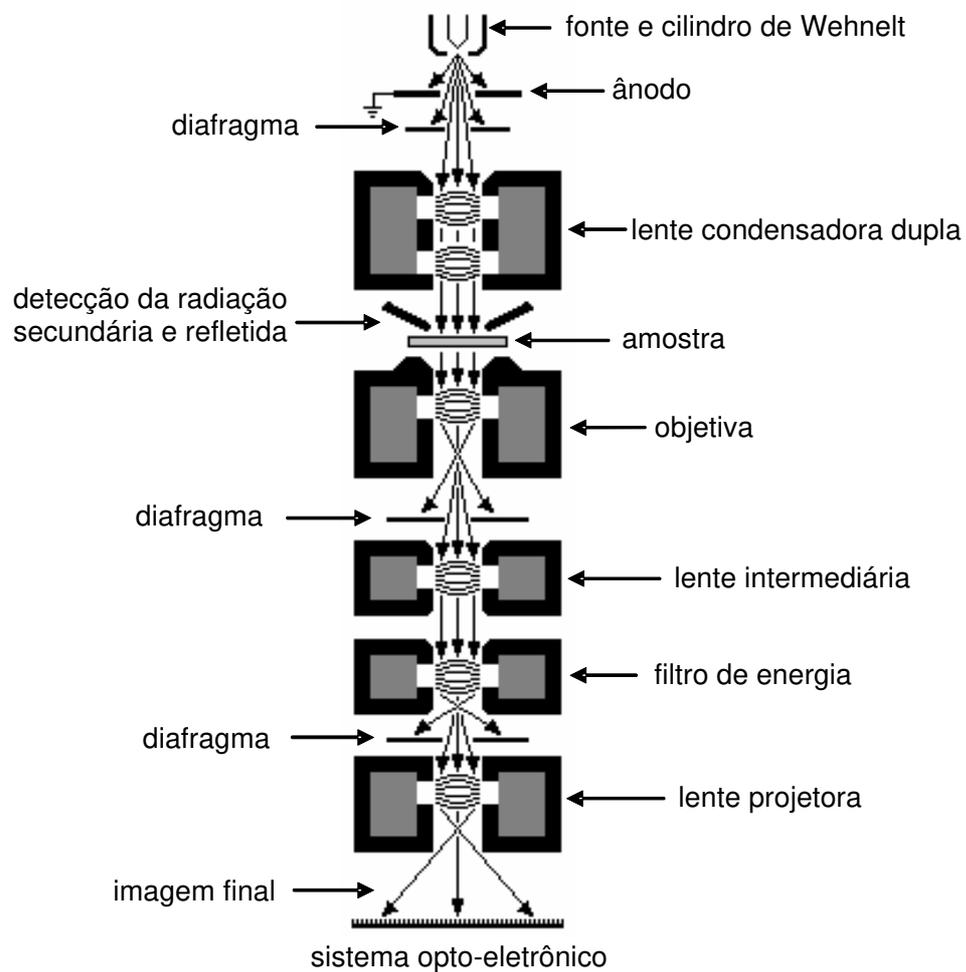


Figura 27. Esquema mostrando os componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

Sistema de iluminação

O sistema de iluminação, localizado no topo da coluna, é formado por uma fonte de elétrons e por um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras, responsáveis por regular a intensidade do feixe e direcioná-lo sobre a amostra. A principal função do sistema de iluminação é controlar o brilho com que a amostra será iluminada, o que definirá a qualidade da imagem [124].

A fonte de elétrons é um canhão eletrônico idêntico ao descrito para o microscópio eletrônico de varredura no item 2.1.3.1. [120,125]. Da mesma forma que para o SEM, podem ser utilizados dois tipos de fontes: as termiônicas (filamento de tungstênio ou cristal de LaB₆) ou as de emissão de campo [120]. Os elétrons emitidos pela fonte em todas as direções são focalizados pelo cilindro de Wehnelt para dentro da coluna e acelerados em direção ao ânodo por uma diferença de potencial, cuja intensidade é uma das características mais importantes do microscópio [120,122]. Os microscópios eletrônicos de transmissão convencionais atuam em faixas de tensão entre 50 e 200 kV, os de tensão intermediária entre 200 e 600 kV e existem ainda os de alta tensão, que podem chegar a até 2000 kV. O microscópio CEM 902 da Zeiss, utilizado neste trabalho, opera com 80 kV de tensão.

Após deixar o ânodo, os elétrons atravessam a coluna do microscópio até a amostra com velocidade constante. A coluna é mantida sob alto vácuo e as lentes condensadoras alteram apenas a trajetória dos elétrons do feixe, não a sua energia. Alguns equipamentos possuem apenas uma lente condensadora enquanto outros utilizam duas lentes acopladas. A função das condensadoras é focalizar o feixe de elétrons que emerge do canhão eletrônico e permitir um controle da quantidade de elétrons que atinge a amostra [120].

Sistema formador da imagem

As lentes no TEM podem ser classificadas em três tipos: as lentes condensadoras (que fazem parte do sistema de iluminação), a lente objetiva e as lentes intermediárias e projetoras (essas últimas fazem parte do sistema formador da imagem). Todas são eletromagnéticas e seguem a mesma configuração e princípio de funcionamento da lente do microscópio eletrônico de varredura. São formadas por um anel de ferro usinado envolto por uma espira de fio condutor e capazes de desviar a trajetória dos elétrons que passam pelo interior da lente [120,122,124].

Em cada conjunto de lentes do sistema formador de imagem são colocados diafragmas de diferentes diâmetros, que limitam a abertura do feixe, influenciando o contraste e a resolução da imagem final [122,124].

A lente objetiva forma a primeira imagem ampliada da amostra determinando a sua resolução e contraste e é certamente a lente mais complexa do equipamento, incluindo espaços para a introdução da amostra, lentes para correção de astigmatismo e um conjunto de diafragmas [122,125]. Através de um sistema de guia mecânica pode-se escolher entre três diafragmas com diâmetros diferentes (geralmente entre 30 e 90 μm). Essa escolha, tanto para a lente condensadora, quanto para a lente objetiva, será determinada pela técnica de observação utilizada, pela espessura da amostra e pelo tipo de imagem a ser obtida [124]. Quanto menor o diâmetro do diafragma menor será a divergência do feixe e maior será a resolução da imagem, entretanto, maior será o efeito da contaminação do mesmo provocada por moléculas que se depositam em sua borda.

A imagem formada pela lente objetiva será ampliada pelas lentes ou conjuntos de lentes intermediárias ou projetoras [122].

Amostras

As amostras usadas em TEM devem ser parcialmente transparentes ao feixe de elétrons, sendo que sua espessura está, portanto, limitada pela energia do feixe utilizado [122,124]. De forma aproximada, pode-se estabelecer um intervalo de espessuras de

amostras entre 30 e 300 nm para microscópios com tensões aceleradoras entre 60 e 100 kV. As amostras são analisadas na forma de filmes, que podem ser preparados a partir da deposição e secagem de uma microgota diluída de soluções ou dispersões líquidas sobre o porta-amostra ou a partir de cortes de amostras sólidas por ultramicrotomia [122].

Amostras muito espessas provocam espalhamento múltiplo de elétrons, fazendo com que os elétrons transmitidos possuam diferentes comprimentos de onda, o que resulta em aberração cromática e em imagens com má qualidade. Por outro lado, amostras muito finas, com pequena diferença de número atômico, provocam pouco espalhamento, dificultando a observação de contraste [124].

O porta-amostra do TEM é uma tela metálica vazada (com desenhos e tamanhos de vazios variáveis), recoberta por um filme plástico muito fino, geralmente de parlóidio (acetato ou nitrato de celulose) ou Formvar (poli acetato de vinila) e por carbono, depositado por evaporação. Os filmes depositados sobre o porta-amostra devem ter apenas alguns nanômetros de espessura, ser transparentes aos elétrons do feixe, possuir boa sustentação mecânica e facilidade para escoamento de cargas elétricas.

Sistema de registro de imagem

A interação do feixe com a amostra, a partir dos vários mecanismos de contraste, irá formar a imagem de microscopia eletrônica de transmissão. Essa imagem pode ser observada em uma tela fluorescente localizada no final da coluna do microscópio. Após a passagem pela lente projetora, os elétrons incidem sobre essa tela e emitem luz visível. A visualização da tela é aperfeiçoada por uma lupa, localizada fora da coluna do microscópio, que amplia a imagem cerca de 10 vezes [122].

Para registrar a imagem, são hoje utilizadas câmeras CCD^{xxiii}, mas também é possível usar chapas fotográficas e outros tipos de câmeras [124]. Os filmes fotográficos sensíveis a elétrons localizam-se imediatamente abaixo do anteparo fluorescente. O tempo

^{xxiii} CCD, do inglês *charged coupled device*.

de exposição da chapa é determinado pela sensibilidade do filme assim, como pela intensidade do feixe, análogo a uma máquina fotográfica convencional. O uso de câmeras CCD associadas a sistemas de análise de imagem (*softwares*) têm facilitado muito a obtenção e análise das micrografias.

2.1.4.2. Interação do feixe com a amostra e tipos de contraste

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra ocorrem vários tipos de interações caracterizadas por fenômenos de espalhamento elástico e inelástico, que são responsáveis pela formação da imagem em microscopia eletrônica de transmissão [121,125]. Três mecanismos principais de contraste são importantes na formação dessas imagens: contraste de amplitude, contraste de fase e contraste de difração.

Os fenômenos de espalhamento elástico e inelástico já foram descritos no item anterior. Em eventos de espalhamento elástico, os elétrons são desviados sem perderem energia, o que acontece quando eles se chocam ou passam muito perto de núcleos atômicos dos elementos que constituem a amostra. Já em fenômenos de espalhamento inelástico, o choque de elétrons do feixe com os elétrons da amostra resulta em perda de energia do feixe para a amostra.

A probabilidade da ocorrência de eventos de espalhamento elástico aumenta com a seção de choque dos átomos, que, por sua vez, aumenta com o número atômico, com a espessura e com a densidade das diferentes regiões da amostra. Esses eventos são responsáveis pelo contraste de amplitude das imagens. Elétrons espalhados nestas regiões são desviados em ângulos elevados sendo barrados pelo diafragma localizado atrás da amostra, fazendo com que estas regiões apareçam mais escuras na imagem formada na tela fluorescente ou na câmera [124].

Por sua vez, fenômenos de espalhamento inelástico dão origem a um tipo de contraste chamado de contraste de fase, que é observado quando elétrons chocam-se inelasticamente, mas sofrem pequeno desvio angular, passando pela abertura da objetiva junto com os elétrons que não sofreram desvios [126].

A perda na energia corresponde a uma mudança no comprimento de onda do elétron, modificando a sua fase em relação ao feixe não espalhado. Em algum ponto após o objeto, a onda do elétron espalhado e a do não espalhado combinam-se vetorialmente formando uma onda resultante que eventualmente forma a imagem. Se a onda resultante tem uma amplitude diferente da onda não espalhada, haverá um contraste perceptível na imagem identificando a estrutura que deu origem ao espalhamento inelástico, gerando contraste de fase. Esse tipo de contraste só pode ser observado em amostras muito finas, que os elétrons atravessem sofrendo apenas uma colisão [124,125].

Tanto o contraste de amplitude (devido a fenômenos de espalhamento elástico) quanto o de fase (devido a espalhamento inelástico) são importantes para a formação das chamadas imagens de campo claro em microscopia eletrônica de transmissão. Em geral, o contraste de amplitude é dominante para estruturas grandes, enquanto o contraste de fase tem maior importância nas estruturas pequenas e torna-se praticamente a única fonte de contraste para objetos muito pequenos e de baixo número atômico.

Existem várias formas de alterar o contraste em TEM e de otimizar as imagens obtidas, por exemplo, variando-se a abertura do diafragma da objetiva ou a voltagem de aceleração. Assim, é importante o papel do operador para que os melhores resultados possíveis possam ser obtidos.

O contraste de difração ocorre em materiais cristalinos e é resultado do espalhamento elástico de elétrons por planos de átomos na rede cristalina do material. Dessa forma, o contraste de difração é, na verdade, um caso especial de contraste de amplitude [125,126]. Quando um feixe de elétrons encontra um material cristalino, há um forte espalhamento preferencial em certas direções bem definidas, governado pela relação de Bragg. Os elétrons coerentemente espalhados pelos planos cristalinos são interceptados pelo diafragma da objetiva, de tal forma que a imagem resultante, quando a abertura da objetiva está corretamente centrada no eixo da coluna do microscópio, será uma imagem de campo claro constituída pelos elétrons não espalhados menos os elétrons difratados.

Por outro lado, a difração forma uma imagem fora do eixo da coluna, que pode ser registrada focalizando-se os elétrons difratados que carregam informações sobre a

estrutura cristalina da amostra. Esses elétrons podem ser coletados para formar uma imagem denominada de imagem de campo escuro, se o diafragma da objetiva for deslocado do eixo ótico do microscópio. Neste caso, os elétrons não-espalhados serão interceptados, mas os elétrons difratados passarão pelo diafragma dando origem à imagem [126].

2.1.4.3. Espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS)

Fenômenos de espalhamento inelástico também são a base das técnicas de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)^{xxiv} e de aquisição de imagens espectroscópicas (ESI)^{xxv}. Quando os elétrons do feixe incidente atravessam a amostra, interagindo com seus átomos e excitando-os, esses elétrons perdem uma quantidade de energia característica, que depende dos elementos químicos constituintes da amostra e que é aproximadamente igual à energia de ligação do elétron em uma determinada camada [127].

Analisando-se o feixe de elétrons transmitido com um espectrômetro de alta resolução (ou filtro de energia), que separa os elétrons dependendo da energia cinética de cada um, é possível construir um espectro de perda de energia, que é um gráfico da intensidade de energia absorvida (ou "perdida") em função do decréscimo de energia cinética dos elétrons do feixe.

Um espectro de EELS permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, dando informações detalhadas sobre o seu estado eletrônico e sobre suas ligações químicas [127]. A sua capacidade de identificar elementos de baixo número atômico com alta sensibilidade representa uma grande vantagem em relação às técnicas analíticas baseadas no uso de raios-x, como o EDX^{xxvi}, por exemplo.

Os espectros obtidos por EELS para os elementos químicos de interesse na

^{xxiv} EELS, do inglês *electron energy loss spectroscopy*.

^{xxv} ESI, do inglês *electron spectroscopy image*.

^{xxvi} EDX, do inglês *energy-dispersive x-rays spectroscopy*.

amostra são utilizados na técnica de ESI para obtenção de imagens que mostram a localização espacial (no plano x,y) desses elementos sobre regiões escolhidas sobre a amostra. Por isso, a técnica de ESI também é chamada de mapeamento elementar.

Os filtros de energia mais utilizados em EELS, conhecidos como filtros Castaing-Henry-Ottensmeyer, são constituídos de um espelho eletrostático e de um prisma magnético [128], conforme esquematizado na Figura 28. Os elétrons que emergem da amostra entram no prisma e são defletidos em um ângulo de 90° , atingindo então o espelho eletrostático e sendo refletidos a 180° , retornando para o campo do prisma. No final, os elétrons saem do filtro com uma trajetória colinear com o feixe original. Elétrons com diferentes energias cinéticas descrevem trajetórias com raios de curvatura diferentes dentro do prisma, que é o verdadeiro responsável pela discriminação dos elétrons segundo suas energias.

O espelho eletrostático consiste de um eletrodo planar e de outro anular, ambos polarizados negativamente em relação ao potencial do feixe. Esses espelhos não podem operar em microscópios com feixe de elétrons em energias acima de 100 keV, porque isso danificaria seus componentes. Em feixes com maior energia, deve-se utilizar um outro tipo de filtro que contém apenas elementos magnéticos, chamado de filtro Ômega.

Os elétrons que viajam a uma determinada velocidade pelo eixo da coluna, entram no prisma magnético e são direcionados entre os pólos de um eletro-ímã, cujo campo magnético é perpendicular ao feixe incidente. Imersos no campo, os elétrons cumprem uma trajetória circular, cujo raio de curvatura depende da velocidade do elétron. Quanto mais energia o elétron perde ao atravessar a amostra, menor será a sua velocidade e menor o seu raio de curvatura, o que o fará deixar o magneto com um ângulo de deflexão levemente maior (Figura 28).

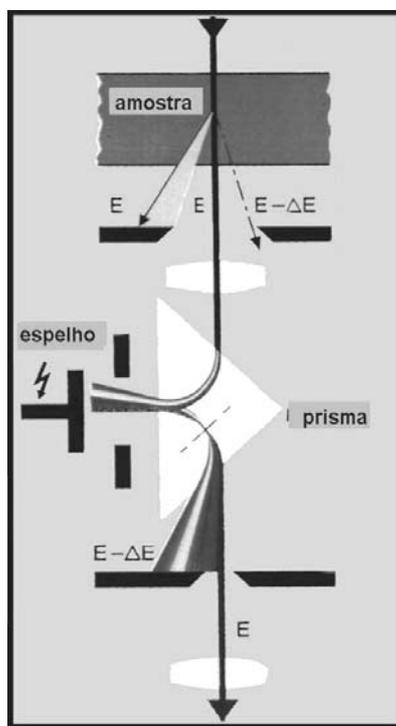


Figura 28. Esquema de um filtro de energia Castaing-Henry-Ottensmeyer ou espectrômetro de elétrons de alta resolução.

O espectro é adquirido detectando-se elétrons em pequenos canais discretos de energia (tipicamente 1 eV). A distribuição de intensidades pode ser registrada de forma serial, em que o espectrômetro examina um canal de energia por vez e o espectro é obtido seqüencialmente em energias crescentes. O registro também pode ser feito de forma paralela, em que um detector sensível à posição é utilizado e todos os elétrons com diferentes energias são coletados simultaneamente. Esse último modo de aquisição é o utilizado neste trabalho. O nível de ruído e a faixa de energias na aquisição paralela não são tão bons como na aquisição serial, mas, por outro lado, os espectros podem ser obtidos em tempos e doses de radiação menores, o que minimiza os danos causados à amostra e é especialmente útil na análise de amostras delicadas.

A definição da região espectral a ser analisada depende das energias de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas dos átomos que constituem a amostra, ou em uma nomenclatura mais usual, das bordas de absorção dos elementos presentes. Um espectro

completo pode ser convencionalmente dividido em três regiões: (1) região do pico zero; (2) região de baixa perda e (3) região de bordas características.

A região 1 inclui o pico de perda zero, ou pico elástico, que corresponde aos elétrons que são transmitidos sem sofrer perda de energia mensurável, incluindo os que foram espalhados elasticamente na direção do detector e aqueles que excitaram modos fônons para os quais a energia perdida é muito pequena ($\sim 0,1$ eV). Além disso, o pico de perda zero inclui elétrons não espalhados, uma vez que eles emergem sem perder energia e sem sofrer deflexão após passar pela amostra [124,126].

A região 2, chamada de região de baixa perda, estende-se a partir da borda do pico zero até aproximadamente 50 eV. As perdas de energia nessa região são devidas a interações eletrostáticas diretas com elétrons atômicos e refletem o comportamento coletivo dos elétrons na banda de condução, no caso de condutores. A energia do pico é determinada pela densidade eletrônica média e por fenômenos de excitação e ionização de elétrons [124,126]. Nesta região, também são observados fenômenos de ionização de ligações covalentes (por exemplo, da molécula de H_2).

A última região do espectro, a região acima de 50 eV, exibe bordas de perda de energia características decorrentes de interações inelásticas com as camadas eletrônicas mais internas dos átomos. As bandas estão sobrepostas a uma intensidade de fundo (*background*) causada pela excitação das camadas de valência ou por bordas de absorção de elementos adjacentes. A intensidade nesta região do espectro é muito menor que nas regiões 1 e 2 e decai rapidamente com o aumento na perda de energia.

A intensidade em qualquer ponto de um espectro de perda de energia é a soma do *background* e de uma quantidade extra de energia perdida devido à ionização dos elétrons de uma determinada camada. A borda de perda de energia aparece como uma descontinuidade na intensidade de energia total, seguida de um decaimento gradual até o nível onde há apenas o sinal de *background*. Como a energia em que a borda de absorção ocorre é uma característica única do elemento em questão e da camada ionizada, ela pode ser usada para identificar um átomo sem ambigüidade.

2.1.4.4. Imagem por espectroscopia de elétrons (ESI)

Existem vários métodos para obtenção de uma imagem elementar por espectroscopia de elétrons, sendo que o mais utilizado é o método das três janelas.

Uma imagem de distribuição elementar não deve ser obtida considerando-se apenas a borda de absorção do elemento que se deseja mapear, pois há muitos outros efeitos que podem alterar o resultado final (como eventos de espalhamento múltiplo do tipo fônons, plasmons e baixa perda de energia). No método das três janelas, são obtidas três imagens: uma em energia superior à da borda de absorção do elemento a ser mapeado (neste caso, a imagem será formada pelo sinal característico dos elétrons que excitaram uma determinada camada eletrônica e por um *background* não especificado) e duas imagens abaixo da borda característica. O efeito do *background* no sinal é determinado por extrapolação de uma função exponencial do tipo $I = \frac{C}{e^r}$, onde I é a intensidade do background e C e r são parâmetros escolhidos para ajustar as energias perdidas acima e abaixo da borda de absorção do elemento. Subtraindo-se o efeito do background, obtém-se a imagem espectroscópica [129].

Cada janela tem uma largura espectral de cerca de 15 eV. Na impossibilidade de utilização do método das três janelas, pode-se utilizar o método de duas janelas, que têm basicamente o mesmo princípio, mas as imagens são obtidas em apenas duas faixas de energia: uma acima da borda de absorção, outra abaixo. Esse método não é tão preciso na determinação do *background*, mas pode ser muito útil quando se deseja mapear um elemento na amostra cuja borda de absorção se aproxima da borda de um outro elemento, impossibilitando o posicionamento das três janelas. Além disso, um outro método, denominado de espectro-imagem, também pode ser utilizado. Neste método, cerca de 40 a 80 imagens de uma região da amostra são obtidas em um intervalo de energias (incluindo a borda de absorção do elemento a ser mapeado), depois filtradas, sobrepostas e adicionadas ponto a ponto para construir o mapa elementar [130].

Para a obtenção dos mapas elementares apresentados neste trabalho, utilizou-se o método das três janelas.

2.1.5. Introdução à refletância de nêutrons

A refletância de nêutrons é uma técnica poderosa para o estudo de superfícies e interfaces capaz de determinar a variação de composição de camadas adsorvidas na direção normal a uma interface. A técnica está baseada na medida da intensidade de um feixe de nêutrons que é refletido specularmente em uma superfície plana e relativamente extensa de uma amostra (tipicamente 10 cm²).

Diferentes tipos de interfaces (sólido/sólido; sólido/líquido; sólido/ar; líquido/ar e líquido/líquido) podem ser analisadas por esta técnica dentro de uma escala de alguns angstroms a algumas centenas de nanômetros [131]. O uso da refletância de nêutrons no estudo de superfícies líquidas é especialmente interessante porque estas interfaces são inacessíveis a muitas outras técnicas experimentais por serem desorganizadas e perturbadas pelas sondas da maioria das técnicas existentes [132].

A refletância de nêutrons tem sido utilizada para a investigação de muitos sistemas em físico-química como filmes sólidos, multicamadas metálicas, recobrimentos, filmes orgânicos finos, monocamadas de surfactante, polímeros adsorvidos na interface sólido-líquido ou líquido-ar, interações polímero-surfactante, multicamadas de ácidos graxos, etc. [82,133].

Muitos dos fenômenos óticos observados para a radiação eletromagnética tais como reflexão (total ou parcial), refração e interferência são também observados para feixes de nêutrons de baixa energia. Informações sobre as propriedades superficiais, descritas por um perfil de índices de refração, podem ser extraídas de experimentos de reflexão, da mesma forma como ocorre para experimentos com reflexão de raios-x. Assim como a reflexão da luz a partir de um filme fino e uniforme depositado sobre uma superfície lisa dá origem a franjas de interferência, a reflexão de nêutrons também dá origem a tais franjas. Para ambos os experimentos, a separação das franjas está diretamente relacionada à espessura do filme e a sua amplitude aos índices de refração (diferentes para a luz e para os nêutrons) do meio em questão [131,132].

A dualidade onda-partícula permite definir os nêutrons como uma onda que se propaga com comprimento de onda λ e vetor de onda k , sendo

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.1}$$

Consideremos um feixe de nêutrons com comprimento de onda λ e com vetor de onda k_i , que percorre um meio com índice de refração n_0 e que atinge a interface entre esse meio e uma amostra plana de índice de refração n_1 com um ângulo de incidência θ (Figura 29). Esse feixe refrata para o meio com n_1 com um ângulo θ_1 e é refletido de forma especular para o meio de n_0 com um vetor k_r .

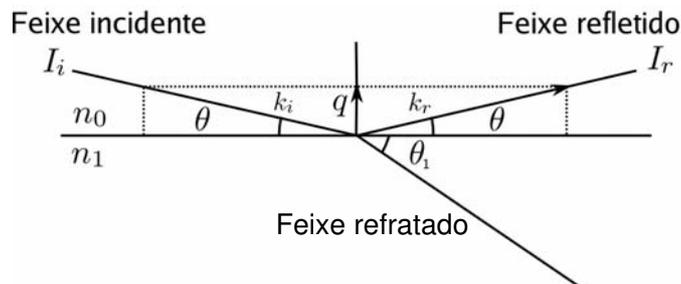


Figura 29. Representação esquemática da reflexão especular e da refração de um feixe de nêutrons.

A refletividade (R) é definida como a razão entre a intensidade do feixe refletido (I_r) e a intensidade do feixe incidente (I_i) [134], sendo que I_r é determinada por eventos de espalhamento elástico e varia de acordo com a composição ou o perfil de densidades ao longo da direção normal à superfície [135].

$$R = \frac{I_r}{I_i} \tag{2.2}$$

A refletividade é função unicamente da projeção (q) do vetor de onda incidente sobre o eixo perpendicular à superfície, cujo módulo é dado por:

$$q = \frac{2\pi \text{sen } \theta}{\lambda} \tag{2.3}$$

O índice de refração (n) de um meio, considerando um material não magnético e

uma interação puramente nuclear, pode ser expresso como:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad \text{onde } \delta = \left(\frac{Nb}{2\pi}\right)\lambda^2 \quad (2.4)$$

$$\text{e } \beta = \left(\frac{N\sigma_a}{4\pi}\right)\lambda^2$$

σ_a é a secção transversal de absorção do meio, mas o termo β pode ser desconsiderado para a maioria dos materiais. Além disso, δ é positivo e pequeno, o que permite simplificar n como:

$$n = 1 - \left(\frac{Nb}{2\pi}\right)\lambda^2 \quad (2.5)$$

Onde Nb , conhecido como a densidade de espalhamento coerente, pode ser expresso como:

$$Nb = N \sum b \quad (2.6)$$

Sendo b = coeficiente de espalhamento coerente e N = densidade de número atômico (número de átomos por volume).

Assim, Nb indica o número de núcleos que espalham nêutrons de acordo com o coeficiente b . Esse coeficiente é uma grandeza determinada experimentalmente e que varia de forma irregular ao longo da tabela periódica de isótopo a isótopo, conforme pode ser observado na Figura 30.

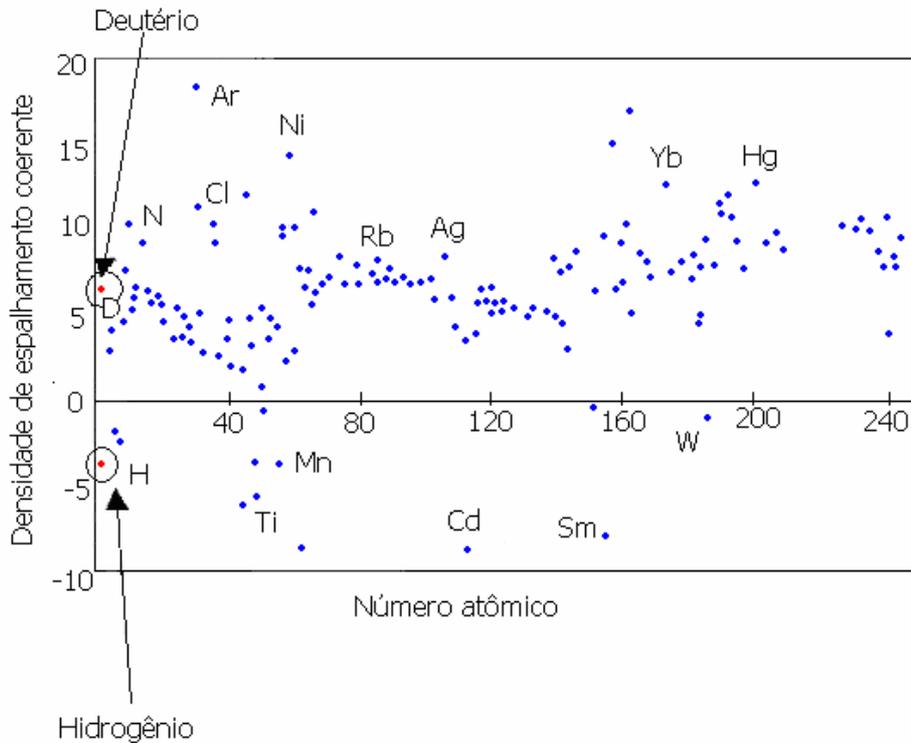


Figura 30. Variação da densidade de espalhamento coerente em função do número atômico.

De acordo com a lei de Snell-Descartes, válida para fenômenos de refração, tem-se que:

$$n_0 \cos \theta = n_1 \cos \theta_1 \tag{2.7}$$

Para nêutrons provenientes do ar ou vácuo, que possuem $n_0=1$, pode-se escrever:

$$n_1 = \frac{\cos \theta}{\cos \theta_1} \tag{2.8}$$

Poderá ocorrer reflexão total na interface entre o ar e um outro meio com $n < 1$ quando o valor do ângulo θ (entre o raio incidente e a superfície) for menor que um determinado valor crítico θ_c :

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \tag{2.9}$$

Analogamente, para um ângulo θ fixo, reflexão total pode ocorrer para nêutrons com comprimento de onda maior que um dado valor crítico λ_c .

Para uma interface perfeitamente homogênea, correspondendo a um degrau no potencial V , o perfil de refletividade é dado pela lei de Fresnel:

$$R_f = \frac{2X^2 - 1 - 2X\sqrt{(X^2 - 1)}}{2X^2 - 1 + 2X\sqrt{(X^2 - 1)}} \quad (2.10)$$

onde $X = q/q_c$ ou θ/θ_c ou λ_c/λ .

Na Figura 31, é possível observar duas formas de representar curvas de refletividade: (a) refletividade em função de λ e (b) em função de q ou de k . A curva de refletividade é composta de duas partes: o platô de reflexão total ($R=1$) para $X \leq 1$ ($\theta < \theta_c$ ou $\lambda_c > \lambda$) e o perfil de refletividade para $X > 1$ onde a intensidade decai rapidamente.

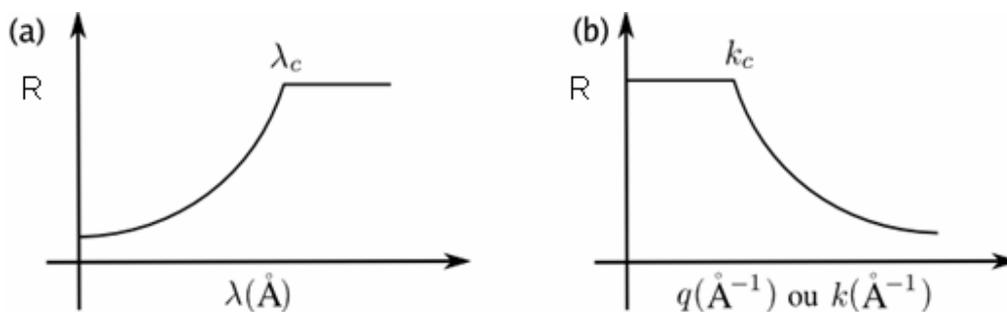


Figura 31. Representação de curvas de refletividade: (a) Refletividade em função de λ e (b) Refletividade em função de k ou de q .

Se ocorrer uma variação no valor do N_b , o perfil de reflexão desvia dos valores de Fresnel (R_f) [135]. Esse desvio contém informações sobre a estrutura e a composição da superfície na direção normal. O tratamento das curvas obtidas consiste em escolher um modelo para o perfil de densidades e em seguida, calcular a refletividade teórica correspondente a esse perfil que será comparada aos resultados experimentais [131].

2.1.5.1. Vantagens da técnica

A baixa absorção de nêutrons pela maioria dos materiais permite estudar estruturas em volume macroscópico com profundidade de penetração de centenas de nanômetros e com boa resolução espacial. Além disso, como o feixe de nêutrons utilizado é de baixa energia (ordem de meV), a refletividade de nêutrons é uma técnica não destrutiva e que pode ser conduzida à temperatura ambiente.

O intervalo de comprimentos de onda dos nêutrons utilizados entre cerca de 0,5 e 25 Å torna esta técnica ideal para investigar estruturas moleculares de surfactantes, polímeros e proteínas. Mas as maiores vantagens da técnica de refletância de nêutrons derivam do fato de os nêutrons interagirem com o núcleo e não com a nuvem eletrônica dos átomos como acontece nas técnicas baseadas em radiação eletromagnética. Isso tem duas conseqüências principais: faz com que a densidade de espalhamento de nêutrons dependa do número atômico de forma irregular (Figura 30 e Figura 32) e torna a técnica capaz de diferenciar entre isótopos.

Na Figura 32, são mostrados valores de profundidade de penetração da radiação para nêutrons e raios-x em função do número atômico, mostrando que, enquanto a interação dos raios-x com a matéria tem uma dependência regular com o número atômico, a interação dos nêutrons tem uma dependência mais complexa. A Figura 30 mostra a variação da densidade de espalhamento coerente (N_b) em função do número atômico.

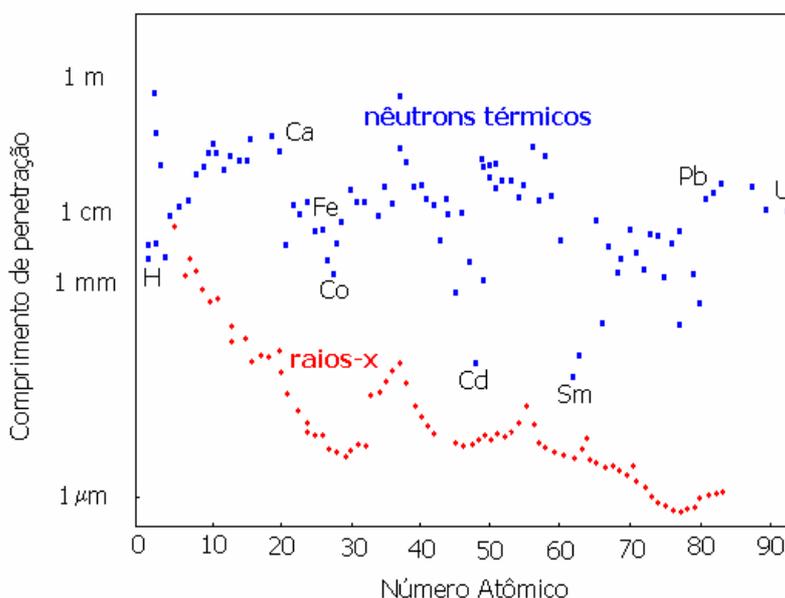


Figura 32. Valores de comprimento de penetração de raios-x e de nêutrons em função do número atômico dos diferentes elementos da tabela periódica.

Deuteração seletiva e variação de contraste

O exemplo mais explorado de diferenciação entre isótopos é o do hidrogênio e do deutério, uma vez que eles possuem valores de Nb não só muito distintos como de sinais opostos. Isso torna possível o uso de substituição isotópica para variação de contraste no sistema. O valor de Nb para moléculas é dado pela soma ponderada do Nb dos elementos que a compõe. Por exemplo, o Nb da água é:

$$Nb_{H_2O} = 2Nb_H + Nb_O \quad (2.11)$$

Valores de Nb para alguns solventes e alguns polímeros na forma protonada e deuterada encontram-se abaixo na Tabela 1 e na Tabela 2. É possível observar nas tabelas a existência de substâncias com valores de Nb positivos e negativos. Misturando frações volumétricas destas substâncias, pode-se obter um terceiro componente com Nb distinto e que irá, portanto, interagir com o feixe de nêutrons de forma diferenciada.

Tabela 1. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) de alguns solventes na forma protonada e deuterada.

Solventes	Forma protonada	Forma deuterada
	Nb ($10^{-6} \times \text{Å}^{-2}$)	Nb ($10^{-6} \times \text{Å}^{-2}$)
Água	-0,56	+6,39
Octano	-0,53	+6,34
Ciclohexano	-0,28	+6,70
Tolueno	+0,94	+5,97
Tetracloroeto de carbono	+2,81	+2,981
Clorofórmio	+2,38	+3,16

Tabela 2. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) de alguns polímeros na forma protonada e deuterada.

Polímeros	Forma protonada	Forma deuterada
	Nb ($10^{-6} \times \text{Å}^{-2}$)	Nb ($10^{-6} \times \text{Å}^{-2}$)
PNIPAM	+0,79	+5,16
Polibutadieno	+0,41	+6,60
Polietileno	-0,33	+8,24
Poli (dimetilsiloxano)	+0,06	+5,04
Poli (óxido de etileno)	+0,64	+7,06
Poli (metilmetacrilato)	+1,10	+7,22
Poliestireno	+1,41	+6,47

A substituição isotópica aliada à variação de contraste são características diferenciais das técnicas que utilizam nêutrons e que são muito úteis para o estudo de sistemas contendo vários componentes. Isso porque, a técnica permite modificar valores de Nb dos componentes por deuteração seletiva de forma a isolá-los ou destacá-los dos outros componentes.

Por exemplo, imaginemos um sistema contendo H_2O como solvente, com um determinado soluto dissolvido e uma camada superficial deste soluto adsorvido na interface líquido-ar. O feixe de nêutrons reconhece, neste caso, três diferentes valores de N_b : o do ar, o do solvente e o do soluto. Sendo $N_{b_{\text{ar}}}=0$, $N_{b_{\text{H}_2\text{O}}} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e $N_{b_{\text{D}_2\text{O}}} = +6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, podemos dissolver o soluto em uma mistura de 91,9% de H_2O e 8,1 % de D_2O em fração volumétrica, cujo N_b será igual a zero e que, sendo igual ao do ar, interage com feixe de nêutrons da mesma forma que ele. Dessa forma, a camada superficial fica isolada na interface porque o feixe de nêutrons reconhece agora apenas dois valores de N_b , o do ar (escondendo o do solvente) e o do soluto. Este procedimento está esquematizado na Figura 33.

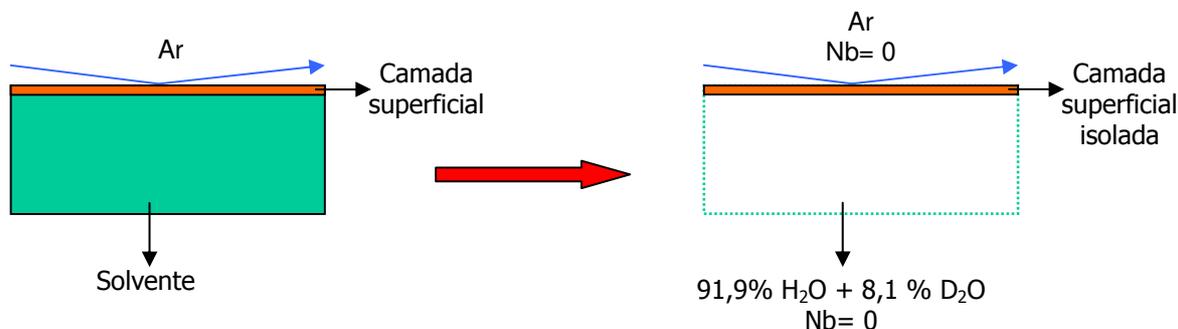


Figura 33. Exemplo mostrando como ocultar um determinado componente do sistema por deuteração seletiva. No caso, uma mistura de 91,9% de H_2O ($N_{b_{\text{H}_2\text{O}}} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) e 8,1% de D_2O ($N_{b_{\text{D}_2\text{O}}} = +6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) em fração volumétrica apresenta um $N_b = 0$ ($=N_{b_{\text{ar}}}$), impossibilitando o feixe de nêutrons de distinguir entre o ar e o líquido.

Da mesma forma, em um sistema contendo uma camada superficial adsorvida na interface sólido-líquido, sendo a fase sólida um wafer de silício, é possível isolar a camada superficial, fazendo o N_b do líquido igual ao do sólido. Neste caso, pode-se utilizar uma mistura de 62,1% de H_2O e 37,9% D_2O que tem o mesmo N_b que o wafer de silício, $N_b = +2,07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

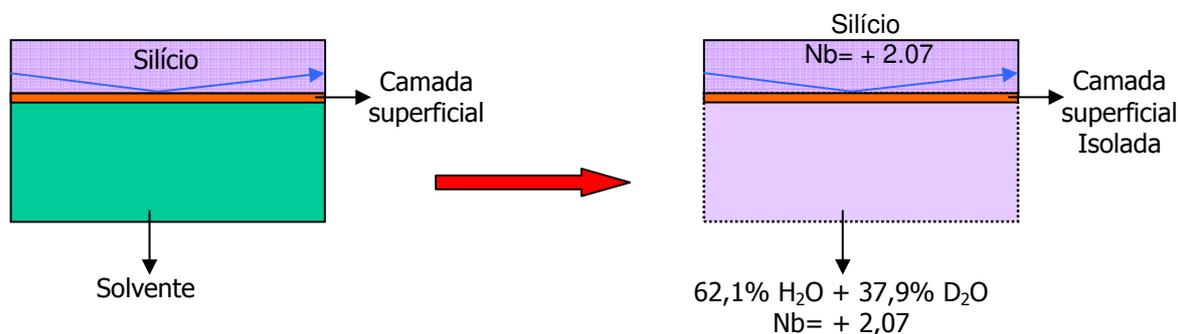


Figura 34. Outro exemplo de como ocultar um determinado componente do sistema por deuteração seletiva. Aqui, uma mistura de 62,1% de H₂O ($Nb_{H_2O} = -0,56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) e 37,9% de D₂O ($Nb_{D_2O} = +6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) em fração volumétrica apresenta um Nb igual ao do wafer de silício ($Nb_{Si} = +2,07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), impossibilitando o feixe de nêutrons de distingui-los.

A técnica de variação de contraste é muito útil em sistemas multicomponentes, por exemplo, em uma mistura de polímero e surfactante adsorvida na interface líquido-ar [82], conforme esquematizado na Figura 35. Neste caso, para isolar os diferentes componentes do sistema, pode-se fazer o Nb do solvente igual ao do ar ($Nb_{\text{solv}} = Nb_{\text{ar}}$), o Nb do surfactante igual ao do solvente ($Nb_{\text{surf}} = Nb_{\text{solv}}$) ou o Nb do polímero igual ao do solvente ($Nb_{\text{pol}} = Nb_{\text{solv}}$).

No caso especial deste trabalho, em que o sistema apresenta diversos componentes (polímero, solvente, nanopartículas, surfactante e uma interface entre o líquido e um wafer de silício ou entre o líquido e o ar), utilizou-se a técnica de variação de contraste para tornar o Nb do polímero igual ao solvente, fazendo com que o feixe não diferencie mais os dois e possibilitando estudar separadamente o efeito da adsorção de partículas e da adsorção de polímero na interface.

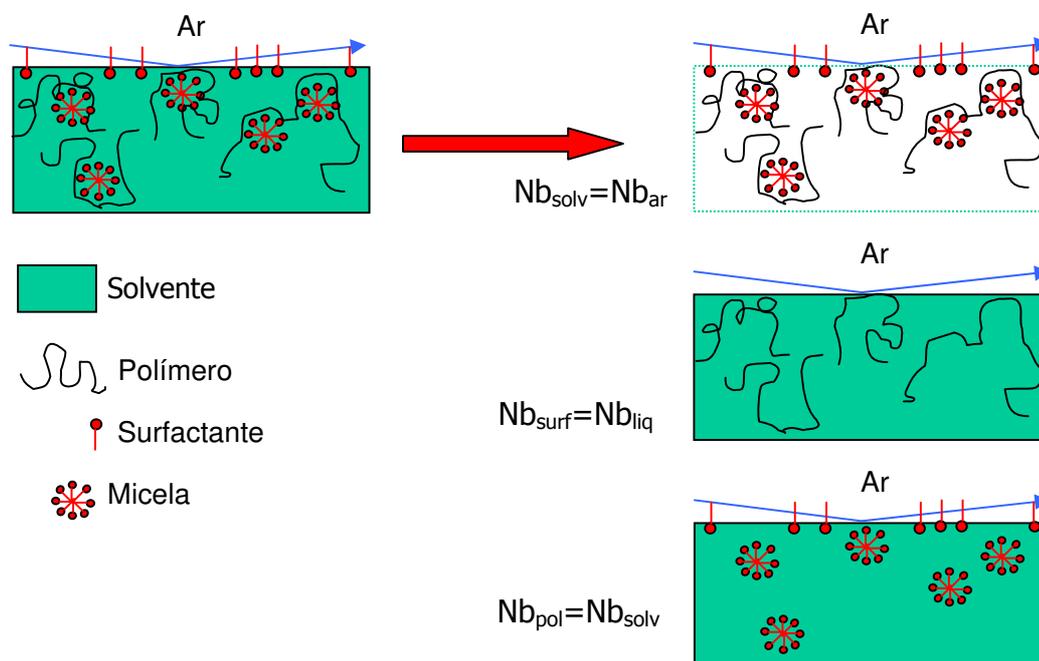


Figura 35. Exemplo da utilização da técnica de variação de contraste para ocultar seletivamente determinados componentes em um sistema contendo solvente, polímero, surfactante e uma interface líquido-ar. A partir de misturas entre substâncias deuteradas e protonadas, é possível tornar o Nb do solvente igual ao do ar, o do surfactante igual ao do solvente ou o Nb do polímero igual ao do solvente.

2.1.5.2. Refletômetro EROS

Os experimentos de refletância de nêutrons foram realizados no refletômetro EROS (do francês, *Étude par Réflexion de l'Organisation des Surfaces*) do laboratório Léon Brillouin em Saclay na França. Os nêutrons são produzidos no núcleo do reator Orphée, que contém urânio enriquecido em ^{235}U e, em seguida, são termalizados e têm sua energia modificada pela passagem através de uma fonte fria (20 K a -250 °C) de hidrogênio líquido. Os nêutrons são conduzidos até o espectrômetro através de uma guia de nêutrons e o feixe recuperado no fim desta guia possui uma distribuição de comprimentos de onda entre 2,5 e 25 Å. Na Figura 36 há um esquema mostrando os

componentes do refletômetro EROS.

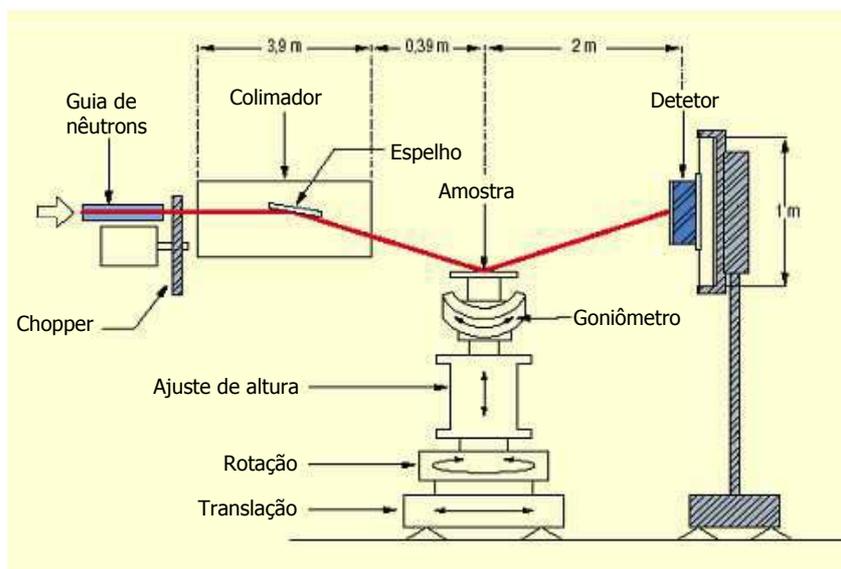


Figura 36. Esquema mostrando os componentes do refletômetro EROS do laboratório Léon Brillouin em Saclay.

Na saída da guia, é posicionado o *chopper*, que é um disco feito de um material absorvedor de nêutrons e que contém uma fenda de tamanho variável. O chopper gira a uma frequência constante e a fenda deixa passar pulsos de nêutrons em intervalos de tempo regulares. O feixe entra então dentro de um colimador por uma fenda e sai dele por outra. A largura destas fendas determina a resolução angular do feixe e é ajustada de forma a manter uma boa relação entre resolução e fluxo.

Um espelho desvia o feixe segundo um ângulo $\theta/2$ em relação à horizontal e o feixe atinge então a superfície a ser estudada com um ângulo de incidência θ . A amostra fica posicionada sobre uma mesa com ajuste de altura, de translação e de rotação. Os nêutrons interagem com os átomos da amostra e são espalhados em várias direções, percorrendo um tubo longo (quase 2 m) até chegarem ao detector. No caso do refletômetro EROS, o detector é unidimensional e fica posicionado de forma a coletar apenas os nêutrons que emergem da amostra com um ângulo igual ao de incidência.

Um experimento de refletância consiste em medir a intensidade do feixe refletido pela

amostra em relação à do feixe incidente para diferentes valores do vetor de onda q . Para obter diferentes valores de q , tem-se duas alternativas: (1) utilizar um feixe monocromático (λ constante) e variar o ângulo de incidência com o auxílio de um goniômetro (lembrando que $q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$) ou (2) utilizar um feixe policromático (vários valores de λ) e um ângulo de incidência fixo. A segunda possibilidade apresenta a vantagem de trabalhar com uma geometria fixa e de não precisar deslocar a amostra durante a medida.

O refletômetro EROS trabalha com esse segundo método e faz uso de um detector baseado em tempo de voo (TOF, do inglês *time of flight*) para separar os diversos comprimentos de onda.

Detector do tipo tempo de voo

O fundamento da técnica de tempo de voo é a relação de de Broglie, em que tempo t para que um nêutron de massa m percorra uma distância L é proporcional ao seu comprimento de onda λ , sendo h a constante de Planck:

$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad (2.12)$$

Um chopper posicionado antes da amostra fragmenta o feixe policromático de nêutrons em pulsos também policromáticos. Os nêutrons que atingem o detector são contabilizados em função do tempo de voo necessário para percorrer a distância entre o chopper e o detector, permitindo que esses sejam classificados de acordo com seu λ . A velocidade de rotação do chopper é ajustada para que os nêutrons mais lentos de um determinado pulso cheguem ao detector antes dos nêutrons mais rápidos do feixe seguinte.

Escolha do ângulo de incidência

Em um experimento de refletância, ocorre reflexão total para ângulos de incidência inferiores ao ângulo crítico (θ_c). Trabalhando em tempo de vôo, fixa-se o ângulo de incidência e utiliza-se a distribuição de comprimentos de onda do feixe de nêutrons para fazer variar o vetor q . Com ângulo de incidência fixo, ocorre reflexão total de nêutrons com λ superior ao comprimento de onda crítico:

$$\text{sen } \theta = \lambda_c \sqrt{\frac{Nb_{\text{sub}}}{2\pi}} \quad (2.13)$$

onde Nb_{sub} é a densidade de espalhamento coerente do substrato (definida como a diferença entre o Nb do meio para onde o feixe vai (meio 1) e o Nb do meio de onde o feixe vem (meio 0):

$$Nb_{\text{sub}} = Nb_1 - Nb_0 \quad (2.14)$$

No caso deste trabalho, as medidas na interface líquido-ar, em que o líquido pode ser D_2O ou $D_2O:H_2O$ 20:80, o Nb_{sub} é igual ao Nb do solvente ($6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ para o D_2O e $0,83 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ para a mistura $D_2O:H_2O$ 20:80), já que $Nb_{\text{ar}}=Nb_0=0$. Para a interface líquido-sólido, o Nb_{sub} é estimado como sendo o do solvente (no caso D_2O) subtraído do Nb da camada de SiO_2 ($Nb_{SiO_2}=3,95 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), então $Nb_{\text{sub}}= 6,39-3,95=2,44$.

A escolha do ângulo de incidência é feita de modo a obter reflexão parcial sobre a maior gama possível de comprimentos de onda, mas conservando um pequeno platô de reflexão total. Os ângulos de incidência escolhidos em cada série de experimentos foram de $0,635$; $1,317$ e $1,830^\circ$.

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Técnicas microscópicas: AFM, SEM e TEM.

As amostras de microscopia de força atômica (tanto no modo de não-contato quanto no de força pulsada) e de microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão foram preparadas por deposição e secagem de filmes líquidos sobre substratos sólidos. Os filmes foram preparados a partir de soluções aquosas de PNIPAM e SDS ou dispersões contendo nanopartículas de ouro ou sílica.

2.2.1.1. Preparação de soluções aquosas de polímero com surfactante

Foram preparadas soluções aquosas de poli (N-isopropilacrilamida) ($M_w = 90 \text{ kDa}$) com concentração de polímero igual a 10^{-4} g/mL e concentração de dodecil sulfato de sódio variando entre $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} e $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/mL}$ em água deionizada. As variações na concentração de SDS fazem com que a densidade de carga sobre o polímero varie e essa densidade é expressa como a razão entre a concentração de surfactante (C_s) e a de polímero (C_p).

Quando $C_s/C_p=0,5$, a densidade de carga sobre o polímero é chamada de baixa. Quando $C_s/C_p=1,0$, a densidade de carga é denominada média e quando $C_s/C_p=2,0$, a densidade de carga é alta. Essas denominações têm origem no número estimado de agregados de surfactante ligados na cadeia polimérica (90 kDa), que no caso de $C_s/C_p=0,5$ é igual a 4; no caso de $C_s/C_p = 1,0$, é igual a 8 e, para amostras em que $C_s/C_p=2,0$, está estimado em 16 agregados por cadeia [89].

2.2.1.2. Obtenção das dispersões contendo nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica foram preparadas pelo método de Stöber [97], que é um método para obtenção de partículas monodispersas de sílica com diâmetro médio variando de acordo com a proporção entre os reagentes. A síntese envolve a hidrólise do tetraetil-orto-silicato (TEOS) em meio alcoólico na presença de NH_4OH .

A vidraria utilizada na preparação das nanopartículas foi cuidadosamente lavada e enxaguada com água destilada e etanol. Juntando 1ml de TEOS (MERCAPPA) com 12,5 ml de etanol absoluto (ALDRICH) e 2,0 ml de NH_4OH saturado (SYNTH PA), obteve-se uma dispersão de nanopartículas após sonificação contínua por 2 horas. Essa dispersão, contendo nanopartículas com diâmetro médio de 30 nm, foi diluída até a obtenção de uma dispersão com teor de sílica de 0,25% em massa e, em seguida, novamente diluída, quando adicionada às soluções contendo PNIPAM e SDS.

As nanopartículas foram adicionadas de modo a obter dispersões com $C_p=10^{-4}$ g/mL, $C_s/C_p=0,5$; 1,0 ou 2,0 e fração em massa de nanopartículas de sílica igual a 0,006 %.

2.2.1.3. Obtenção das dispersões contendo nanopartículas de ouro

Foram utilizados três tipos de dispersões de ouro coloidal adquiridos da empresa Ted Pella, com diâmetro médio de partículas igual a $4,79 \pm 0,53$ nm e $14,4 \pm 1,23$ nm. As partículas com esses diâmetros são denominadas partículas de 5 e de 15 nm para facilitar a citação. O fabricante não fornece para estas partículas uma concentração em massa ou volume e sim uma concentração expressa em número de partículas por volume, que varia com o diâmetro médio das partículas contidas na dispersão.

Os valores nominais de concentração fornecidos pelo fabricante são de $1,0 \cdot 10^{13}$ partículas/mL para a dispersão com partículas de 5 nm de diâmetro e $1,4 \cdot 10^{12}$ partículas/mL para a dispersão de partículas com diâmetro médio de 15 nm. Considerando

as diluições feitas (1:10) e o volume das partículas, as frações volumétricas em porcentagem das dispersões após a última diluição são de 0,0005% e 0,0002% respectivamente para as partículas de 5 e 15 nm.

2.2.1.4. Preparação das amostras de AFM e SEM

As amostras para AFM e SEM foram preparadas depositando-se 8 μ l das soluções e dispersões preparadas conforme descrito acima (itens 2.2.1.1 a 2.2.1.3) sobre substratos sólidos e deixando-as secar. Em microscopia de força atômica, foram sempre utilizadas superfícies de mica recém-clivadas (6 x 6 mm) (Ted Pella) como substrato, enquanto em microscopia eletrônica de varredura, foram utilizados também grafite altamente orientada (recém-clivada) (Topometrix) (6 x 6 mm) e wafers de silício (Plano GmbH) (5 x 5 mm). Os substratos de silício são comercializados com uma capa polimérica que protege sua superfície. Para retirá-la, os substratos foram imersos em acetona comercial por 20 minutos, depois enxaguados com isopropanol e água, segundo orientação do fabricante.

Para possibilitar melhor controle da temperatura e umidade relativa do ar, os filmes foram preparados dentro de uma caixa de acrílico especialmente construída para este fim (Figura 37). O controle da temperatura é feito por um termoregulador acoplado a uma lâmpada pintada de preto e por um termômetro auxiliar que registra a temperatura dentro da caixa de forma independente. A lâmpada aquece a caixa e, quando a temperatura desejada é medida no termômetro, a lâmpada desliga. Quando a temperatura volta a baixar, a lâmpada liga novamente para recuperar a temperatura programada. As temperaturas de secagem utilizadas foram de 20 e 40 ± 2 °C.

Uma solução saturada de CaCl_2 com excesso de sólido, colocada em um frasco aberto dentro da caixa, foi utilizada para controlar a umidade relativa e mantê-la constante em $50 \pm 2\%$. Um higrômetro foi usado para registrar os valores de umidade. Para homogeneizar tanto a temperatura quanto a umidade relativa, instalou-se dentro da caixa um mini-ventilador capaz de operar em diferentes velocidades.

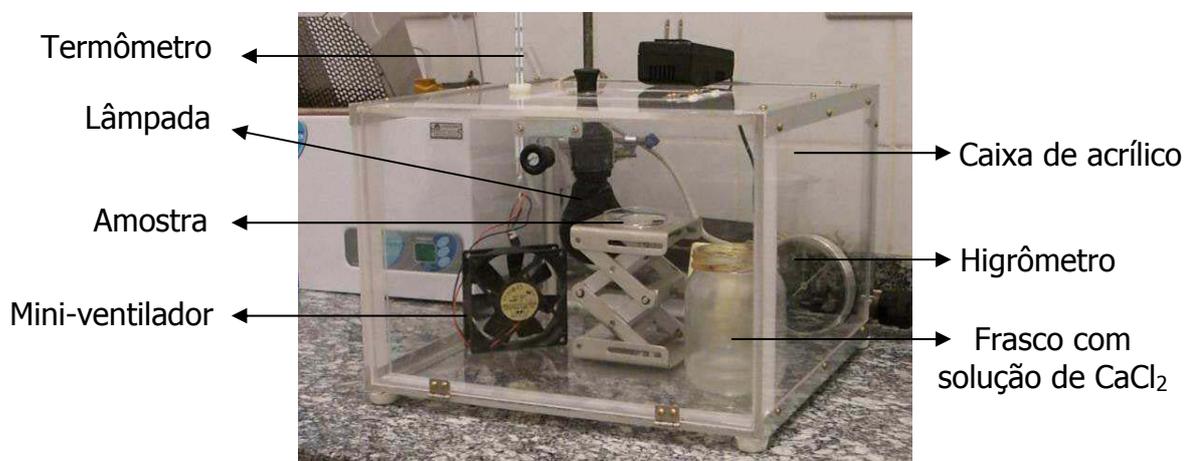


Figura 37. Caixa de acrílico para preparação de amostras para microscopia com controle de temperatura e de umidade relativa do ar.

2.2.1.5. Preparação das amostras de TEM

As amostras para análise de TEM foram preparadas diretamente sobre o porta-amostra do microscópio eletrônico de transmissão, que são telas de cobre vazadas de 400 mesh (Ted Pella), previamente recobertas com filmes muito finos de parafina (≈ 10 nm) e de carbono evaporado (≈ 3 nm).

Foram analisados filmes preparados a partir de dispersões de nanopartículas de sílica e de ouro em soluções aquosas contendo PNIPAM e SDS ($C_s/C_p=1,0$). Os filmes foram preparados gotejando-se $8 \mu\text{L}$ das amostras líquidas sobre o porta-amostra e, em seguida, deixando-as secar em temperatura ambiente (25°C).

2.2.1.6. Caracterização das amostras por AFM no modo de não-contato

As imagens topográficas de AFM no modo de não-contato foram obtidas em temperatura ambiente, sob ar, utilizando-se os microscópios de varredura por sonda Discoverer TMX 2010 da TopoMetrix (Figura 38) e WET-SPM da Shimadzu (Figura 39). As

sondas utilizadas nos dois equipamentos tem ponteira de silício (marca Nanoworld). As sondas utilizadas no TopoMetrix têm constante de mola (k) na faixa de 48 a 59 N/m e frequência de ressonância (f) entre 180 a 191 kHz e as utilizadas no Shimadzu têm k entre 27 e 78 N/m e f entre 260 e 410 kHz.



(a)



(b)

Figura 38. Microscópio de força atômica Discoverer TMX 2010 TopoMetrix: (a) todo o conjunto incluindo o microscópio, o módulo de força pulsada e os computadores; (b) destaca para o microscópio propriamente dito.



Figura 39. Microscópio de força atômica modelo WET- SPM Shimadzu. O microscópio fica dentro de uma câmara ambiental.

2.2.1.7. Caracterização das amostras por AFM no modo de força pulsada

As curvas força-distância e as imagens de adesão e dureza, foram obtidas utilizando-se o módulo DPFM da WITec (Wissenschaftliche Instrumente und Technologie) acoplado ao microscópio de força atômica Discoverer TMX 2010 – Topometrix (Figura 38). Foram utilizados cantilevers de silício da Nanoworld com constante de mola (k) de 29 N/m e frequência de ressonância nominal de 287 kHz. O cantilever foi modulado com frequência de 1 kHz e amplitude 100 mV. As análises foram realizadas à temperatura ambiente sob atmosfera de ar.

2.2.1.8. Caracterização das amostras por SEM

Como as amostras para SEM devem ser condutoras, elas foram fixadas ao porta-amostra próprio para o microscópio e metalizadas utilizando-se um metalizador MED 020 da Bal-Tec. As amostras depositadas sobre mica ou silício foram metalizadas com uma liga de Au/Pd e as depositadas sobre grafite foram metalizados com carbono evaporado.

O equipamento utilizado nesta análise foi um microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360 e as voltagens de aceleração empregadas de 5 e 15 keV. Na Figura 40, encontra-se uma imagem do SEM utilizado para obtenção das imagens.



Figura 40. Microscópio eletrônico de varredura JEOL LV-JSM 6360 utilizado para obtenção das imagens apresentadas nesta tese.

2.2.1.9. Caracterização das amostras por TEM

O equipamento utilizado para obtenção das imagens de campo claro e de mapeamento elementar foi um microscópio de transmissão CEM 902 Zeiss, equipado com um filtro de energia espectrométrico tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer.

O equipamento foi operado a 80 kV e com abertura da objetiva de 60 μm . Para obtenção das imagens espectroscópicas, utilizou-se o método das três janelas. Os mapas de carbono foram obtidos em 303,0 eV com tempo de exposição de 6 segundos, os de sódio foram obtidos em 1090,0 eV com tempo de exposição de 30 segundos e os de enxofre foram obtidos em 200 eV com 3 segundos de exposição.



Figura 41. Microscópio eletrônico de transmissão.

2.2.2. Refletância de nêutrons

2.2.2.1. Preparo das soluções

Para as análises de refletância de nêutrons, foram preparadas duas soluções estoque em água deuterada (milli-Q Millipore): uma contendo PNIPAM ($M_w=90k$) na concentração de 10^{-2} g/ml e uma contendo SDS na mesma concentração. O polímero e o surfactante utilizados nas análises de refletância são os mesmos usados no preparo das amostras para microscopia.

As amostras analisadas foram preparadas a partir das soluções estoque por diluição em D_2O ($N_b=6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) ou em uma mistura de D_2O/H_2O na proporção volumétrica 20:80 (20% de D_2O e 80% de H_2O). Neste esquema de contraste, a densidade de espalhamento coerente da PNIPAM é $0,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, bem próximo do valor do

solvente, que é de $0,83 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-2}$.

Em todas as amostras contendo PNIPAM, a concentração deste polímero é de 10^{-3} g/ml e nas amostras contendo SDS, a concentração de surfactante também é de 10^{-3} g/ml . Dessa forma, nas amostras contendo ambos, a densidade de carga sobre o polímero é média ($C_s/C_p=1$).

2.2.2.2. Preparo das dispersões

As dispersões foram preparadas incorporando-se nanopartículas em diferentes proporções em massa a soluções contendo polímero ou polímero e surfactante. Foram utilizadas nanopartículas de sílica LS (Ludox) (com diâmetro $d_p= 16 \text{ nm}$)^{xxvii} e nanopartículas de sílica de Stöber ($d_p= 30 \text{ nm}$) preparadas conforme o método descrito no item 2.2.1.2. Nas dispersões de sílica LS, a proporção de nanopartículas varia entre 0,1 e 6% em massa e nas dispersões de sílica de Stöber, a proporção em massa é de 0,003%.

2.2.2.3 Caracterização das amostras por refletância de nêutrons

A Figura 42 mostra uma foto externa do prédio do reator Orphée e a Figura 43 mostra duas imagens do refletômetro EROS, que está ligado a umas das linhas de nêutrons que saem do reator. Como o refletômetro é muito extenso, uma das fotos mostra o lado mais próximo do reator, com a linha de nêutrons que chega até a amostra e a outra foto mostra o detector. Três séries de experimentos foram realizadas: duas na interface líquido-ar e uma na interface sólido-líquido. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente (em torno de 20 °C).

^{xxvii} Valor fornecido pelo fabricante.



Figura 42. Imagem externa do prédio do reator Orphée em Saclay.

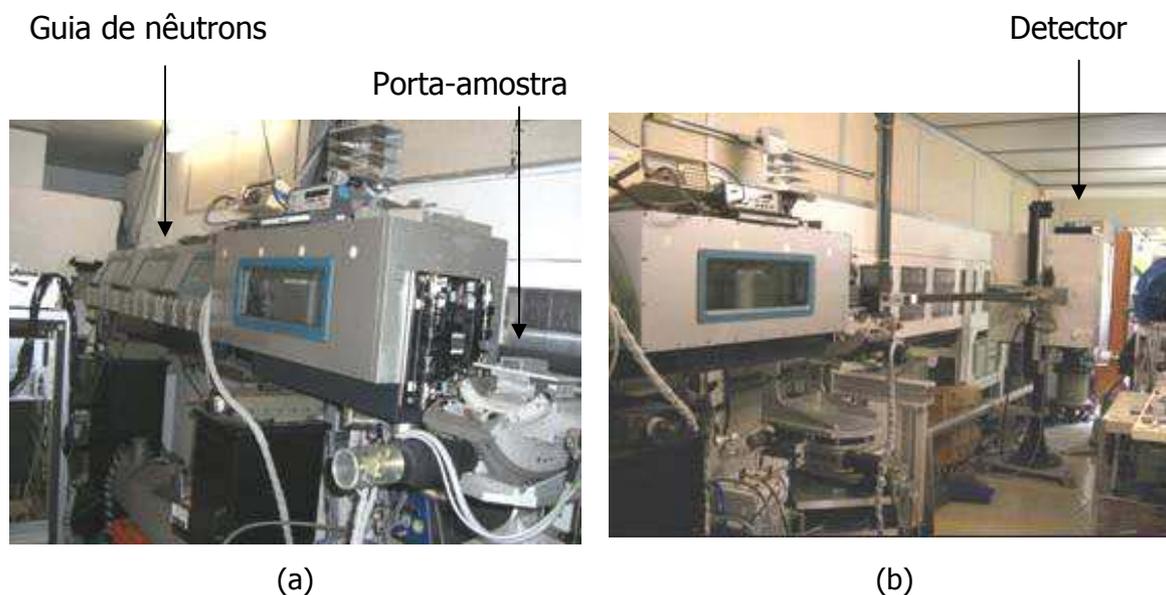
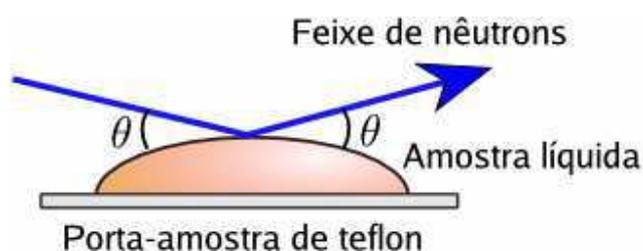


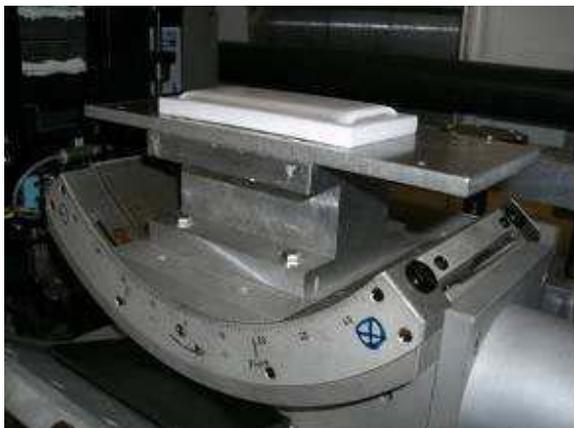
Figura 43. Refletômetro EROS: (a) mostrando a guia de nêutrons até o porta-amostra; (b) mostrando o detector.

Experimentos na interface líquido-ar

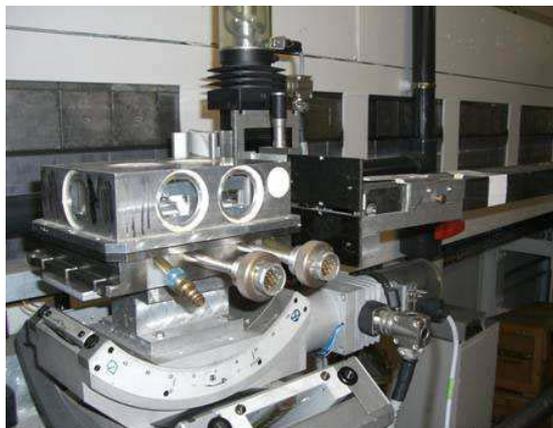
Para os estudos na interface líquido-ar, as amostras líquidas foram colocadas dentro de uma cela de Teflon (15,0 x 5,0 x 0,3 cm). Tais dimensões da cela fazem com que a superfície do líquido seja maior que a área de incidência do feixe (determinada pela largura das fendas e pelo ângulo de incidência), permitindo que ele interaja com a interface líquido-ar sem tocar a cela. Na Figura 44(a) há um esquema mostrando a interação do feixe de nêutrons com a superfície do líquido e a Figura 44(b) mostra uma cela de teflon já cheia de líquido posicionada sobre o porta-amostra do refletômetro.



(a)



(b)



(c)

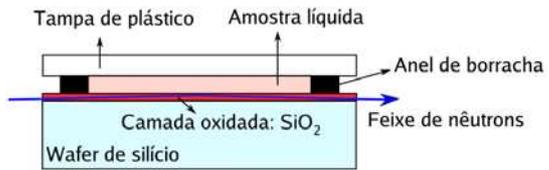
Figura 44. (a) Representação esquemática do porta-amostra de Teflon para estudos na interface líquido-ar; (b) porta-amostra aberto contendo a amostra e posicionado no refletômetro; (c) porta-amostra com tampa de alumínio para proteção contra agentes externos.

O porta-amostra é fechado por uma cela de alumínio com janelas de quartzo (Figura 44(c)) que impede a ação de agentes externos durante a análise e permite a passagem do feixe. Na primeira série de experimentos (D_2O como solvente), utilizou-se um ângulo de incidência de $1,830^\circ \pm 0,08$. Na segunda série ($D_2O:H_2O$ como solvente) utilizou-se um ângulo de incidência de $0,635^\circ \pm 0,07$.

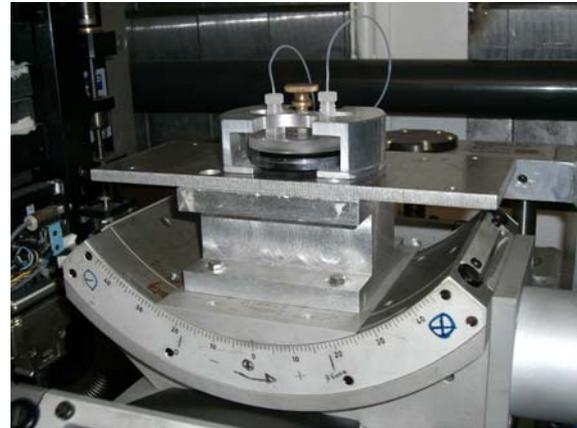
Experimentos na interface sólido-líquido

Na terceira série de experimentos (superfície sólido-líquido), o porta-amostra utilizado é uma cela de plástico em que o líquido fica confinado e em contato com o sólido, que é um wafer de silício circular (4 cm de diâmetro e 0,5 de espessura) com uma superfície oxidada de SiO_2 . Na Figura 45(a) há um esquema do porta-amostra utilizado e na Figura 45(b) há uma foto mostrando o porta-amostra posicionado no refletômetro. Nesta última série de experimentos, o ângulo de incidência é de $1,317^\circ \pm 0,08$ e o solvente utilizado é sempre D_2O . O tempo mínimo de aquisição para cada espectro foi de 2 horas. Na ausência de efeitos cinéticos, vários espectros de 2 horas são adicionados para obtenção de melhores estatísticas.

Dois peças de silício foram utilizadas: uma para as amostras contendo nanopartículas e outra para as amostras que continham apenas polímero e/ou surfactante. Antes da utilização, os wafers de silício permaneceram mergulhados em solução Piranha (70% H_2SO_4 , 30% H_2O_2) à temperatura ambiente durante 1 hora para remoção de possíveis contaminações orgânicas. Em seguida, foram exaustivamente enxaguadas com água destilada e deionizada. Entre uma medida e outra, tanto a peça de silício quanto as demais partes da cela de plástico (tampa, anel de borracha, canos para injeção de amostra) foram sonicados com água deionizada por cerca de 10 minutos sem adição de nenhum tipo de detergente e enxaguados várias vezes com água deionizada antes e depois de sonicados.



(a)



(b)

Figura 45. (a) Esquema mostrando o porta-amostra para estudos na interface sólido-líquido; (b) porta-amostra posicionado no refletômetro.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Microscopia de força atômica no modo de não-contato

Evolução do processo de ruptura nos filmes contendo PNIPAM e SDS.

Como o processo de transição de molhabilidade está intimamente relacionado à espessura do filme (h), a microscopia de força atômica é uma técnica bastante apropriada para a investigação da evolução do processo de ruptura, uma vez que ela permite a obtenção de imagens topográficas do mesmo. É importante lembrar que a espessura medida por essa técnica é a do filme seco, que não corresponde exatamente à espessura do filme no momento em que o processo de transição de molhabilidade se inicia, mas que pode ser usada com boa aproximação como veremos mais adiante.

A Figura 46 mostra imagens de AFM do filme de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga depositado sobre um substrato de mica e seco a 20 °C. Na Figura 46(a), o filme está parcialmente rompido com buracos polidispersos de tamanhos variados e concentrados em uma das beiradas do filme. De acordo com a escala de cores da imagem (que se encontra do lado direito da mesma), o filme polimérico aparece em tom mais claro (portanto, mais alto), enquanto a mica aparece em tom mais escuro (mais baixa). Os buracos também aparecem mais escuros, indicando que eles são depressões no filme, topograficamente mais baixas. Na região na borda onde os buracos se concentram, o filme tem espessura entre 7 e 10 nm, enquanto a região que não se rompeu (sem buracos) tem cerca de 20 nm de espessura.

Na Figura 46(b), uma outra região da mesma amostra, observa-se a coexistência

de quatro tipos de padrões: uma morfologia formada por uma rede poligonal de bordas poliméricas, um padrão de gotas dispersas, uma região intermediária em que as bordas da rede estão rompidas e a região onde o filme é contínuo.

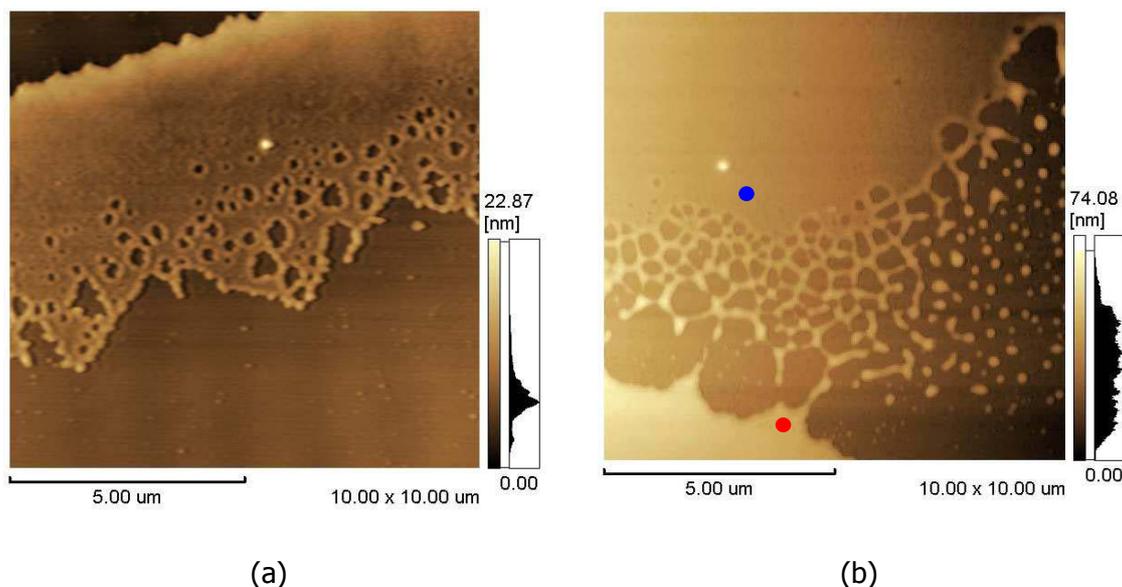


Figura 46. Imagens de AFM dos padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em um filme de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seco sobre mica a 20 °C: (a) filme com buracos dispersos; (b) padrão com rede poligonal, bordas rompidas e gotas.

Perfis de linha traçados nesta imagem, mostrando a altura do filme, revelam que as bordas tem espessura entre 8 e 15 nm na região da rede poligonal. As gotas também possuem tamanho bastante variado, com altura variando desde 5 nm até 20 nm para as maiores. O filme contínuo é bem mais fino na região superior da imagem (onde se encontra o ponto de referência azul) do que na região inferior, onde se encontra o ponto vermelho. Próximo ao ponto vermelho, o filme tem cerca de 20 nm, enquanto na região do ponto azul, o filme tem aproximadamente 7 nm.

Na imagem apresentada na Figura 47 e também nos perfis de linha traçados em diferentes regiões da imagem, é possível observar que as regiões líquidas são mais espessas nas bordas que circundam os buracos. As bordas podem chegar a ter o dobro da espessura média do filme, sendo que foram medidos valores de bordas com altura entre 1

e 5 nm acima da espessura do filme. Na Figura 47, a espessura do filme nas regiões em que os perfis foram traçados tem cerca de 4 nm, enquanto nas bordas, a espessura tem aproximadamente 4 nm a mais.

Não apenas a altura das bordas parece irregular, como também a circunferência dos buracos, que apresentam um aspecto não circular devido ao crescimento de dedos bastantes discretos que se estendem da borda para o centro do buraco.

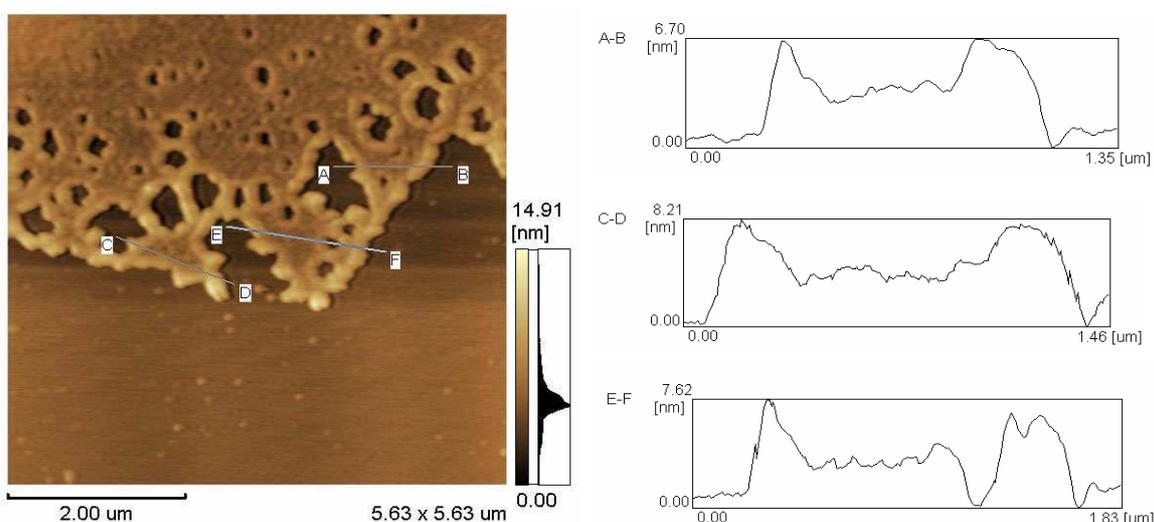


Figura 47. Imagem de AFM de um padrão formado em filmes de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seco a 20 °C sobre mica, com perfis de linha A-B, C-D e E-F traçados em diferentes regiões mostrando o acúmulo de polímero em torno dos buracos.

A Figura 48(a) mostra o resultado da secagem de um filme de PNIPAM com densidade média de carga ($C_s/C_p=1,0$). Em amostras com maior densidade de carga, observa-se a formação de um padrão final diferente após a secagem: uma morfologia constituída de gotas alinhadas. Na Figura 48(b), em uma alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$), observa-se um padrão bastante similar ao mostrado na Figura 48(a), com gotas alongadas formando linhas paralelas.

Analisando as espessuras das gotas nestas duas imagens observamos que elas têm, em média, 14 nm de altura. Algumas gotas pequenas observadas nas imagens tem

altura bem menor, em torno de 5 nm. Por outro lado, estruturas maiores como a indicada pela seta na Figura 48(a) podem chegar a 24 nm.

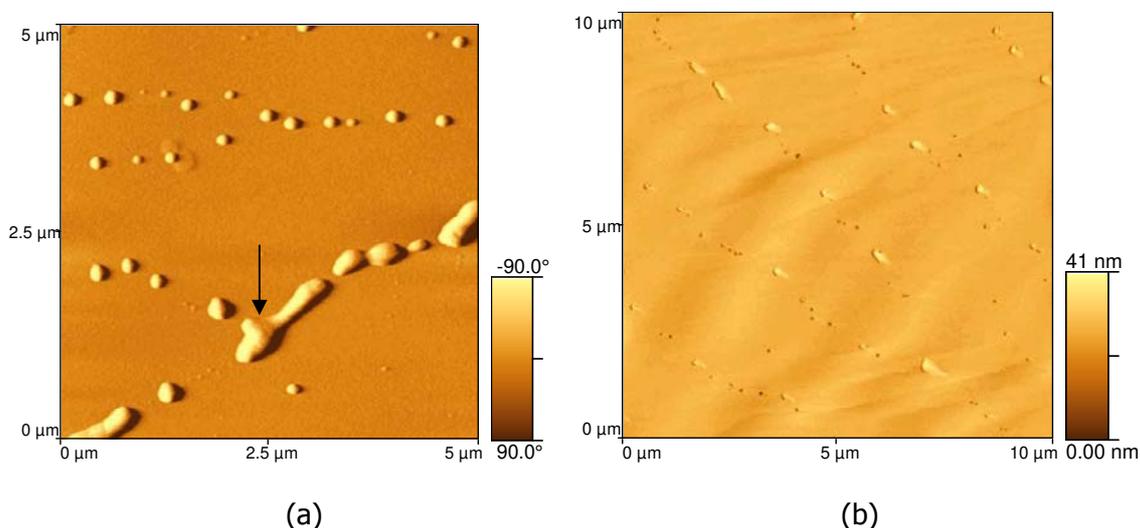


Figura 48. Imagens de AFM dos padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em filmes de PNIPAM-SDS secos sobre mica a 20 °C: (a) média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) pseudo-iluminada a $-90,0^\circ$; (b) alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$).

As imagens mostradas na Figura 49 foram obtidas em filmes contendo PNIPAM-SDS com média densidade de carga também secos a 20 °C (como o da Figura 48(a)). A ruptura parcial destes filmes, com a coexistência de regiões contínuas e de estruturas alongadas e gotas ajuda a elucidar a formação das estruturas de gotas alinhadas observadas na Figura 48.

Na Figura 49(a), o filme inicialmente contínuo rompe-se pela formação de uma trinca, em cujas bordas desenvolvem-se vários dedos. Nas pontas destes dedos formam-se gotas que, se observadas em detalhe, são muito semelhantes às mostradas na Figura 48. Isso pode ser exemplificado pela região que aparece contornada em verde na Figura 49(a).

Na Figura 49(b), aparece uma região onde várias trincas se encontram. Uma estrutura chamada de padrão de flor (devido à sua semelhança com uma flor) pode ser observada na região contornada em verde. O padrão de flor é, na verdade, uma estrutura circular, com dedos nas bordas (formando as “pétalas”) e gotas no centro (formando o “miolo”). Esse padrão foi observado com frequência em amostras com média densidade

de carga, tanto neste trabalho quanto no trabalho anterior sobre a secagem de filmes de PNIPAM-SDS realizado em nosso laboratório [24].

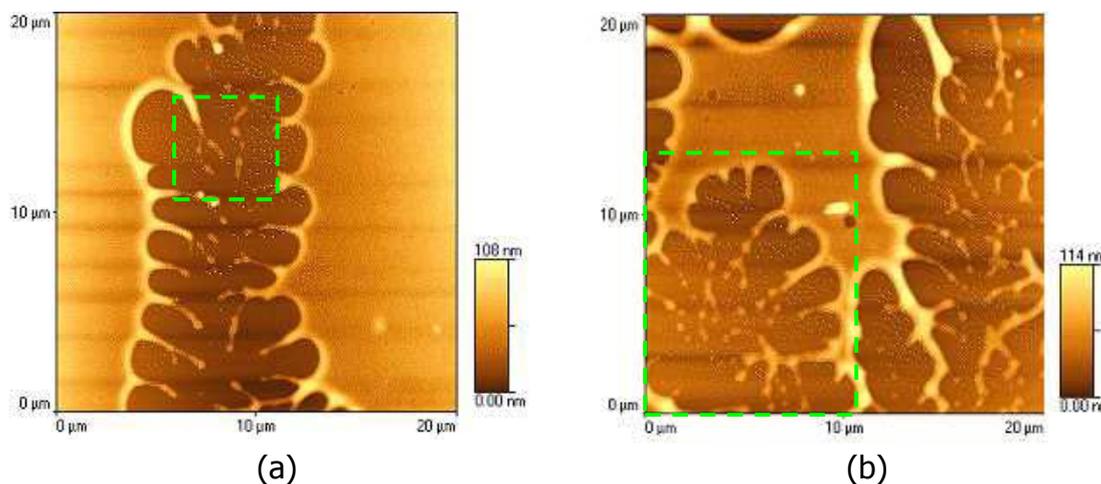


Figura 49. Imagens de AFM de padrões formados após o processo de transição de molhabilidade em um filme de PNIPAM-SDS com densidade média de carga ($C_s/C_p=1,0$) seco sobre mica a 20 °C.

3.1.1. Confinamento das partículas dentro do filme

Os resultados apresentados acima mostram a ruptura de filmes aquosos contendo apenas PNIPAM e SDS, mas o que acontece quando nanopartículas são incluídas na solução aquosa e depositadas sobre o substrato juntamente com o polímero e o surfactante?

A Figura 50 mostra uma imagem obtida por microscopia de força atômica de um filme formado sobre mica a partir de uma dispersão de nanopartículas de sílica de Stöber com diâmetro igual a 30 nm em solução contendo PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$). A imagem mostra um filme polimérico com múltiplos buracos (que aparecem mais escuros) e partículas de sílica, que aparecem mais claras, sendo, portanto, mais altas.

Não há correlação entre a posição dos buracos e a das partículas e todas elas estão confinadas dentro do filme, não parecendo haver partículas aderidas sobre a mica.

Além disso, como pode ser observado na Figura 50, ocorre a formação de núcleos de partículas em algumas regiões.

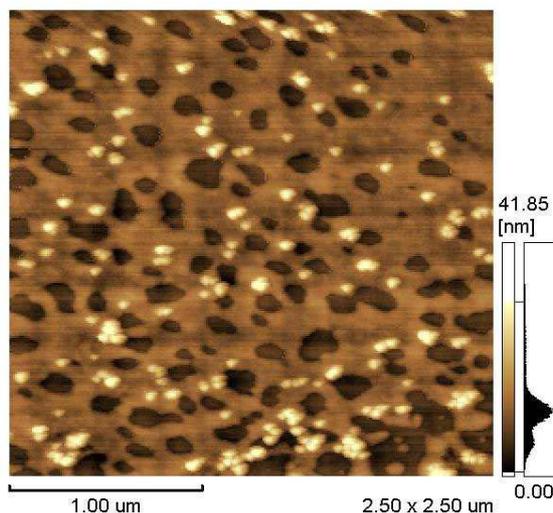


Figura 50. Imagem de AFM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica de Stöber ($d_p=30$ nm), PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) seca sobre mica a 20 °C.

Perfis de linha traçados em diferentes regiões desta imagem e apresentados na Figura 51 mostram que o filme, indicado pelo índice f, tem espessuras entre 9 e 14 nm e as partículas (índice p), têm diâmetro entre 28 e 36 nm. A partícula de 42 nm que aparece na linha G-H, pertence à fração de partículas na amostra que tem tamanho acima da média, seu diâmetro foi o maior medido em todas as partículas desta imagem. Por fim, a estrutura de ~11 nm, marcada com um índice g, parece ser uma gota de polímero que se encontra no meio de um buraco.

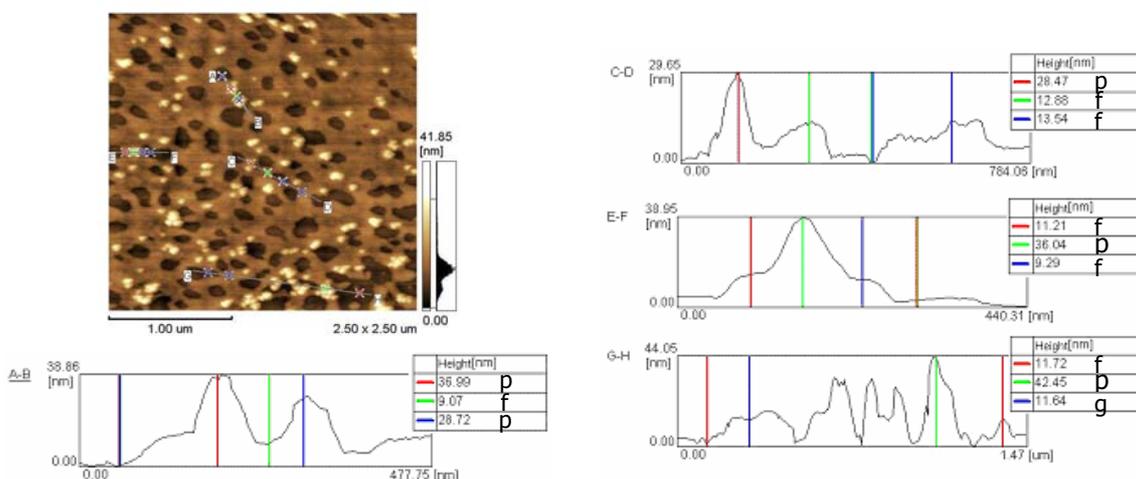


Figura 51. Mesma imagem da Figura 50 mostrando os perfis de linha A-B, C-D, E-F e G-H traçados em diferentes regiões da imagem.

3.2. Microscopia eletrônica de varredura

Caracterização das morfologias e auto-organização

A principal técnica utilizada para a caracterização das estruturas com nanopartículas auto-organizadas foi a microscopia eletrônica de varredura, que é muito conveniente para esta finalidade por permitir a observação de amostras sob magnificação muito variável (desde aumentos muito pequenos com imagens panorâmicas até aumentos grandes) e com grande campo de observação, possibilitando obter facilmente imagens representativas da amostra.

Nesta seção, serão apresentadas imagens mostrando a auto-organização de nanopartículas de sílica e de ouro após a deposição de dispersões contendo polímero e surfactante com diferentes densidades de carga sobre substratos de mica recém-clivada, silício e grafite e secagem em temperatura de 20 ou 40 °C.

3.2.1. Auto-organização de nanopartículas de sílica de Stöber

3.2.1.1. Amostras depositadas sobre mica: temperatura de 20 °C

A Figura 52 mostra micrografias eletrônicas de varredura para dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$), secas sobre mica em baixa temperatura (20 °C).

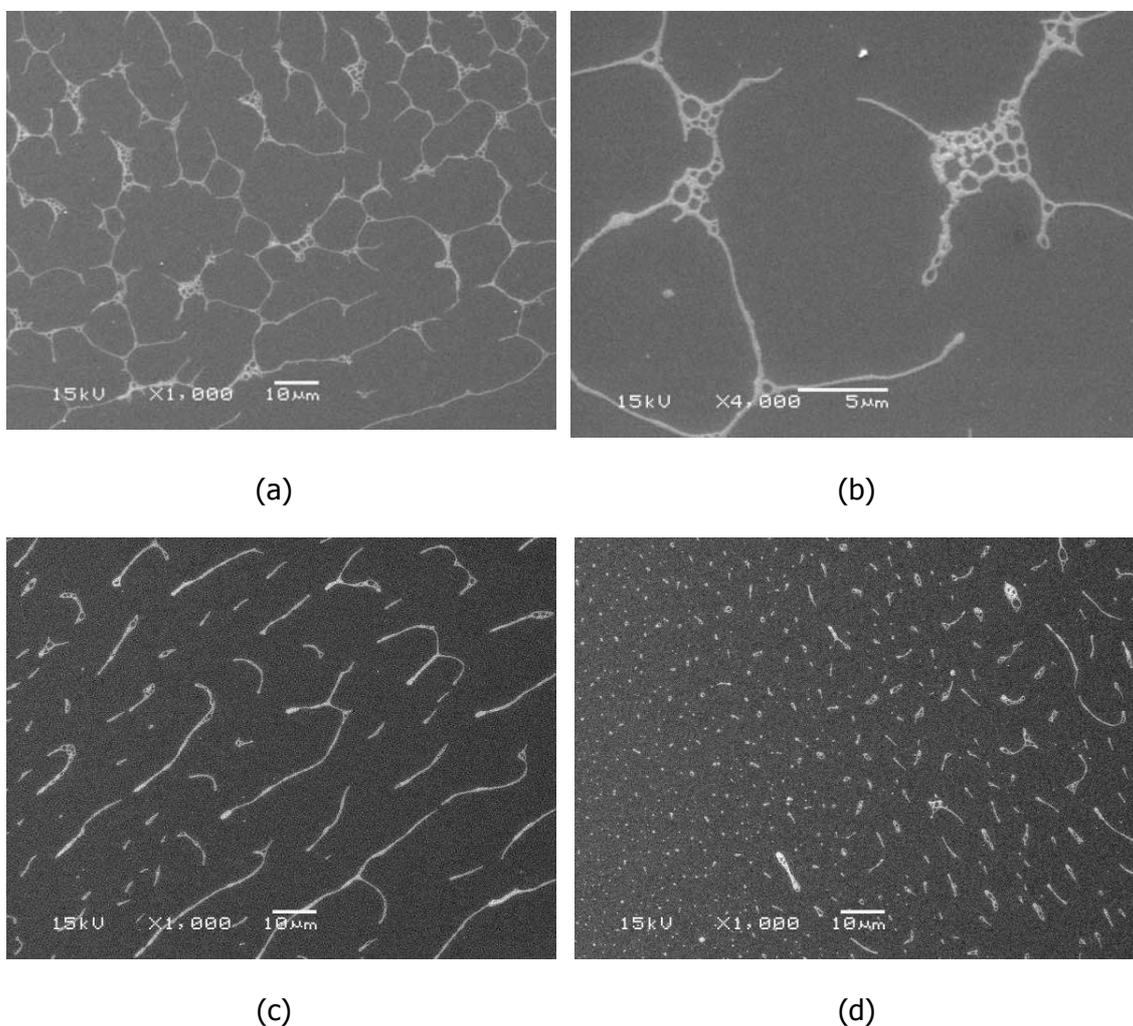


Figura 52. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p = 0,5$) secas sobre mica a 20 °C: (a), (c) e (d) barra de escala de 10 μm; (b) barra de escala de 5 μm.

O padrão tipicamente observado nestas amostras é formado por uma rede poligonal de polímero contendo nanopartículas de sílica, como o que aparece na Figura 52(a). Essas estruturas espalham-se por uma extensa área sobre o substrato (atingindo aproximadamente 1 mm de lado). O padrão formado lembra a estrutura de uma espuma líquida em duas dimensões, sendo que as bordas estão rompidas em alguns pontos e, na borda de Plateau^{xxviii}, observa-se a formação de buracos, como na ampliação da imagem que aparece na Figura 52(b).

A Figura 52(c) mostra uma área em que a rede poligonal encontra-se bem mais fragmentada, com estruturas alongadas dispostas todas em um mesmo sentido, ou seja, com orientação preferencial sobre o substrato.

Da mesma forma como observado nas imagens de AFM apresentadas na seção 3.1, é comum nestes sistemas a observação de diferentes padrões que se formam em diferentes regiões de uma mesma amostra. Em geral, tem-se um padrão predominante (que, no caso desta amostra, é a rede poligonal) e alguns outros padrões menos expressivos, geralmente formados por gotas e estruturas pequenas. A Figura 52(d) mostra um exemplo de padrão formado por gotas e estruturas um pouco mais alongadas observadas em algumas regiões desta amostra.

Para as amostras com densidade de carga média ($C_s/C_p=1,0$) depositadas sobre mica (Figura 53), as nanopartículas formam traços de estruturas alongadas, com comprimento de até uma dezena de microns e com largura média de $0,35 \pm 0,06 \mu\text{m}$, conforme medido para as estruturas que aparecem nesta figura. Uma ampliação dos traços é mostrada na Figura 53(c).

Este padrão, que se estende por uma grande área sobre a superfície da mica (mais de 1 mm de lado), é muito reproduzível e foi observado nas amostras com densidade de carga média, preparadas repetidas vezes, em diferentes temperaturas.

Na ampliação de um dos traços da Figura 53(c), que é mostrado na Figura 53(d)

^{xxviii} A borda de Plateau é a região de intersecção entre três bolhas de ar adjacentes em uma espuma. A bolhas são contornadas por filmes líquidos finos que se juntam na borda de Plateau e toda a fase contínua da espuma é interconectada por essas bordas.

podemos observar a presença de ondulações na estrutura alongada, insinuando a sua quebra em gotas.

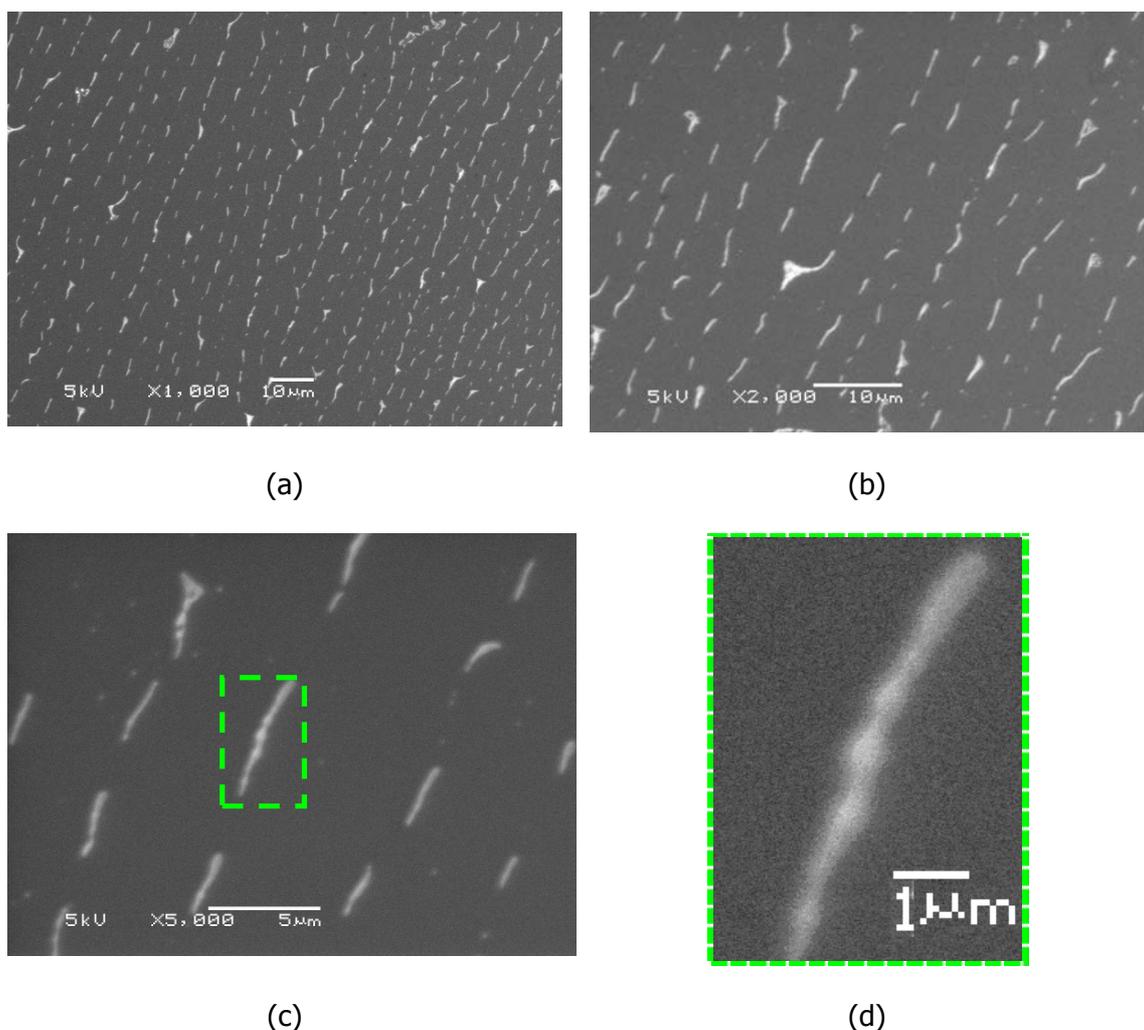
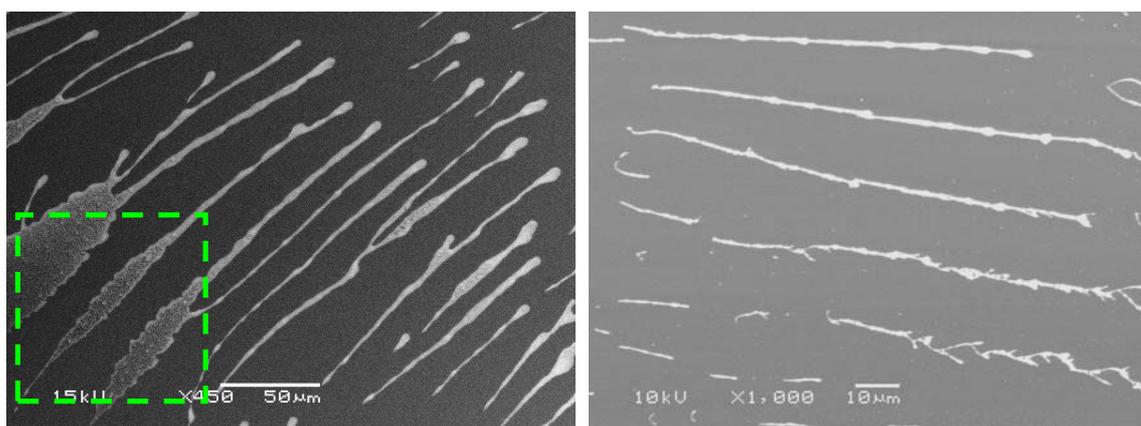


Figura 53. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) e (b) barra de escala de 10 μm; (c) barra de escala de 5 μm; (d) barra de escala de 1 μm .

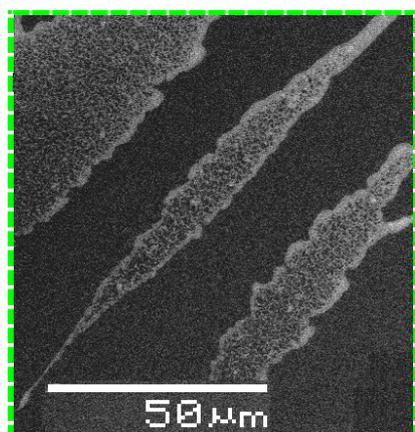
Aumentando ainda mais a densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) e mantendo a temperatura de secagem em 20 °C, estruturas alongadas predominam (Figura 54). Os “fios de sílica” com grande razão de aspecto estão alinhados e possuem espaços regulares de cerca de 20 μm entre duas linhas. Dentro da área contornada de verde na Figura 54(a)

(que aparece ampliada na Figura 54(c)), é mostrada uma região mais larga do filme, dentro da qual aparecem aglomerados de material.



(a)

(b)



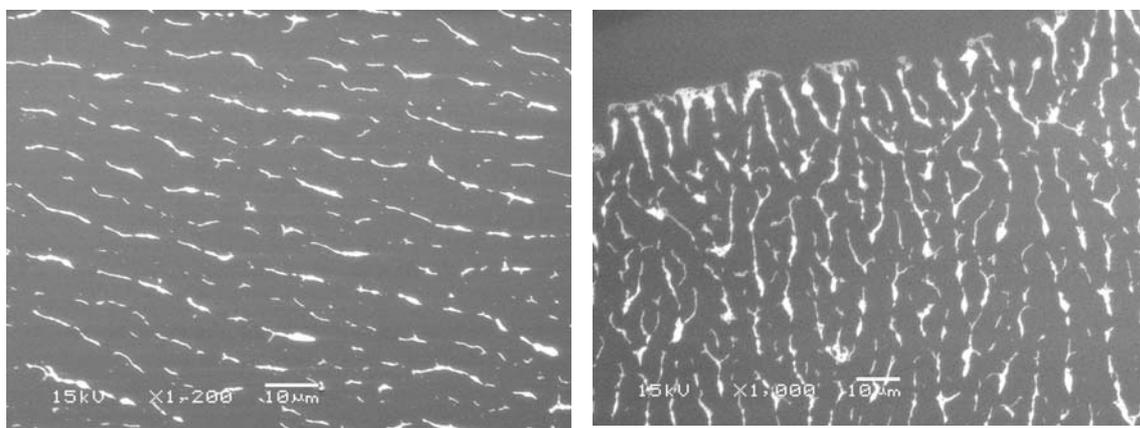
(c)

Figura 54. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) barra de escala de 50 µm; (b) barra de escala de 10 µm; (c) ampliação da região tracejada em verde que aparece em (a).

3.2.1.2. Amostras depositadas sobre mica: temperatura de 40 °C

Quando as amostras são secas a 40 °C, observa-se também uma tendência à formação de estruturas alongadas, especialmente do padrão de traços, como mostrado na Figura 55 para uma amostra com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$). Essa amostra apresenta um padrão similar ao observado para as amostras com média densidade de carga secas a 20 °C (mostradas na Figura 53): traços de partículas de sílica organizados em linhas, com bifurcações entre eles. Este padrão não foi observado para as amostras com baixa densidade de carga secas a 20 °C, o que mostra o efeito da temperatura na formação dos padrões.

Uma borda de secagem (borda da gota), que se dispõe de forma aproximadamente perpendicular às estruturas alongadas, pode também ser observada. O padrão de traços estende-se até a borda da gota como mostrado na Figura 55(b), o que indica bom espalhamento do líquido sobre o substrato e espessura uniforme do filme até a borda.



(a)

(b)

Figura 55. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) secas sobre mica a 40 °C: (a) barra de escala de 10 μm ; (b) borda do filme, barra de escala de 10 μm .

Aumentando a densidade de carga sobre o polímero ($C_s/C_p=1,0$), estruturas similares formadas por traços também são observadas (Figura 56). Para esta densidade de carga, as mesmas estruturas são também obtidas a 20 °C. Tanto o aumento na taxa de secagem quanto na densidade de carga parecem favorecer a formação de estruturas alongadas, como está sendo mostrado na Figura 53 e na Figura 55.

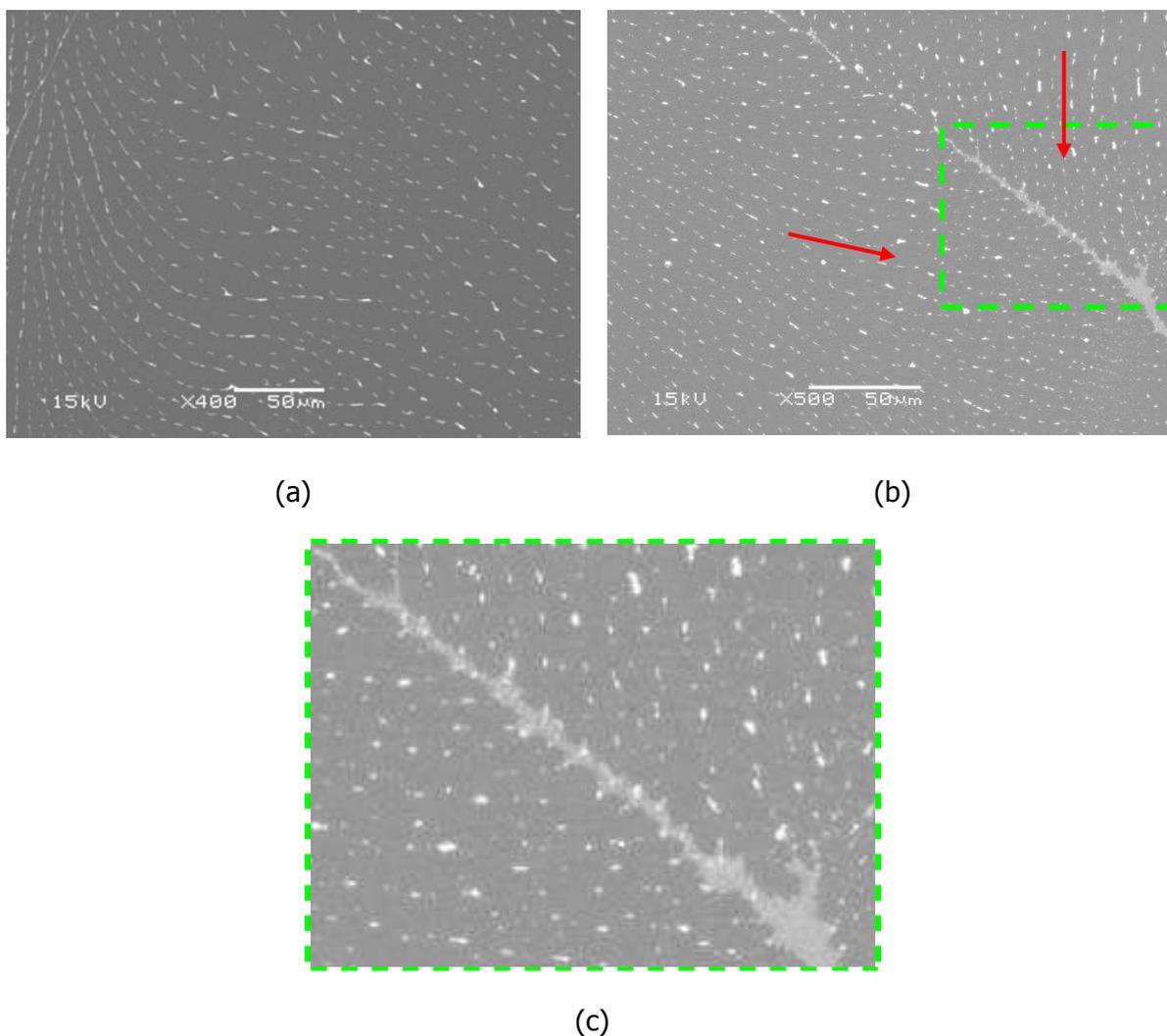


Figura 56. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 40 °C: (a) barra de escala de 50 µm; (b) borda do filme; as setas indicam a direção dos traços, barra de escala de 50 µm; (c) ampliação da imagem mostrada em (b) na região contornada em verde.

A Figura 56(b) mostra uma imagem bastante interessante em que os padrões de traços com sentidos diferentes se juntam em uma linha central mais espessa, que lembra uma "espinha de peixe". Na Figura 56(c), há uma ampliação da região da espinha de peixe contornada em verde.

Nas amostras secas em temperatura mais alta também é comum observar diferentes padrões em diferentes áreas sobre o mesmo substrato, como aparece na Figura 57(a), onde gotas, traços e estruturas mais alongadas que os traços podem ser observados. Além disso, padrões complexos podem aparecer em alguns casos, como é o exemplo da imagem mostrada na Figura 57(b). Esses padrões são formados por estruturas repetitivas com dedos formados nas bordas e com características fractais.

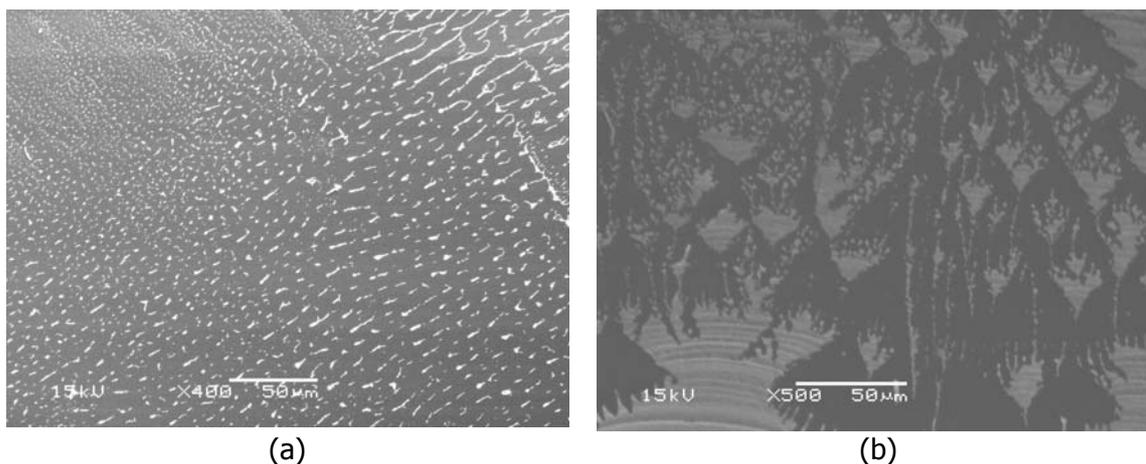


Figura 57. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS secas sobre mica a 40 °C: (a) com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$), barra de escala de 50 μm ; (b) com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$), barra de escala de 50 μm .

As imagens mostradas até aqui foram obtidas sobre a mica. A seguir, serão apresentadas algumas imagens mostrando a influência da natureza do substrato sobre a formação das estruturas organizadas de nanopartículas de sílica.

3.2.1.3. Amostras depositadas sobre silício e grafite

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram que os filmes depositados sobre silício, com diferentes densidades de carga e secos a diferentes temperaturas não apresentam características muito distintas entre si. Devido à natureza pouco hidrofílica do substrato, a gota não se espalha bem, formando após a secagem, um padrão como o que é mostrado na Figura 58(a). A borda da amostra seca forma um traço circular macroscópico que é visível a olho nu.

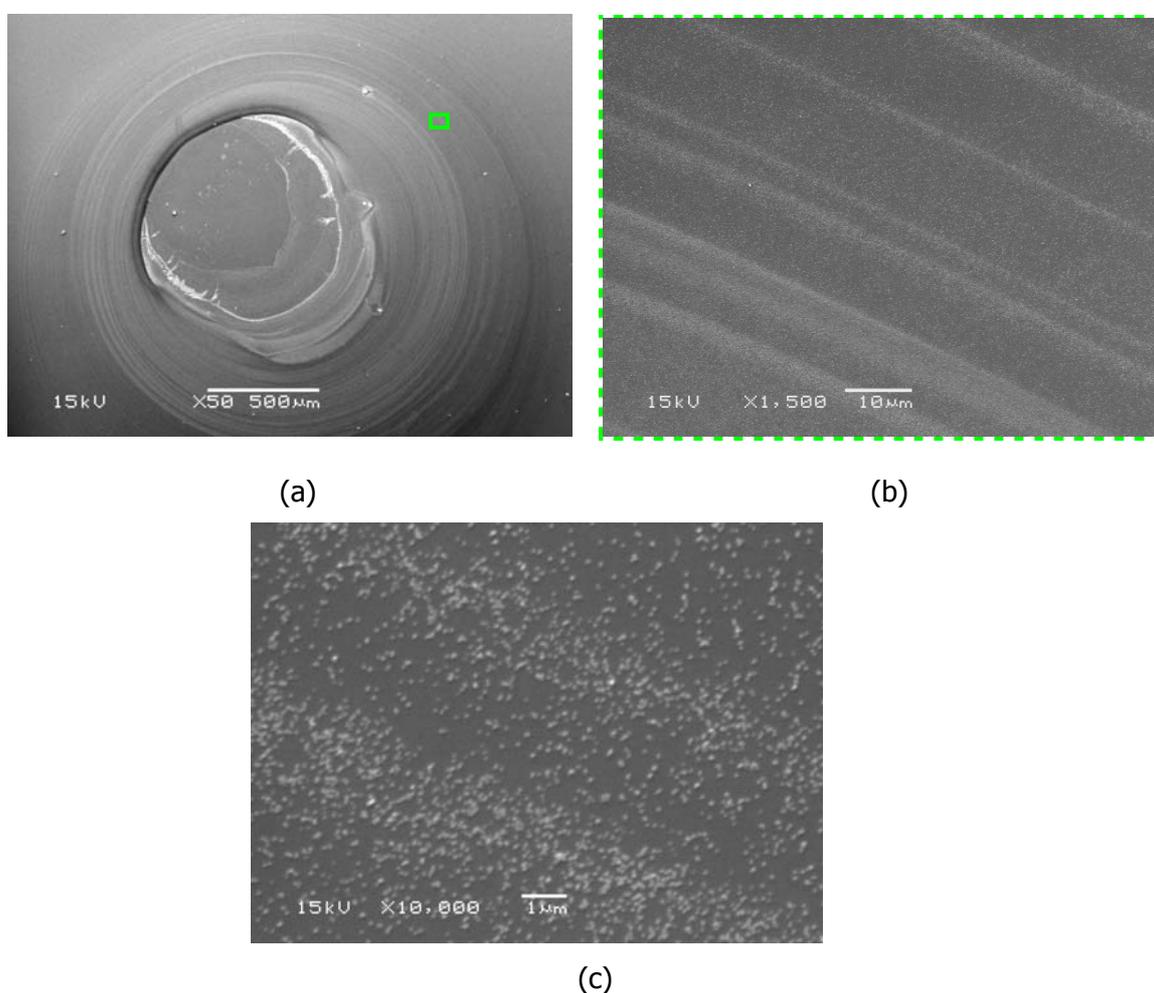


Figura 58. Imagens de SEM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) seca sobre silício a 40 °C: (a) barra de escala de 500 µm; (b) barra de escala de 10 µm e (c) barra de escala 1 µm.

A Figura 58 mostra a imagem de uma amostra com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) seca a 40 °C. Na Figura 58(a), observa-se uma quantidade maior de material acumulado no centro da gota e essa quantidade vai diminuindo na direção radial, à medida que se afasta do centro. Nas regiões em torno do centro, como a que aparece destacada dentro do quadrinho verde na Figura 58(a) e ampliada na Figura 58(b), aparecem várias bandas circulares concêntricas formando frentes de secagem. Uma ampliação ainda maior das bordas circulares (Figura 58(c)) mostra que elas são formadas por aglomerados depositados sobre o substrato, que se alternam entre faixas com muitos aglomerados e outras com uma quantidade menor.

O mau espalhamento do líquido sobre o wafer de silício foi também verificado por medidas de ângulo de contato. Enquanto o ângulo de contato de uma dispersão deste tipo depositada sobre mica é praticamente zero, uma gota da mesma dispersão depositada sobre o silício tem um ângulo de contato médio de 45°. Na Figura 59 há uma série de imagens obtidas com uma lupa acoplada a uma câmera CCD^{xxix}, mostrando a deposição e as etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre silício em função do tempo. O tempo total de secagem é de cerca de 50 minutos. É possível notar que, durante a secagem, a gota vai diminuindo de volume, mas se mantém relativamente espessa e com ângulo de contato bem definido até que seca completamente.

^{xxix} Ver Anexo 2 para mais detalhes.

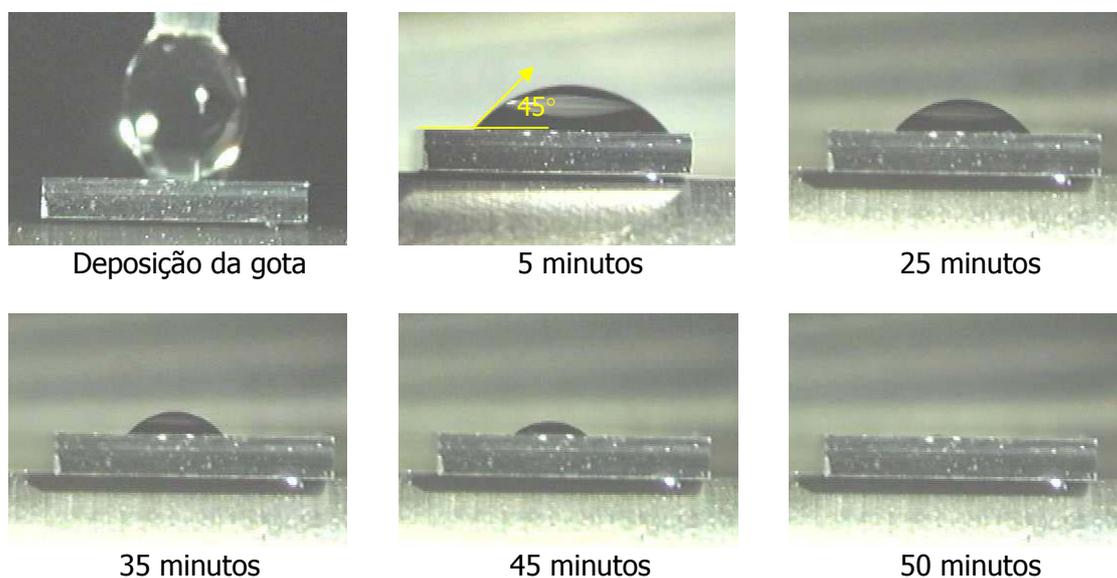


Figura 59. Etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre um wafer de silício em função do tempo.

Usando um substrato ainda mais hidrofóbico, como a grafite (ângulo de contato médio com a amostra de 55°)^{xxix}, a dispersão depositada sobre o substrato também não se espalha bem, mas permanece concentrada no centro do suporte. O tempo de secagem é de aproximadamente 50 minutos durante o qual, a gota permanece espessa e com ângulo de contato aproximadamente constante até a secagem completa como pode ser observado na Figura 60, que mostra imagens das etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre um substrato de grafite. Embora o suporte pareça irregular, essas irregularidades estão dispostas apenas lateralmente e, por isso, aparecem fora de foco nas imagens. A parte superior, onde a gota está depositada, é bastante plana.

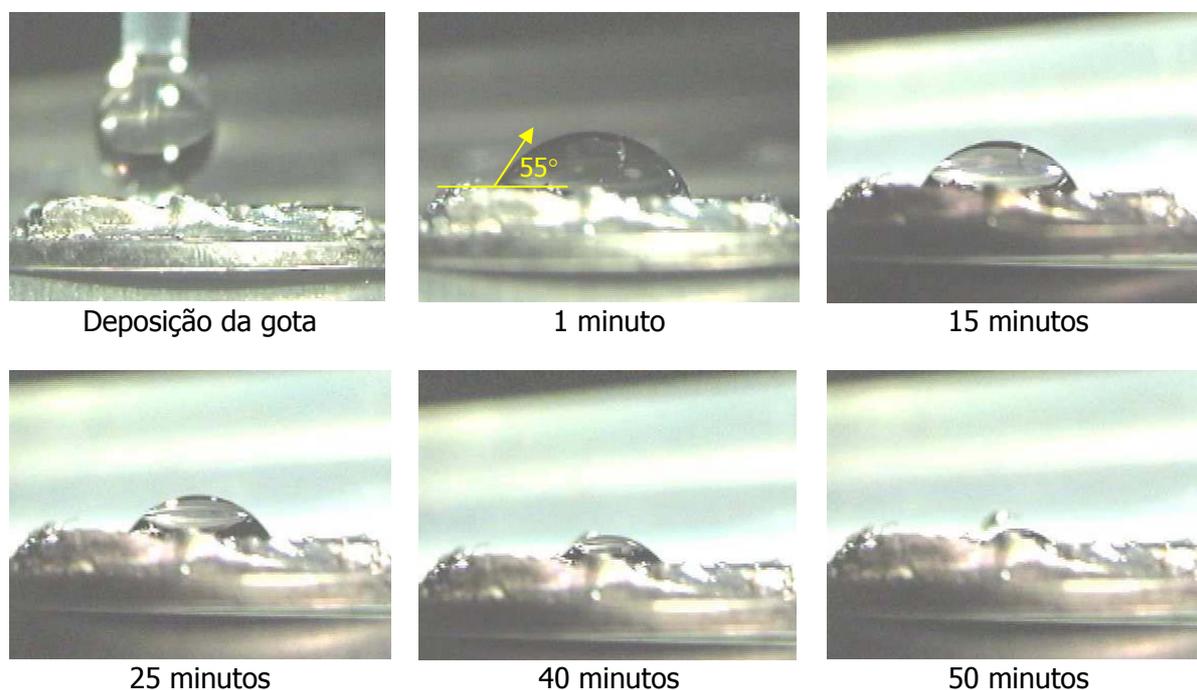


Figura 60. Etapas de secagem de uma gota de água depositada sobre um substrato de grafite altamente orientada em função do tempo.

Da mesma forma como no caso do silício, a morfologia da amostra seca não varia entre as diferentes amostras, preparadas sob diferentes condições de secagem e com diferentes densidades de carga, embora os padrões formados com cada um dos substratos sejam bastante diferentes.

No caso da grafite, o material seco tem um aspecto como o mostrado na Figura 61 para uma dispersão de nanopartículas de sílica em PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre grafite a 20 °C. O material seco aparece sempre concentrado no centro do substrato na forma de aglomerados contendo polímero, partículas e surfactante. Esses aglomerados formam uma rede de material, uma morfologia que resulta de uma gota espessa e macroscópica contendo polímero e partículas que seca sobre o substrato formando morfologias diferentes daquelas formadas por transição de molhabilidade em filmes finos.

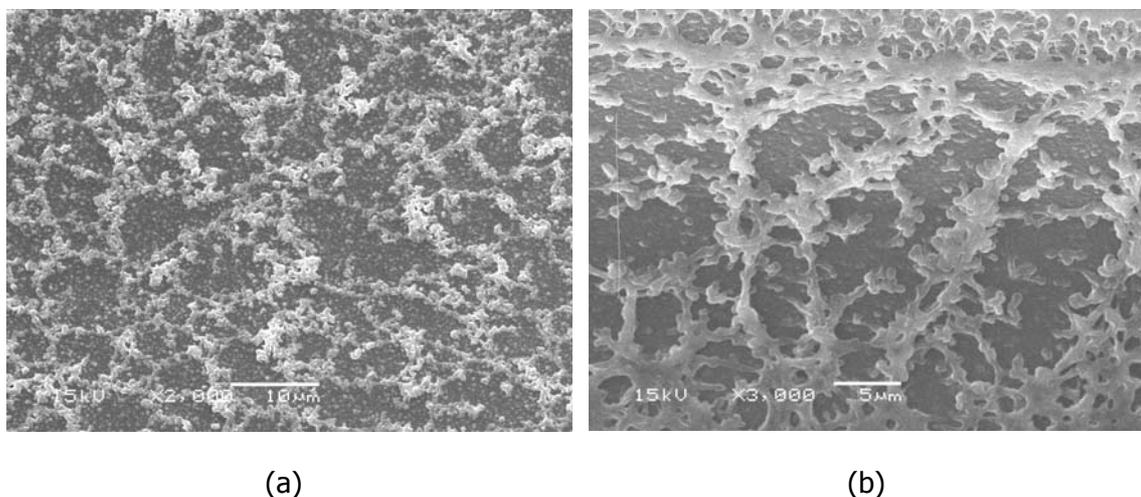


Figura 61. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre grafite a 20 °C: (a) barra de escala de 10 µm; (b) barra de escala de 5 µm.

3.2.2. Auto-organização de nanopartículas de ouro

Na Figura 62 aparece a imagem de um padrão formado por uma dispersão contendo nanopartículas de ouro com 5 nm de diâmetro e com baixa densidade de carga seca sobre mica à temperatura de 20 °C. Como é típico para as amostras com baixa densidade de carga secas a essa temperatura, o padrão formado tem o aspecto de uma rede poligonal parcialmente rompida com bordas formadas por nanopartículas e polímero.

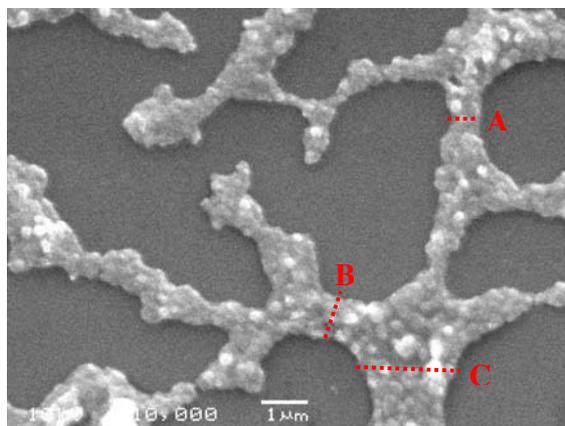


Figura 62. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de ouro ($d_p=5$ nm), PNIPAM e SDS com baixa densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$) secas sobre mica a 20 °C; barra de escala de 1 μm .

Essas bordas têm largura entre $0,3$ e $1,9$ μm , conforme medido nesta imagem, sendo que nas linhas marcadas com os índices A, B e C, as larguras são de $0,6$; $1,0$ e $1,9$ μm respectivamente. Como as bordas são bem mais largas que o diâmetro das partículas, que é de apenas 5 nm, as bordas devem ser formadas por feixes de partículas misturadas a polímero e surfactante.

A Figura 63 mostra a organização de nanopartículas de ouro com 15 nm de diâmetro a partir de uma dispersão de PNIPAM-SDS com média densidade de carga seca a 20 °C. A morfologia formada lembra um pouco o padrão de traços observado nas amostras contendo nanopartículas de sílica depositadas sobre mica, devido à presença de traços alinhados e de bifurcações, mas, neste caso, as linhas paralelas são bem mais espaçadas e a densidade de traços bem menor.

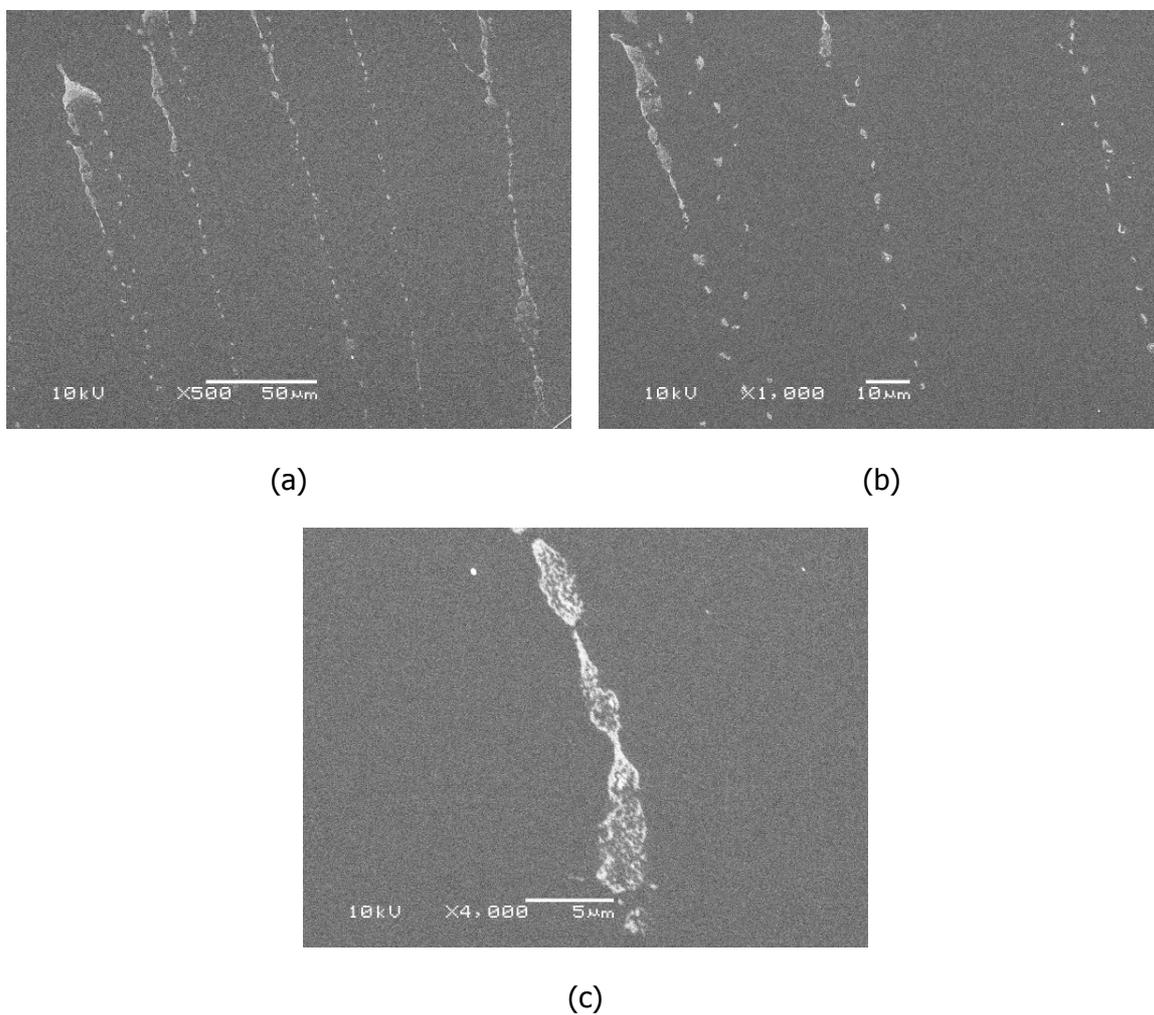


Figura 63. Imagens de SEM de dispersões contendo nanopartículas de ouro ($d_p=15$ nm), PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) barra de escala de 50 μm ; (b) barra de escala de 10 μm e (c) barra de escala de 5 μm .

3.3. Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia por perda de energia de elétrons

Distribuição elementar de componentes do sistema

As amostras neste estudo são constituídas de PNIPAM, que contém C, H, N, O (Figura 9), SDS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$), que contém C, H, S, O e Na^+ como contra-íon, além de nanopartículas de sílica e de ouro. O carbono é um forte candidato a ser mapeado porque a PNIPAM e o SDS possuem quantidades significativas de carbono, enquanto as partículas de sílica têm apenas traços devido ao carbono residual do TEOS utilizado na síntese [102] e as partículas de ouro não contém carbono. Assim, este elemento pode ser utilizado para o mapeamento elementar e a localização do polímero e do surfactante na amostra.

Além disso, foi também mapeado o Na^+ , que pode ser usado como uma indicação aproximada da localização do surfactante sobre a amostra, desde que seja levado em conta que ele é o contra-íon do sulfato e que tem maior mobilidade que a cadeia de surfactante. O elemento enxofre foi mapeado nas amostras contendo nanopartículas de ouro, fornecendo uma boa indicação da localização do surfactante nestas amostras. Não foi possível mapear nitrogênio porque a intensidade do sinal desse elemento era muito pequena.

3.3.1. Dispersões com nanopartículas de sílica

A Figura 64(a) e a Figura 65(a) mostram imagens de campo claro de nanopartículas de sílica que foram dispersas em uma solução aquosa de PNIPAM e SDS, gotejadas sobre o filme de parlódio/carbono e secas a 20 °C. As imagens foram coloridas com um programa de edição de imagens: as partículas aparecem em marrom e o fundo em amarelo. Na Figura 65(c) há uma ampliação da região contornada em vermelho na

Figura 65(a). As partículas são homogêneas quanto ao tamanho e aparecem dispersas, distintas, pouco aglomeradas e algumas delas aparecem mesmo isoladas. O diâmetro médio das partículas medido nestas imagens é de 33 ± 5 nm.

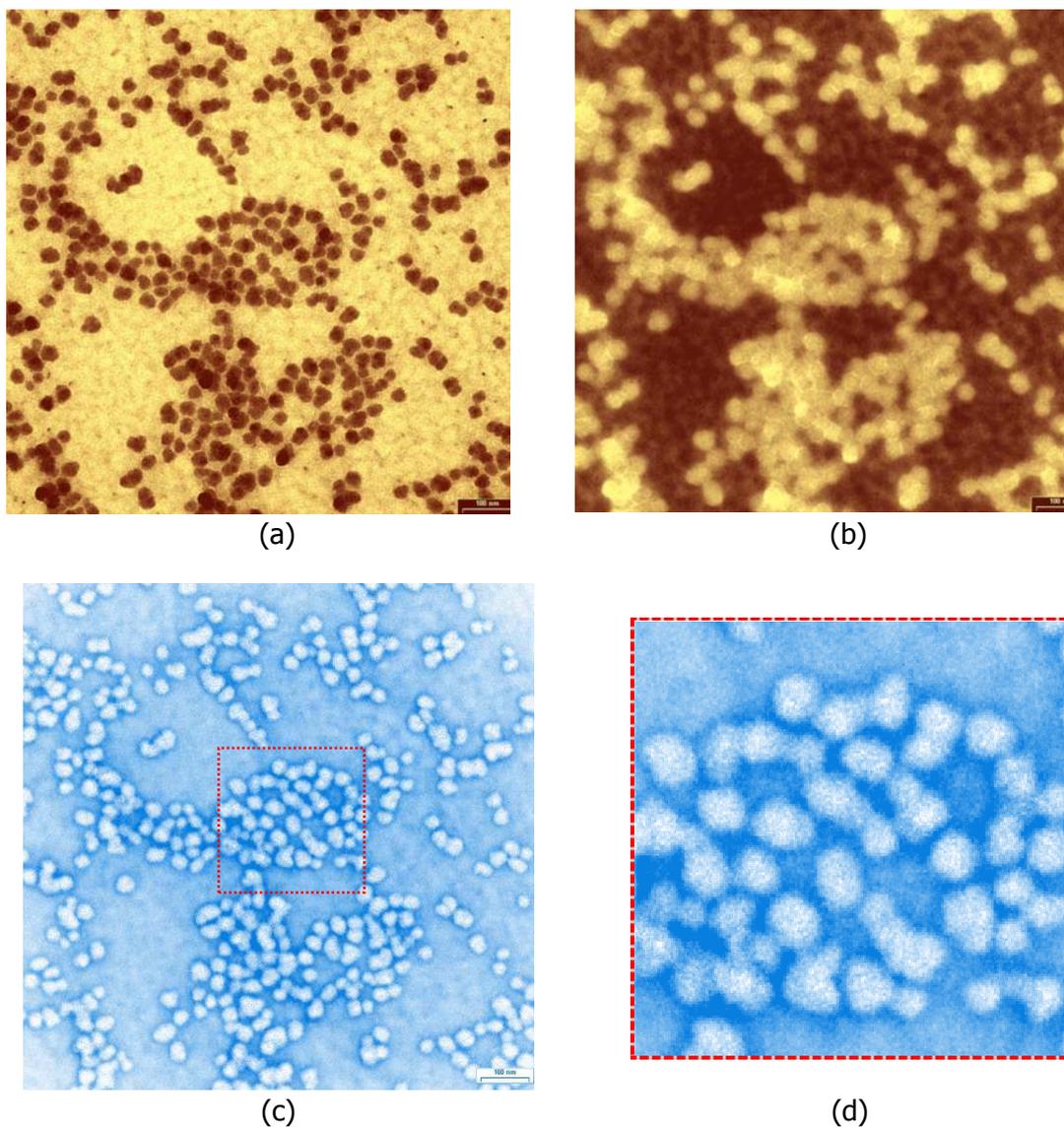


Figura 64. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a) a (c) corresponde a 100 nm.

Na Figura 64(b), encontra-se uma imagem obtida a 25 eV, ou seja, na região de baixa perda de energia, do mesmo campo que aparece na Figura 64(a). Nesta imagem, as partículas aparecem mais claras, porque nelas a probabilidade de perda de energia é maior devido à espessura das partículas. Além disso, elas aparecem levemente maiores que na imagem de campo claro, o que indica acúmulo de material espalhador de elétrons em torno das partículas.

Na Figura 64(c), encontra-se um mapa de carbono e na Figura 64(d) uma ampliação da região central do mapa, que aparece contornada em vermelho. As áreas mais azuis na imagem correspondem às áreas mais ricas em carbono: quanto mais escuro o tom de azul, maior a concentração deste elemento. Observa-se que o carbono está distribuído por toda a amostra, mas que se concentra em determinadas regiões, especialmente junto às partículas. Ele se distribui em torno delas, nos interstícios entre as partículas e também, em menor quantidade, sobre ou sob elas.

Os mapas de sódio obtidos para as amostras, como o apresentado na Figura 65(b), referente à região que aparece na imagem de campo claro na Figura 65(a), mostram que o Na^+ está presente em toda a região observada, mas também se concentra nas partículas. É possível observar, especialmente na ampliação da região contornada em vermelho no mapa de sódio (Figura 65(d)), que os íons Na^+ estão incorporados às partículas, não se concentrando preferencialmente ao redor delas como acontece no caso do carbono. Essa distribuição concorda com as observações de Costa *et al.* em um estudo sobre a distribuição de SDS na superfície de partículas de sílica de Stöber [102].

Nas imagens de campo claro da Figura 64(a) e da Figura 65(a), e na imagem obtida a 25 eV é possível notar, além das partículas, a presença de um material estruturado em segundo plano, fazendo com que o fundo das imagens seja bastante heterogêneo.

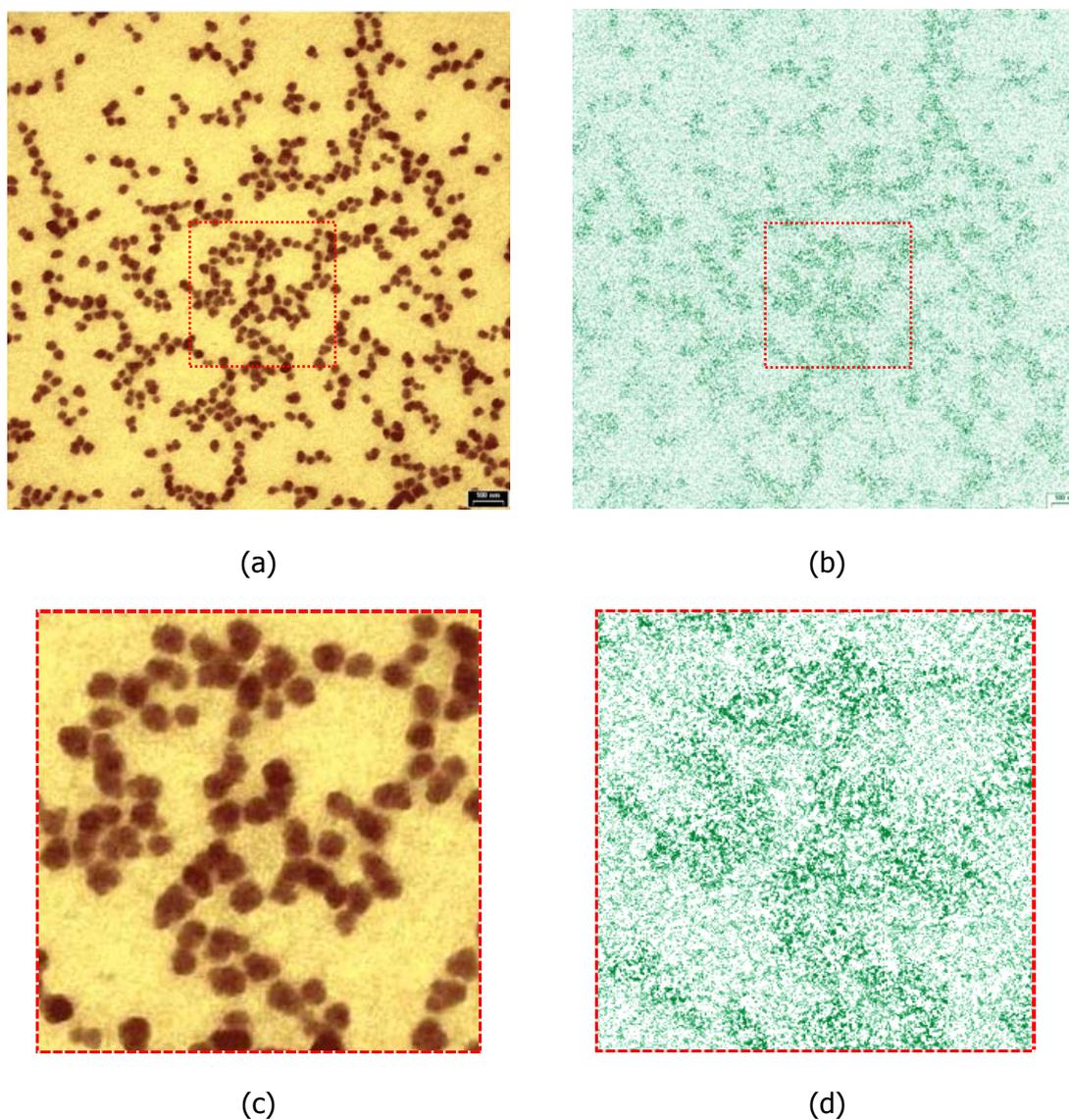


Figura 65. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica: (a) campo claro; (b) mapa de sódio obtido por ESI; (c) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (d) ampliação do mapa de sódio na região contornada em vermelho. Barra de escala em (a) e (b) corresponde a 100 nm.

Para localizar o surfactante, seria interessante mapear o elemento enxofre, mas a borda de absorção da camada L_1 do silício (Si) e a borda $L_{2,3}$ do enxofre (S) coincidem, impedindo que um desses elementos seja mapeado corretamente na presença do outro [136]. A Figura 66 mostra duas regiões do espectro de perda de energia obtido por EELS

em um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica. A curva em preto entre 90 e 170 eV mostra uma banda de adsorção em torno de 160 eV referente ao silício. A curva em vermelho, entre 140 e 240 eV, deveria mostrar a banda de absorção referente ao enxofre, que começa em torno de 160 eV, mas, nesta amostra, ela é encoberta pelo pico de silício, que é mais intenso.

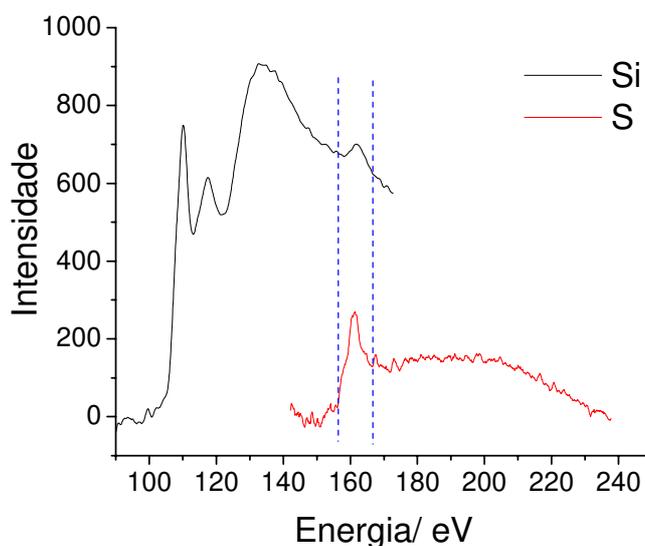


Figura 66. Espectros de perda de energia obtidos pela técnica de EELS para os filmes de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de sílica. A curva em preto mostra a região espectral onde aparecem os picos de silício e a curva em vermelho mostra a região espectral onde deveriam aparecer os picos referentes ao enxofre.

3.3.2. Dispersões com nanopartículas de ouro

Os espectros de perda de energia obtidos pela técnica de EELS em filmes de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro na região espectral em que aparecem as bordas de absorção do carbono (Figura 67(a)), do enxofre (Figura 67(b)) e do sódio (Figura 67(c)) mostram que os intervalos de energia em que as bordas destes elementos são observadas não coincidem e que é possível mapeá-los com sucesso para obtenção das imagens de distribuição elementar.

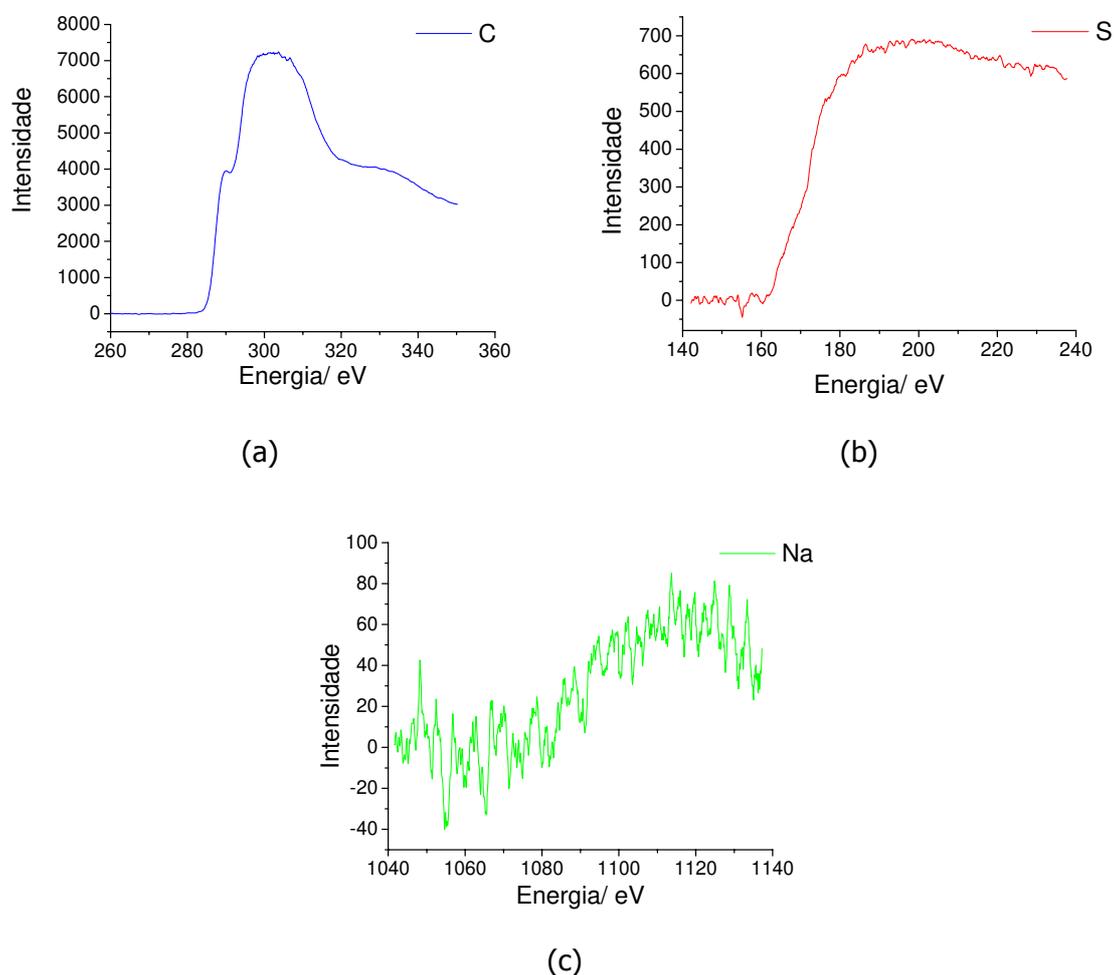


Figura 67. Espectros de perda de energia obtidos pela técnica de EELS para os filmes de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro na região espectral em que aparece a borda de absorção: (a) do carbono; (b) do enxofre e (c) do sódio.

A Figura 68(a) e a Figura 69(a) mostram imagens de campo claro de amostras contendo nanopartículas de ouro que foram dispersas em uma solução aquosa de PNIPAM e SDS, gotejadas sobre o filme de parafina/carbono e secas a 20 °C. Pode-se notar que as nanopartículas de ouro não são de tamanho tão homogêneo quanto as de sílica. Isso fica especialmente claro na Figura 69(a) e em sua ampliação que aparece na Figura 69(e), em que há partículas pequenas, mas também algumas bem maiores. As partículas tem diâmetro médio de $11,2 \pm 5$ nm, com um desvio padrão relativamente alto, o que reflete a larga distribuição de tamanhos de partículas nestas amostras.

Algumas regiões na Figura 68(a) aparecem mais escuras, como as que se encontram dentro do quadro contornado em vermelho. A aparência dos conjuntos de partículas mais escuras pode ser atribuída à superposição de duas camadas de partículas nestas regiões.

A imagem a 25 eV da Figura 68(b) apresenta características bastante interessantes. As partículas aparecem mais claras que o fundo, uma vez que a perda de energia nelas é maior. No entanto, ocorrem significativas variações de contraste sobre elas, com regiões de maior brilho, mostrando uma boa correspondência com as regiões mais escuras na imagem de campo claro. Também há vários pontos de baixa perda de energia (mais escuros) distribuídos pela região em que se localizam as partículas.

O mapa de carbono (Figura 68(c)) e sua ampliação (Figura 68(f)), em que as regiões mais azuis correspondem às áreas mais ricas em carbono, mostram que este elemento está distribuído por toda a amostra, mas que se acumula nas regiões próximas às partículas.

O mapa de enxofre para essa mesma região (Figura 68(d)), em que a cor verde claro representa o elemento enxofre, e também a ampliação da região contornada em vermelho (Figura 68(g)), mostram que este elemento está fortemente acumulado na região das partículas e ainda mais concentrado nas regiões que aparecem mais escuras na imagem de campo claro correspondente a este campo de observação. Praticamente não há enxofre onde não há partículas. Olhando o mapa de enxofre (Figura 68(d)) e a imagem a 25 eV (Figura 68(b)), nota-se que as regiões que aparecem mais claras a 25 eV coincidem com as regiões ricas em enxofre. A região ampliada mostra que o enxofre não está concentrado preferencialmente em torno das partículas, mas distribuído também sobre elas.

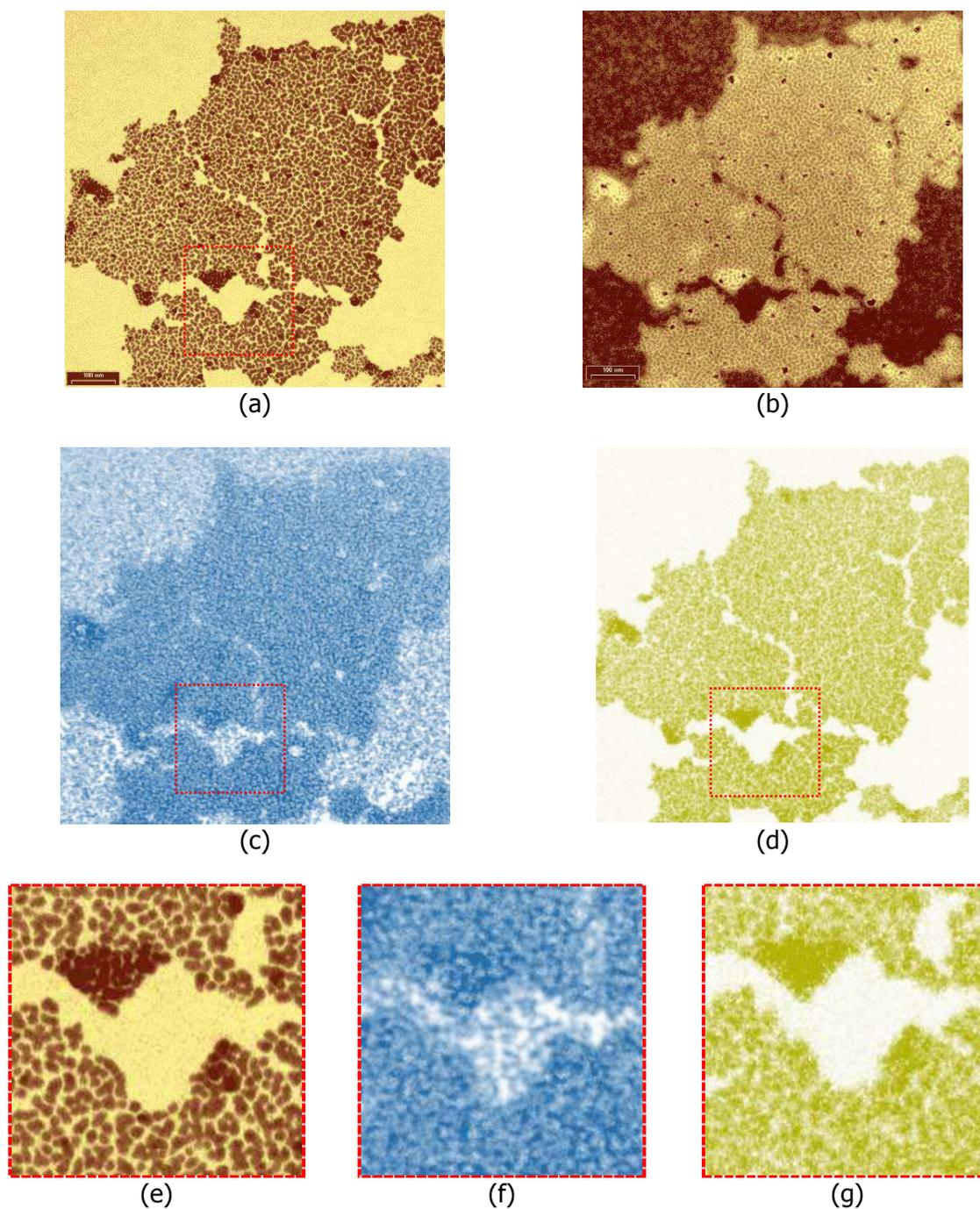


Figura 68. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) mapa de enxofre obtido por ESI; (e) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (f) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho; (g) ampliação do mapa de enxofre na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a) a (d) corresponde a 100 nm.

Na imagem de campo claro da Figura 69(a) encontra-se um outro campo de observação sobre esta mesma amostra. A região contornada em vermelho na imagem de campo claro, que é ampliada na Figura 69(e) mostra partículas de diferentes tamanhos. No fundo da imagem, podem ser notadas manchas de material, que são destacadas na imagem a 25 eV (Figura 69(b)). Por exemplo, na região contornada em verde nas duas imagens. Uma outra característica interessante que aparece nas imagens a 25 eV é a presença de um material acumulado próximo à partículas, que aparece mais claro na imagem a 25 eV. Além disso, é possível também observar, nesta imagem, um contorno mais claro em volta das partículas maiores.

Na Figura 69(c) é mostrado um mapa de carbono para esta amostra. Dentro da região contornada em verde, pode-se observar que as mesmas manchas que aparecem no fundo da imagem, já destacadas na Figura 69(a) e (b), aparecem como regiões ricas em carbono no mapa. A ampliação da região contornada em vermelho, que aparece na Figura 69(f) mostra que, assim como nas partículas de sílica, o carbono aparece preferencialmente concentrado em torno das partículas de ouro e nos seus interstícios, sendo que uma quantidade menor de carbono está localizada sobre ou sob elas.

Por fim, o mapa de enxofre para este campo de observação mostra que este elemento está fortemente concentrado sobre as partículas. O enxofre aparece também dentro dos aglomerados grandes de partículas, como pode ser observado na ampliação mostrada na Figura 69(g).

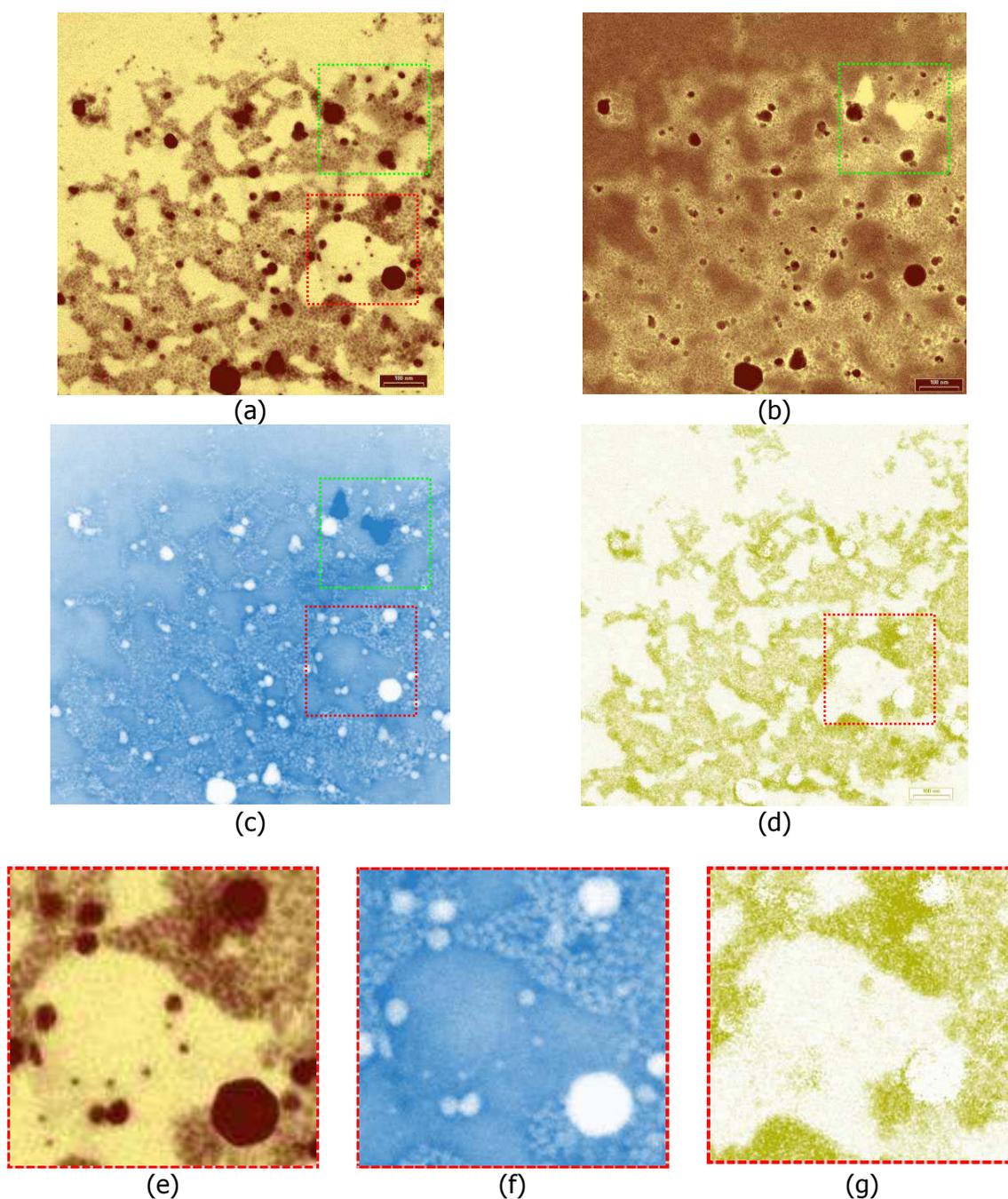


Figura 69. Imagens de TEM de um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) 25 eV; (c) mapa de carbono obtido por ESI; (d) mapa de enxofre obtido por ESI; (e) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (f) ampliação do mapa de carbono na região contornada em vermelho; (g) ampliação do mapa de enxofre na região contornada em vermelho. Barra de escala de (a)-(d) corresponde a 100 nm.

Na Figura 70(b), é mostrado um mapa de sódio desta mesma amostra, referente à imagem de campo claro que aparece na Figura 70(a). O sódio aparece distribuído por toda a amostra, mas um pouco mais concentrado na região das partículas e especialmente junto às partículas maiores, como aparece destacado na região ampliada da Figura 70(d).

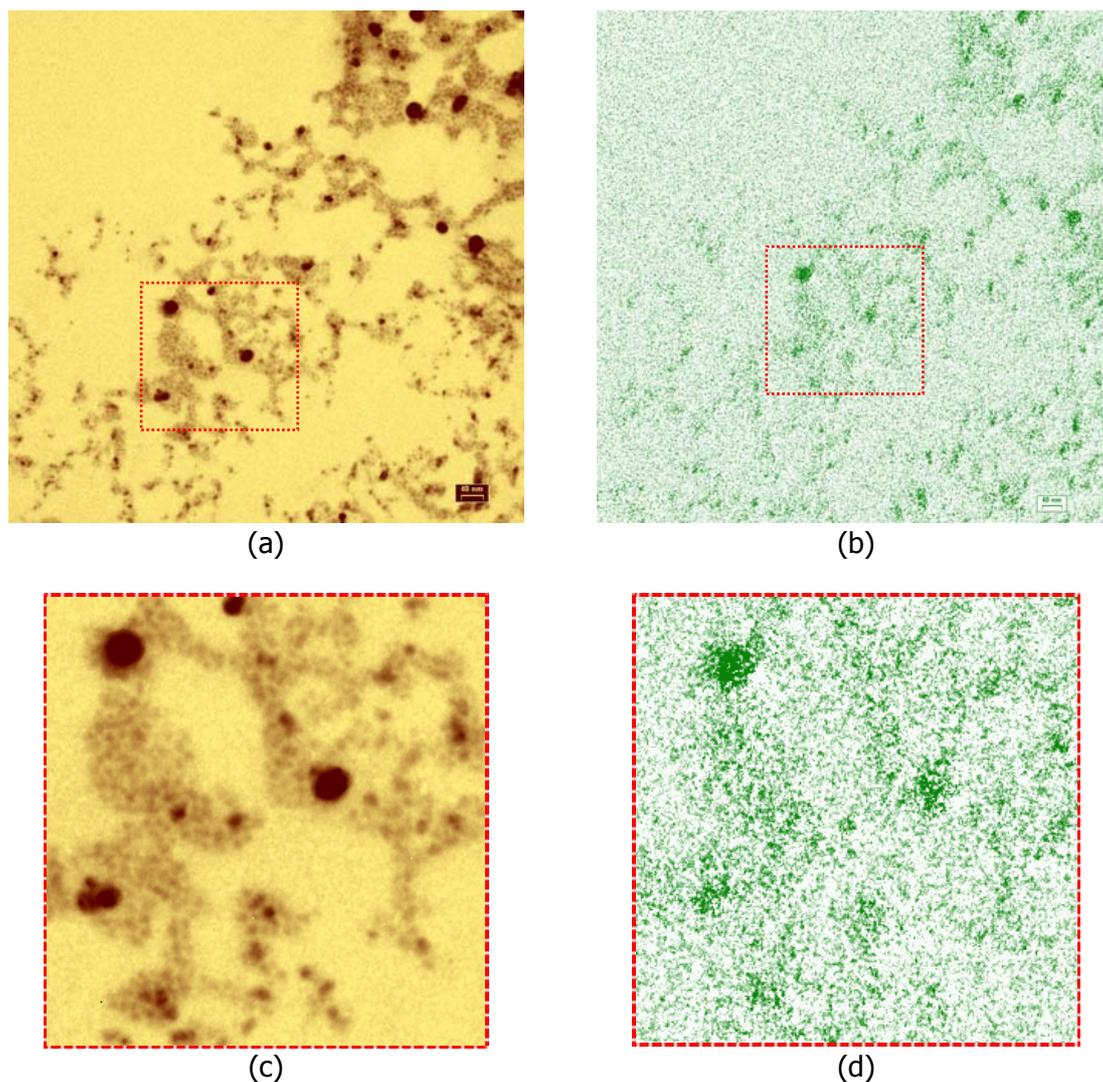


Figura 70. Imagens de TEM para um filme de PNIPAM/SDS contendo nanopartículas de ouro: (a) campo claro; (b) mapa de sódio; (c) ampliação da imagem de campo claro na região contornada em vermelho; (d) ampliação do mapa de sódio na região contornada em vermelho. Barra de escala em (a) e (b) corresponde a 100 nm.

As informações obtidas com o mapeamento elemental permitem resumir a localização dos elementos nas amostras contendo partículas de sílica ou de ouro de acordo com o esquema mostrado na Figura 71. As partículas de sílica são representadas em branco no quadro da esquerda e as partículas de ouro em amarelo à direita. O carbono recobre o fundo das amostras (cor azul) e se concentra em torno das partículas (tanto das de sílica quanto das de ouro). O elemento sódio (bolinhas verdes) também está distribuído no fundo das imagens e concentrado nas partículas, mas ao contrário do carbono, ele aparece também no interior das partículas. O enxofre (representado pelas bolinhas amarelas), que só foi mapeado nas amostras contendo nanopartículas de ouro, não está presente no filme contido no fundo das imagens, mas encontra-se sobre as partículas de ouro.

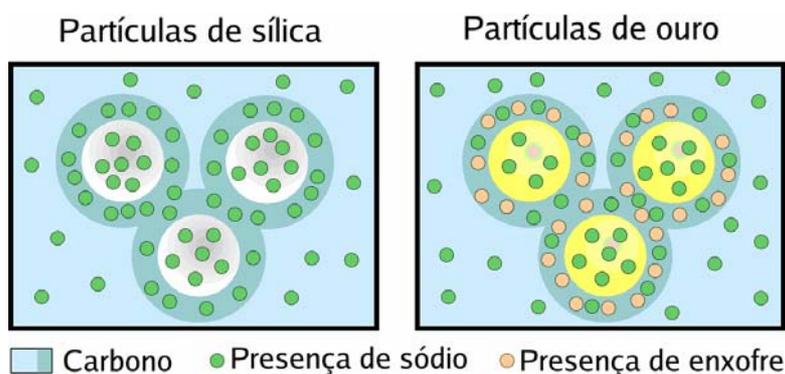


Figura 71. Esquema mostrando a localização dos elementos em amostras contendo PNIPAM, SDS e nanopartículas de sílica (à esquerda) ou de ouro (à direita) construído a partir dos resultados de TEM-ESI.

3.4. Refletância de nêutrons

3.4.1. Interface líquido-ar: superfícies hidrofóbicas

Na primeira série de experimentos de refletância, estudou-se a adsorção na interface líquido-ar de amostras contendo PNIPAM, SDS, partículas de sílica e D₂O como solvente, conforme esquematizado na Figura 72. O ar é um constituinte apolar e os resultados de adsorção obtidos nesta interface podem ser comparados aos de superfícies hidrofóbicas como o silício e a grafite.

Caso os componentes deste sistema adsorvam na interface, o feixe de nêutrons reconhecerá 4 componentes com diferentes valores de Nb: as nanopartículas de sílica, a PNIPAM, o D₂O e o ar. O surfactante possui valor de Nb muito próximo ao do ar ($Nb_{SDS}=0,3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), não sendo distinguido pelo feixe de nêutrons.

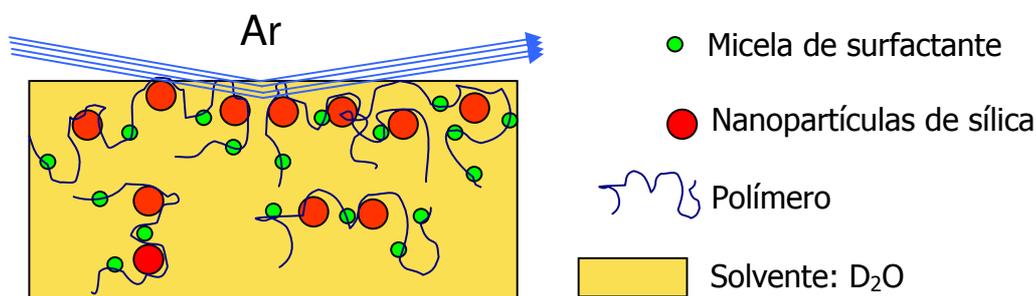


Figura 72. Esquema mostrando o feixe de nêutrons que incide na interface líquido-ar de um sistema contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM, SDS e D₂O. O feixe de nêutrons reconhecerá as nanopartículas, o polímero, o solvente e o ar.

Na Figura 73(a), é mostrada uma curva de refletividade experimental obtida para o solvente puro, em que é possível observar um pequeno platô de reflexão total e o perfil de refletividade da curva em função do vetor k . A essa curva experimental foi ajustada uma curva calculada, chamada curva de Fresnel (linha preta contínua na Figura 73(b)). A curva de Fresnel representa a curva de refletividade teórica de uma superfície ideal, com Nb

igual ao da amostra, mas em que não haja nenhuma espécie adsorvida na superfície^{xxx}.

O bom ajuste da curva calculada usando este modelo indica que não há problemas técnicos com o equipamento, nem contaminação no solvente e que, assim, pode-se proceder à análise das amostras.

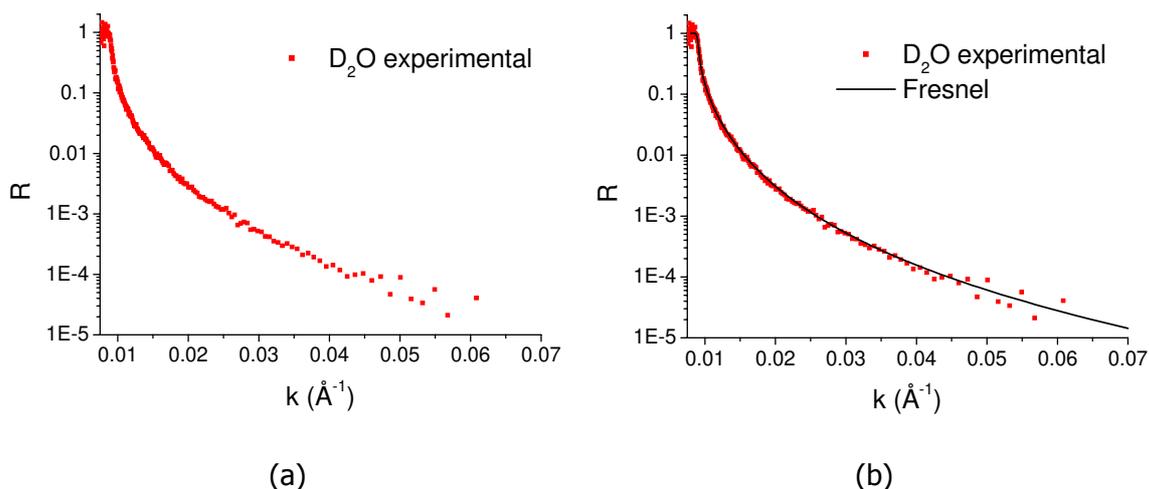


Figura 73. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar do solvente (D₂O) puro: (a) a curva pontilhada em vermelho é a curva de refletividade experimental e em (b) a linha contínua em preto é a curva de Fresnel correspondente a essa amostra.

Na Figura 74(a), há uma curva de refletividade experimental de uma amostra de poli (N-isopropilacrilamida) dissolvida em D₂O. Observa-se que a curva possui um plateau de reflexão (onde ocorre reflexão total, $R=1$) e um perfil de refletividade que decai em função da composição da superfície. Para facilitar a visualização de possíveis efeitos da adsorção sobre o perfil da curva experimental, esta foi comparada à sua curva de Fresnel correspondente.

Na Figura 74(b), a curva de Fresnel (contínua em preto) é mostrada juntamente com a curva de refletividade experimental. Observa-se um pequeno desvio na curvatura dos pontos experimentais em relação à curva de Fresnel, indicando que há adsorção de PNIPAM na interface.

^{xxx} Informações suplementares sobre o ajuste de curvas são fornecidas no Anexo 1.

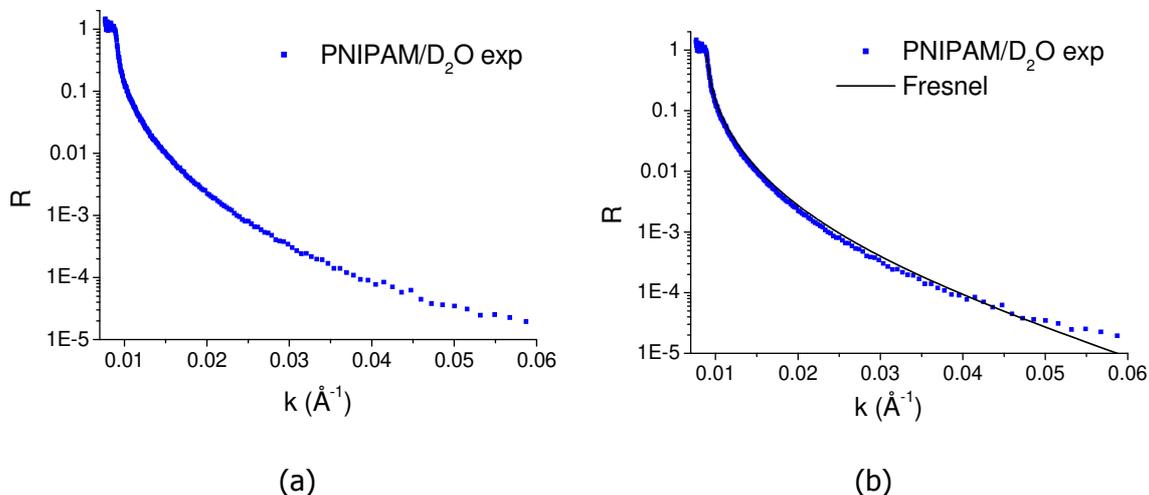


Figura 74. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D₂O com concentração de 10^{-3} g/ml: (a) a linha pontilhada em azul é a curva de refletividade experimental e em (b) a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.

Tendo sido observado um desvio entre essas duas curvas, calcula-se uma curva de refletividade teórica, utilizando-se um programa que ajusta curvas aos dados experimentais. Esse programa divide a camada adsorvida em um certo número de subcamadas, cada uma caracterizada por uma espessura e um valor de densidade de espalhamento coerente característicos que dependem de seus componentes^{xxxi}. Essa curva calculada é comparada aos dados experimentais; várias curvas são calculadas e comparadas até que um bom ajuste seja obtido. O modelo utilizado no cálculo da curva teórica é então considerado como o modelo de camadas adsorvidas na interface.

A melhor curva ajustada aos dados experimentais obtidos para a PNIPAM na interface D₂O/ar está sendo mostrada na Figura 75 (curva azul contínua), juntamente com a curva de Fresnel.

^{xxxi} Ver Anexo 1 para maiores informações.

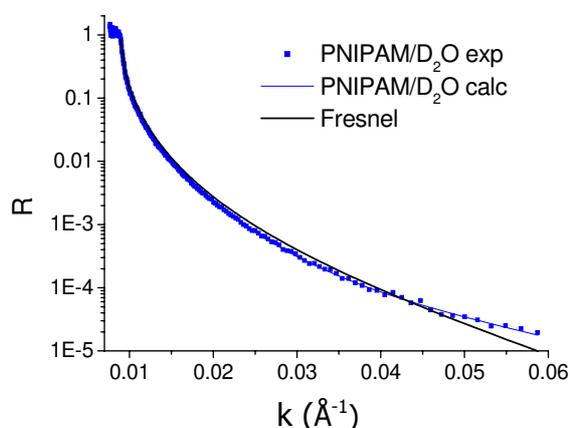


Figura 75. Curva de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D_2O com concentração de 10^{-3} g/ml. A linha pontilhada em azul é a curva de refletividade experimental, a linha contínua em azul é a curva teórica ajustada a partir de um modelo de 3 camadas e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.

Essa curva foi calculada com base em um modelo de três camadas adsorvidas, cujos valores de Nb e de espessura encontram-se na Tabela 3. A camada mais próxima da superfície (camada 1) é muito fina, com espessura de pouco mais de 3 \AA (da ordem de grandeza aproximada de um monômero) e tem Nb igual a $0,95 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, muito próximo ao do polímero ($Nb_{\text{PNIPAM}} = 0,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), o que significa que esta é uma camada rica em polímero. A segunda camada, mais espessa, tem Nb de $5,45 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, mais próximo ao do solvente ($Nb_{D_2O} = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), indicando que ela é bastante diluída. A terceira camada, ainda mais espessa, é composta praticamente por solvente puro.

Tabela 3. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) e de espessura de camadas adsorvidas na interface líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM dissolvida em D_2O .

	Nb/ $10^{-6} \times \text{\AA}^{-2}$	Espessura/ \AA
Camada 1	0,95	3,4
Camada 2	5,45	38,6
Camada 3	6,30	115,2
Substrato	6,39	0

Podem-se construir perfis de densidade de espalhamento coerente em função da distância da superfície. Na Figura 76, encontra-se um gráfico mostrando esse perfil, que contém as mesmas informações contidas na Tabela 3: há uma primeira camada muito fina, rica em polímero e adsorvida próximo à interface com o ar, uma segunda camada um pouco mais espessa e mais diluída e uma terceira camada ainda mais espessa e mais diluída.

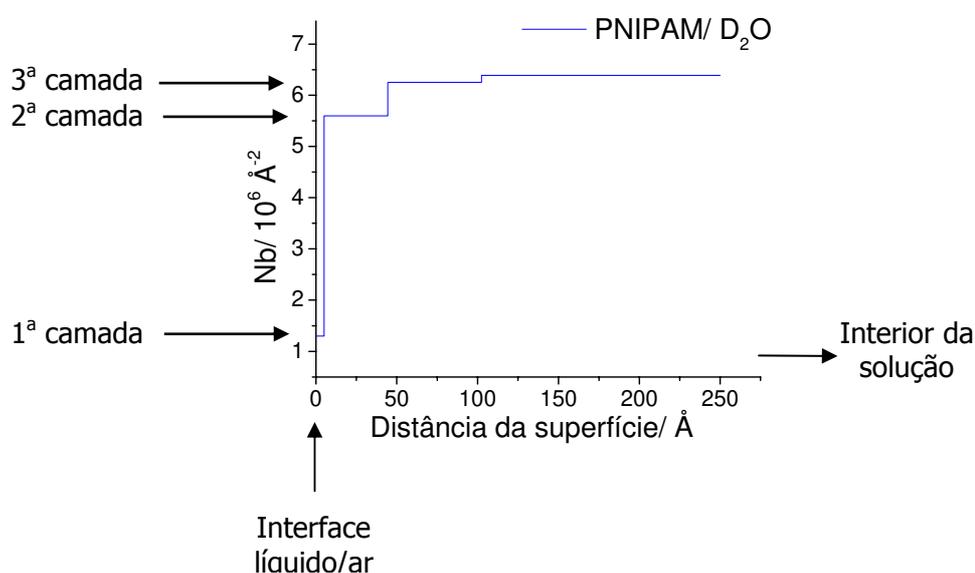


Figura 76. Perfil da densidade de espalhamento coerente na interface líquido-ar de uma solução de PNIPAM em D₂O em função da distância da superfície.

Com os dados fornecidos pelo programa, é possível calcular a concentração superficial para o polímero em mg/m². Isso é feito considerando a relação entre o Nb total de uma camada e o Nb dos seus componentes ponderado pela fração volumétrica destes componentes (Equação 3.1). O polímero é indicado pelo índice *pol* e o solvente por *D₂O*. É preciso considerar também a Equação 3.2, que correlaciona a concentração superficial de polímero (Γ) em mg/m² com a espessura da camada (*d*) em Å, a fração volumétrica (ϕ_{pol}) e a densidade do polímero (ρ), que no caso da PNIPAM é de 1,07 g/cm³.

$$Nb_{cam} = \phi_{pol} Nb_{pol} + \phi_{D_2O} Nb_{D_2O} \quad (3.1)$$

$$\Gamma = \phi_{pol} d\rho \times 10^{-1} \quad (3.2)$$

Os valores calculados para a ϕ_{pol} e Γ em cada camada encontram-se na Tabela 4. A quantidade de PNIPAM adsorvida na interface a 20 °C, foi de 0,36 mg/m² na camada 1, 0,70 mg/m² na camada 2 e 0,25 mg/m² na camada 3. Considerando as três camadas, a concentração superficial de PNIPAM foi de 1,31 mg/m².

Tabela 4. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb), de fração volumétrica de polímero, de espessura e de concentração superficial de polímero em camadas adsorvidas na interface líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM dissolvida em D₂O.

	Nb/ 10 ⁻⁶ x Å ⁻²	ϕ_{pol}	Espessura/Å	Γ /mg m ⁻²
Camada 1	0,95	0,99	3,4	0,36
Camada 2	5,45	0,17	38,6	0,70
Camada 3	6,30	0,02	115,2	0,25
			Total	1,31

Nanopartículas de sílica Ludox LS com 16 nm de diâmetro foram adicionadas às soluções de polímero em D₂O em concentrações entre 0,001 e 2 % em massa. A concentração mínima de partículas para a qual se observa adsorção na interface é 0,01%. Curvas de refletância para as amostras contendo 0,1; 1 e 2% de partículas estão mostradas na Figura 77 e na Figura 78(a) juntamente com a curva de Fresnel correspondente a cada uma das amostras e com a curva teórica que melhor se ajusta aos dados experimentais. Na Figura 78(b) encontra-se a curva de refletividade referente a uma amostra contendo 2% de sílica e surfactante.

Observa-se um acentuado desvio das curvas contendo partículas em relação à curva de Fresnel, o que indica adsorção de polímero e/ou partículas na interface apolar. Com a adição de surfactante, no entanto, esse desvio diminui, indicando menor adsorção

na interface.

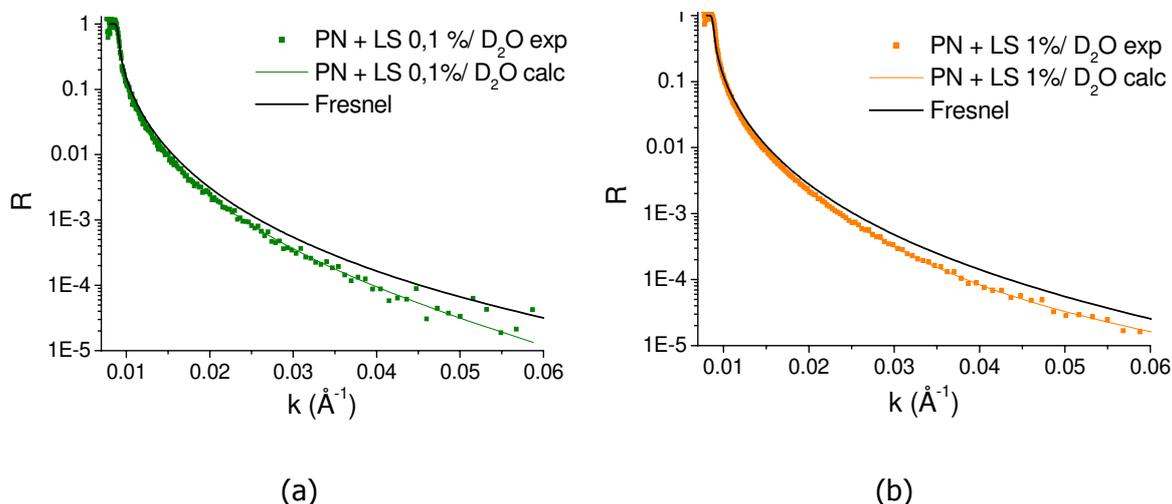


Figura 77. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D_2O : (a) 0,1 % de nanopartículas de sílica e (b) 1% de nanopartículas de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos de duas camadas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.

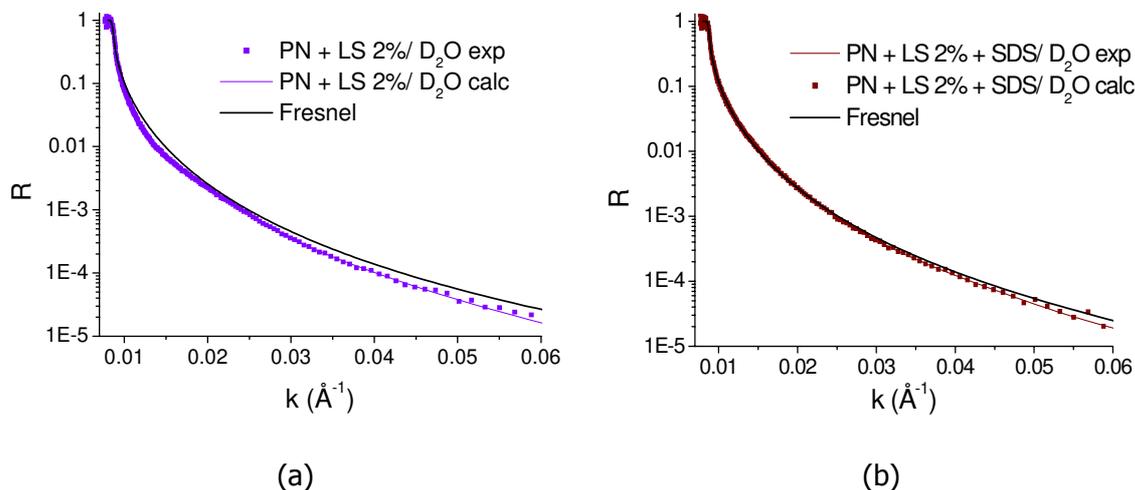
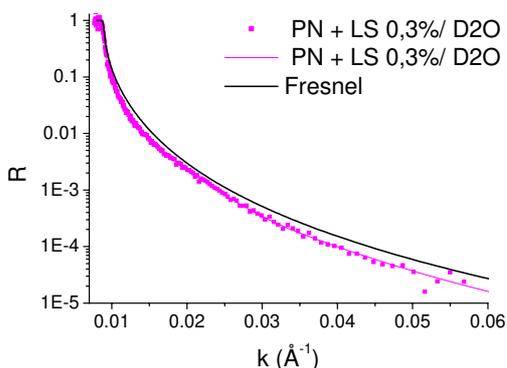


Figura 78. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D_2O : (a) 2 % de nanopartículas de sílica e (b) 2% de nanopartículas de sílica com SDS. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos de duas camadas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.

Na Figura 78(b) foi ajustado um modelo com uma camada adsorvida na interface à curva experimental da amostra contendo partículas e surfactante. A camada adsorvida é fina (14 nm) e tem Nb igual a 0,66.

Nas amostras contendo apenas polímero e partículas, o perfil de adsorção não difere muito de uma amostra para outra. Um exemplo deste tipo de perfil é mostrado na Figura 79(a), que contém as curvas de refletividade para uma amostra contendo 0,3% de partículas dispersas em PNIPAM e D₂O. As curvas contínuas em verde, laranja e azul na Figura 77 e na Figura 78(a) são curvas ajustadas aos pontos experimentais segundo um modelo de 2 camadas. Os parâmetros de ajuste do modelo utilizado no cálculo da curva teórica encontram-se na Tabela 5.



(a)

Tabela 5. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb) e de espessura das camadas adsorvidas à interface líquido-ar de uma amostra contendo 0,3% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D₂O.

	Nb /10 ⁻⁶ x Å ⁻²	Espessura /Å
Camada 1	1,03	30
Camada 2	5,96	132
Substrato	6,35	0

(b)

Figura 79. (a) Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de uma dispersão de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D₂O com concentração de sílica de 0,3% em massa. A linha pontilhada em rosa é a curva de refletividade experimental, a linha contínua em rosa é a curva teórica ajustada a partir de um modelo de duas camadas e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel; (b) tabela mostrando os valores de Nb e de espessura das camadas adsorvidas segundo o modelo ajustado aos pontos experimentais.

Com os dados apresentados na tabela, construiu-se um gráfico do perfil de densidade de espalhamento (N_b) para esta amostra, que se encontra na Figura 80. Próximo à interface, observa-se a adsorção de uma camada fina (cerca de 3 nm) e rica em polímero ($N_b \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) ou partículas ($N_b = 3,95 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), em seguida, observa-se uma camada mais espessa (aproximadamente 13 nm) e bastante diluída ($N_b \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, fração volumétrica de solvente de aproximadamente 85%) até atingir o interior da solução, onde o N_b é igual ao N_b do solvente.

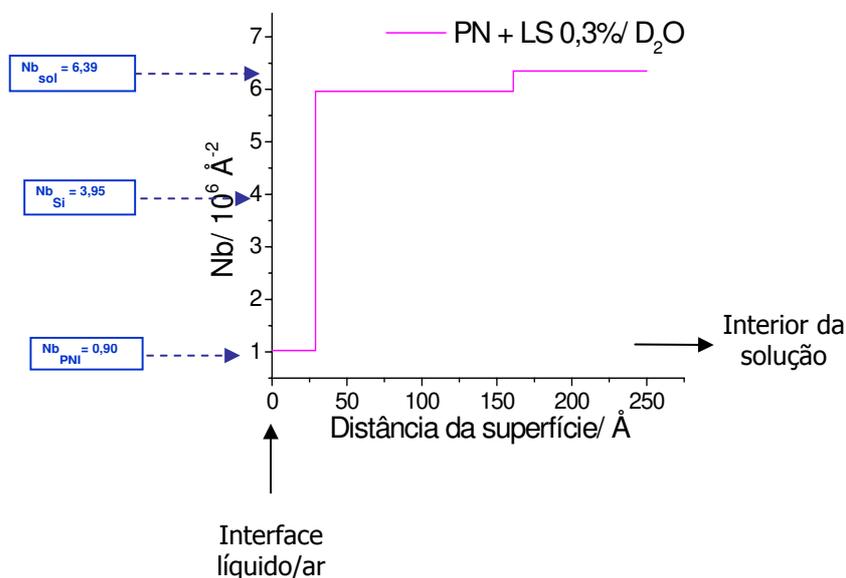


Figura 80. Perfil da densidade de espalhamento coerente de uma dispersão contendo 0,3% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D_2O em função da distância da superfície.

Os sinais de refletância observados nesta primeira série de experimentos indicam a ocorrência de adsorção na interface, mas não é possível distinguir o sinal das partículas do sinal do polímero. Assim, na segunda série de experimentos, ainda na interface líquido-ar, empregou-se a técnica de variação de contraste para ocultar um desses possíveis adsorventes. Para isso, utilizou-se como solvente uma mistura de $D_2O:H_2O$ na proporção 20:80 (com $N_b = 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) de modo ocultar o polímero contido na solução ($N_b = 0,90$

10^{-6} \AA^{-2}) e poder estudar o comportamento das partículas de forma isolada.

Neste caso, se os componentes do sistema adsorverem na superfície, o feixe de nêutrons irá reconhecer o valor de Nb do ar, das partículas e do solvente. Ele não reconhecerá o surfactante, cujo valor de Nb é muito próximo ao do ar (como já acontecia na série de experimentos anterior) e nem o do polímero, que agora está escondido pelo solvente (esquema da Figura 81). Assim, enquanto na primeira série de experimentos as variações nas curvas de refletividade eram consequência da adsorção do polímero e/ou das partículas, nesta série, elas são resultado apenas da adsorção de partículas.

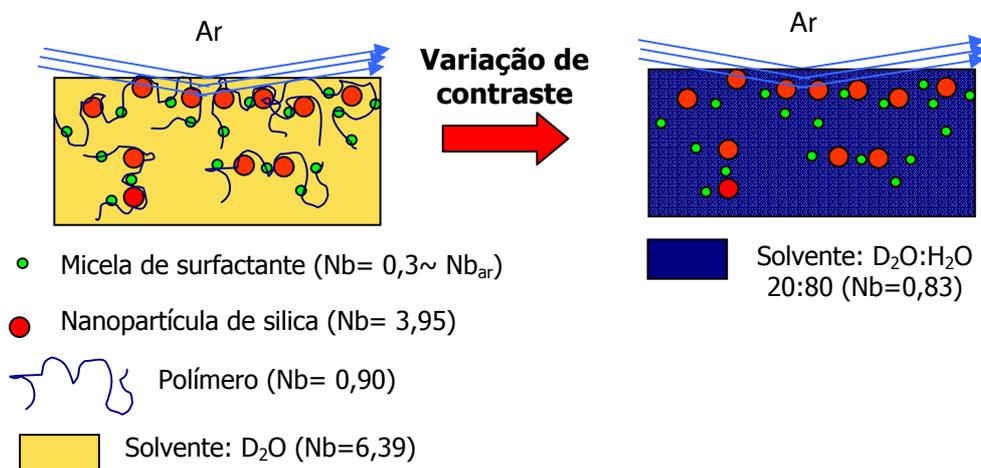


Figura 81. Esquema mostrando a variação de contraste no sistema substituindo-se o solvente D_2O ($Nb_{D_2O} = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) por uma mistura de $D_2O:H_2O$ na proporção 20:80 ($Nb_{D_2O:H_2O} = 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) para ocultar o polímero ($Nb_{PNIPAM} = 0,90 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).

Na Figura 82(a), encontram-se as curvas de refletividade para o solvente puro $D_2O:H_2O$ (preta) e para as dispersões de sílica em PNIPAM contendo 2% (vermelha) e 4% de nanopartículas (verde). Todas essas curvas foram comparadas às suas respectivas curvas de Fresnel, que não estão sendo mostradas para facilitar a visualização no gráfico. A curva de solvente, neste caso, pode ser considerada como a curva de referência, representando uma superfície em que não há nada adsorvido. Embora ela não seja uma curva de Fresnel, pode ser usada com boa aproximação^{xxxii}.

^{xxxii} Para maiores informações, ver Anexo 1.

Algumas observações importantes podem ser feitas apenas analisando-se as curvas da Figura 82(a). Em primeiro lugar, ambas têm um perfil que desvia significativamente da curva do solvente, indicando que as partículas adsorvem na interface com o ar. Além disso, o desvio aumenta com a concentração de partículas na dispersão, ou seja, quanto mais partículas no interior da dispersão, maior a quantidade de partículas que adsorvem na superfície. Uma terceira observação que pode ser feita, é que os desvios são positivos em relação à curva do solvente, ao contrário do que ocorreu nas amostras anteriores (Figura 75 a Figura 79), em que eles eram negativos.

Na Figura 82(b), são mostradas curvas de refletividade experimental e curvas ajustadas para amostras contendo 4% (magenta) e 6% (azul) de partículas dispersas em PNIPAM e SDS. Além disso, neste mesmo gráfico, são mostradas novamente as curvas para o solvente (preta) e para a amostra contendo 4% de partículas sem surfactante (verde). Os resultados mostram que, para as duas curvas com a mesma concentração de partículas, a refletividade é menor na curva que contém surfactante, ou seja, o surfactante diminui a adsorção de partículas na interface. Na presença de surfactante, mesmo a curva com 6% de partículas não apresenta adsorção tão acentuada sendo menor que a da amostra com 4% de partículas e comparável à da amostra com 4% de partículas com surfactante.

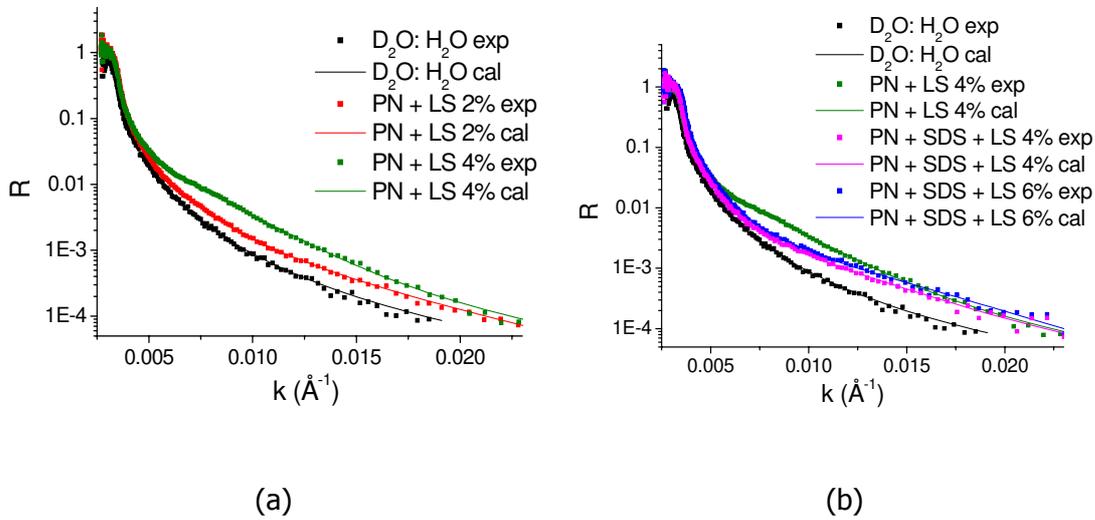


Figura 82. Curvas de refletividade de nêutrons na interface líquido-ar de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D₂O:H₂O: (a) curva do solvente e curvas com partículas na proporção 2% e 4% e (b) curva do solvente, curva com 4% de partículas, com 4% de partículas e SDS e com 6% de partículas e SDS. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental e as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas.

Como apenas o sinal das partículas é observado na segunda série de experimentos, é possível calcular a concentração superficial de partículas em mg/m². Isso é feito de forma similar ao que foi mostrado na primeira série de experimentos para o cálculo da quantidade de polímero adsorvido na superfície. Primeiramente, considera-se a relação entre o Nb total de uma camada e o Nb dos seus componentes ponderado pela fração volumétrica destes componentes, o que permite obter a fração volumétrica de partículas em cada camada. No caso, as partículas são indicadas pelo índice p e o solvente pelo índice $D_2O:H_2O$ (Equação 3.3). Considera-se também a equação que correlaciona a concentração superficial de partículas (Γ) em mg/m² com a espessura da camada (d), a fração volumétrica (ϕ_p) e a densidade das partículas (ρ) em g/cm³ (Equação 3.4).

$$Nb_{cam} = \phi_p Nb_p + \phi_{D_2O:H_2O} Nb_{D_2O:H_2O} \quad (3.3)$$

$$\Gamma = \phi_p d \rho \times 10^{-1} \quad (3.4)$$

O gráfico mostrando os valores calculados de concentração superficial em função da quantidade de partículas adicionadas em solução (em % de massa) encontra-se na Figura 83. Dois aspectos principais podem ser observados neste gráfico: (1) a densidade de adsorção sempre aumenta com o aumento da concentração de partículas em solução (podendo chegar a cerca de 5 mg/m^2 para a amostra contendo 4% de partículas dispersas na ausência de surfactante) e (2) para uma mesma concentração de partículas, amostras contendo surfactante apresentam densidade de adsorção sempre menor. Para uma concentração de surfactante igual à de polímero (10^{-3} g/ml), a variação na concentração superficial de partículas é de cerca de 3 mg/m^2 para uma amostra contendo surfactante e uma que não contém.

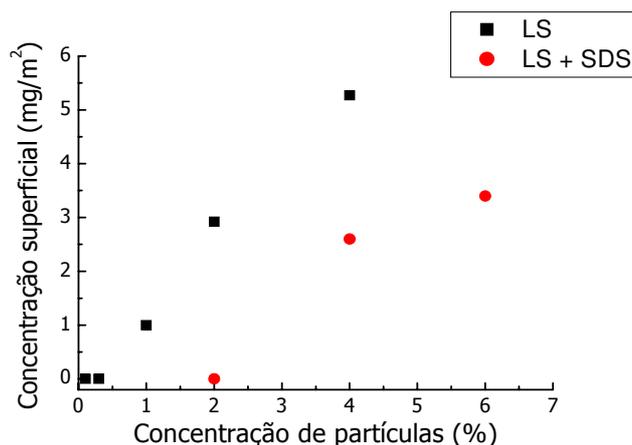


Figura 83. Concentração superficial de partículas (em mg/m^2) na superfície líquido-ar em função da porcentagem em massa de partículas em solução. Os pontos pretos representam amostras sem surfactante e os pontos vermelhos representam amostras contendo surfactante.

Uma outra característica interessante deste sistema, que só pode ser constatada a partir da técnica de variação de contraste é a presença de uma camada de depleção em partículas nas amostras contendo nanopartículas de sílica em solução de PNIPAM sem surfactante. Na Figura 84, que mostra o perfil do Nb em função da distância da superfície, é possível notar que o Nb da camada 3 é menor do que o das suas duas camadas

adjacentes (o substrato e a camada 2), indicando uma menor fração volumétrica de partículas nesta camada. A partir da Equação 3.3, pode-se calcular os valores de fração volumétrica de partículas em cada uma das camadas. Esses valores são apresentados na Tabela 6, juntamente com os valores de N_b e de espessura de camadas utilizados no cálculo da curva teórica que melhor se ajusta aos dados experimentais da amostra contendo 4% de nanopartículas em PNIPAM. A fração volumétrica de partículas na camada 3 é cerca de 7 vezes menor do que a fração volumétrica na camada 2 e cerca de 3 vezes menor que sua fração no substrato, ou seja, no interior da solução.

É importante lembrar que essa camada de depleção não foi observada na primeira série de experimentos em que o sinal de R era resultado da ação do polímero e das partículas, o que indica a existência de uma camada de depleção em partículas apenas, não em polímero.

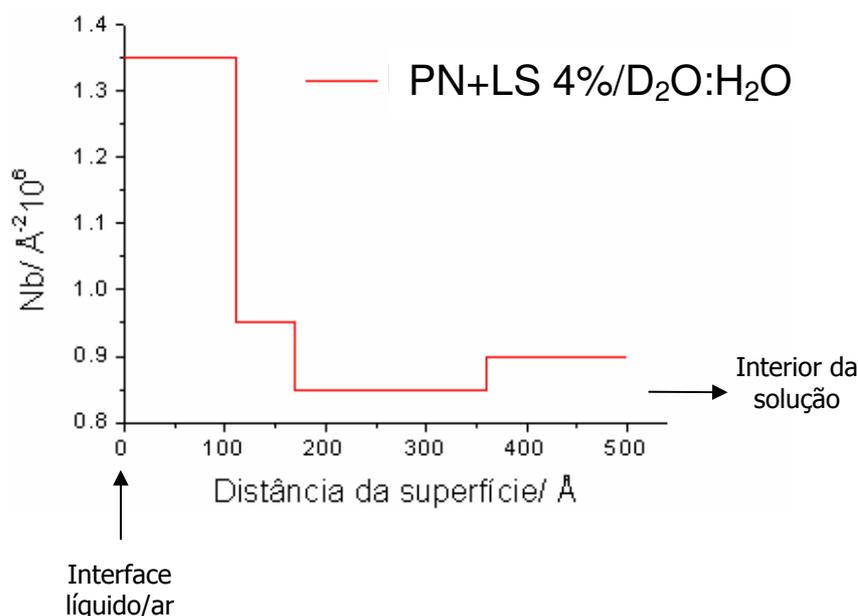


Figura 84. Perfil da densidade de espalhamento coerente de uma dispersão contendo 4% de partículas em solução de PNIPAM em $D_2O:H_2O$ em função da distância da superfície. A camada apresenta uma depleção em partículas entre 170 e 360 Å.

Tabela 6. Valores de densidade de espalhamento coerente (Nb), de espessura das camadas adsorvidas na superfície e de fração volumétrica de partículas de uma amostra contendo 4% de partículas dispersas em solução de PNIPAM em D₂O:H₂O.

	Nb /10 ⁻⁶ x Å ⁻²	Espessura/Å	ϕ_p
Camada 1	1,35	102	0,17
Camada 2	0,95	68	0,04
Camada 3	0,85	189	0,006
Substrato	0,9	0	0,02

3.4.2. Interface sólido-líquido: superfícies hidrofílicas

Resultados sobre a adsorção em superfícies hidrofílicas foram obtidos estudando-se interfaces sólido-líquido, em que o sólido era um wafer de silício com uma superfície oxidada de SiO₂. Água deuterada foi utilizada como solvente e a técnica de variação de contraste não foi utilizada para ocultar nenhum dos componentes do sistema, assim, tanto o polímero quanto as partículas podem ser observados pelo feixe de nêutrons caso eles adsorvam na superfície. O feixe que percorre a superfície oxidada de SiO₂ até atingir o líquido reconhece 4 valores diferentes de Nb: o da superfície de SiO₂ (3,95 10⁻⁶ Å⁻²), o do solvente (6,39 10⁻⁶ Å⁻²), o do polímero (0,90 10⁻⁶ Å⁻²) e o das partículas de sílica (3,95 10⁻⁶ Å⁻²), conforme esquematizado na Figura 85.

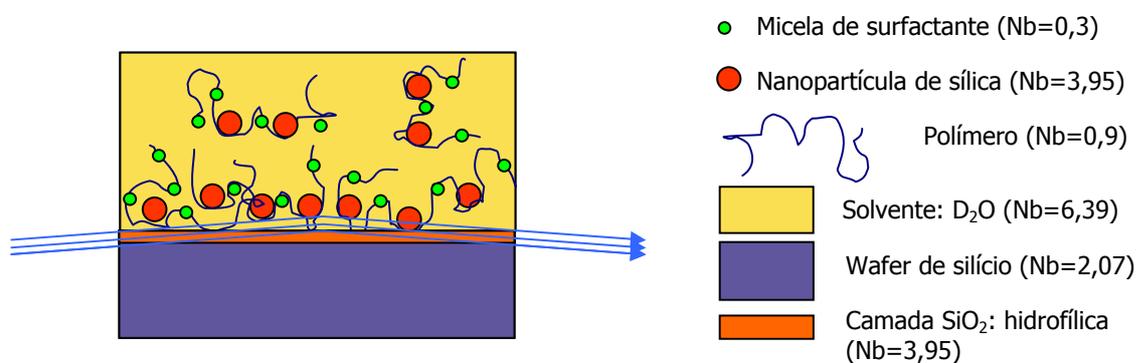


Figura 85. Esquema mostrando o feixe de nêutrons que incide na interface sólido-líquido de um sistema contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM, SDS e D₂O como solvente.

Inicialmente, analisou-se a curva do solvente para constatar que não havia camadas adsorvidas na interface devidas à contaminação, nem problemas técnicos e também para calcular com precisão um ângulo de incidência de $1,37^\circ$ para esse arranjo experimental. A curva de refletividade experimental para o solvente e a curva de Fresnel correspondente encontram-se na Figura 86(a).

Na Figura 86(b), estão as curvas de refletividade experimental, a curva calculada para esses dados experimentais e a curva de Fresnel para uma amostra contendo PNIPAM dissolvida em D₂O, onde é possível observar que não ocorrem desvios significativos da curva experimental em relação à curva de Fresnel para esta amostra, indicando que a PNIPAM não tende a adsorver na superfície hidrofílica da sílica. A curva contínua (azul) foi ajustada a partir de um modelo sem camadas adsorvidas na interface.

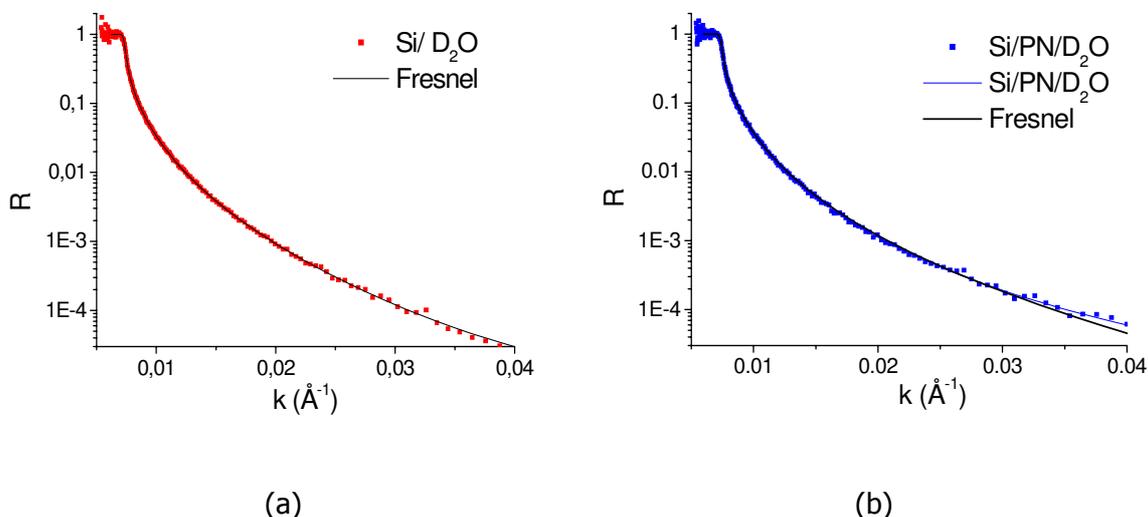


Figura 86 . Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido: (a) do solvente (D_2O) puro, em que a linha vermelha pontilhada é curva experimental e a linha preta contínua, a curva de Fresnel e (b) de uma solução de PNIPAM em D_2O com concentração de polímero de 10^{-3} g/ml, em que a linha pontilhada azul é a curva de refletividade experimental, a linha contínua azul é a curva calculada a partir de um modelo sem camadas adsorvidas na interface e a linha contínua em preto é a curva de refletividade de Fresnel.

Adicionando-se nanopartículas de sílica Ludox LS em concentrações de 2, 4 e 6% às soluções contendo PNIPAM, também não foram observados desvios consideráveis da curva experimental em relação à curva de Fresnel, conforme pode ser observado na Figura 87(a) e (b) para as amostras contendo 2 e 6% de partículas respectivamente. As curvas contínuas em verde e rosa foram calculadas segundo um modelo sem camadas adsorvidas na interface, o que indica que não ocorre adsorção na interface para essas concentrações de polímero e de partículas.

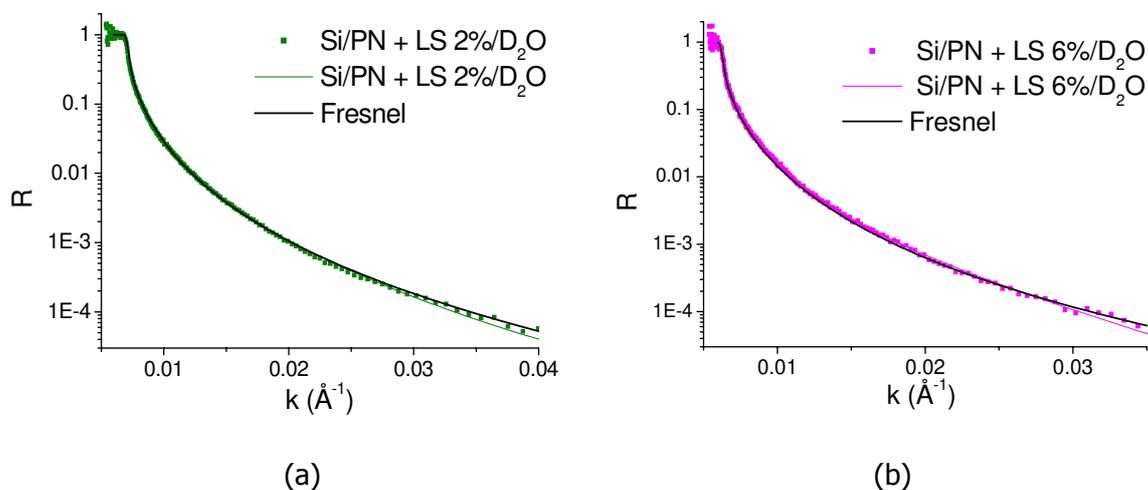


Figura 87. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido de dispersões de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM e D₂O: (a) 2 % de sílica e (b) 6% de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas na interface e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.

Na presença de surfactante, desvios bastante pequenos em relação à curva de Fresnel podem ser observados para as amostras contendo apenas polímero (Figura 88(a)) ou contendo polímero e partículas de sílica (Figura 88(b)), indicando que o surfactante favorece uma leve adsorção na interface; mesmo assim, o sinal é muito pouco significativo para que se possa fazer alguma afirmação conclusiva.

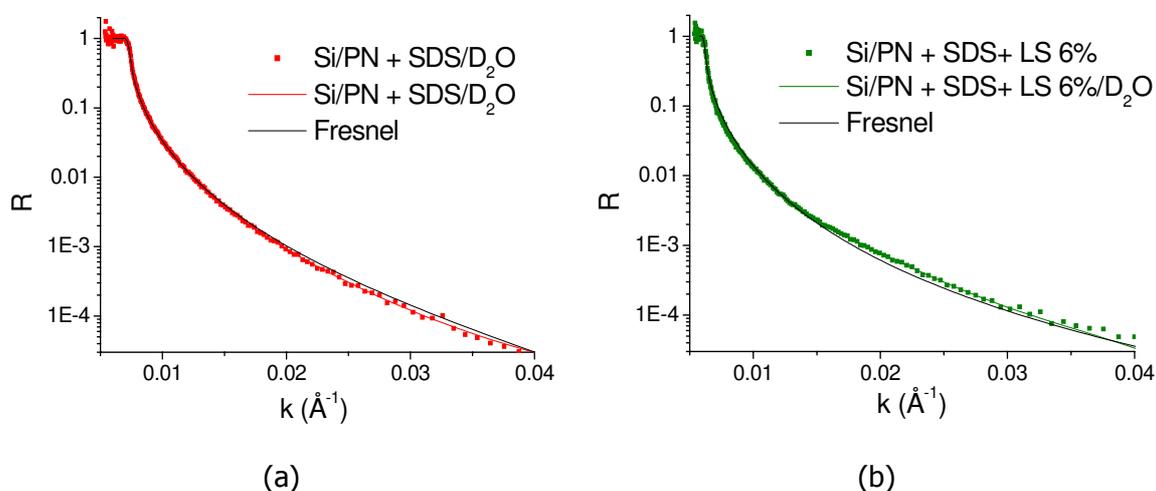


Figura 88. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido: (a) de uma solução de PNIPAM e SDS ($C_p=C_s=10^{-3}$ g/ml) em D_2O ; (b) de uma dispersão de nanopartículas de sílica Ludox LS em PNIPAM, SDS e D_2O com 6 % de sílica. As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas calculadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.

Além das partículas de sílica Ludox LS, avaliou-se também a adsorção de outras partículas na interface sólido-líquido. Na Figura 89, encontram-se as curvas de refletividade experimental, a curva de Fresnel e a curva teórica calculada para amostras contendo partículas de sílica de Stöber na concentração 0,3% em massa dispersas em solução de PNIPAM em D_2O . Não se observa adsorção significativa nem do polímero nem das partículas presentes nesta amostra tanto na ausência de surfactante (Figura 89(a)) quanto na presença deste (Figura 89(b)). As curvas teóricas foram calculadas a partir de um modelo sem camadas adsorvidas.

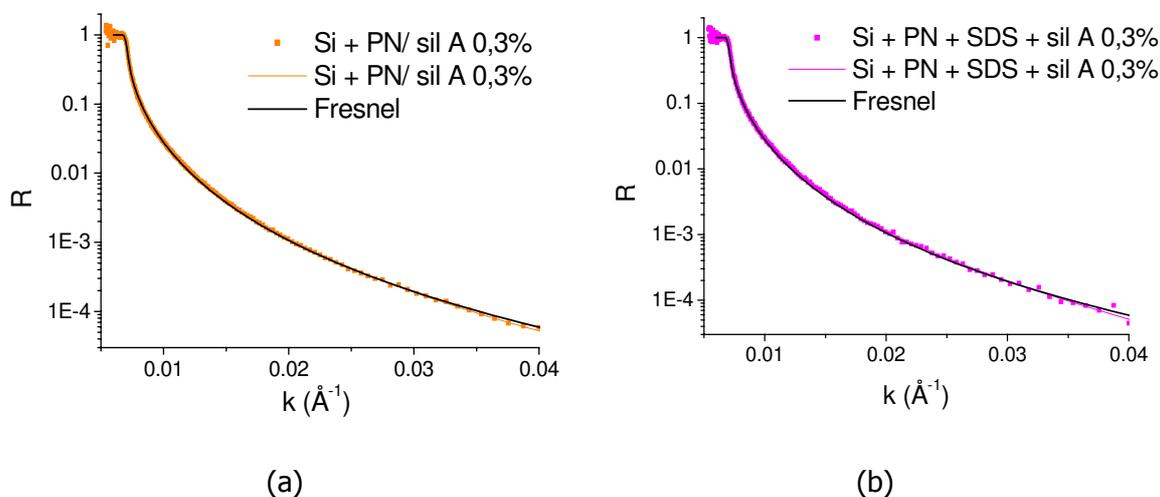


Figura 89. Curvas de refletividade de nêutrons na interface sólido-líquido de uma dispersão de nanopartículas de sílica de Stöber em PNIPAM e D_2O com 0,3 % de sílica: (a) sem SDS; (b) com SDS ($C_p=C_s=10^{-3}$ g/ml). As linhas pontilhadas coloridas são curvas de refletividade experimental, as linhas contínuas coloridas são curvas teóricas ajustadas a partir de modelos sem camadas adsorvidas e as linhas contínuas em preto são as curvas de refletividade de Fresnel para cada uma das amostras.

3.5. Microscopia de força atômica: módulo DPFM

Curvas força x distância e imagens de adesão e dureza

O módulo de força pulsada (DPFM) permite a obtenção de curvas força-distância em diferentes pontos da amostra e, a partir destas curvas, a construção de imagens de adesão e dureza entre a ponteira de sílica e os diversos domínios na superfície da amostra. A Figura 90 mostra exemplos destes tipos de imagens obtidas sobre uma amostra preparada por secagem de uma solução de PNIPAM/SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) sem partículas, depositada sobre mica e seca a $20\text{ }^\circ\text{C}$.

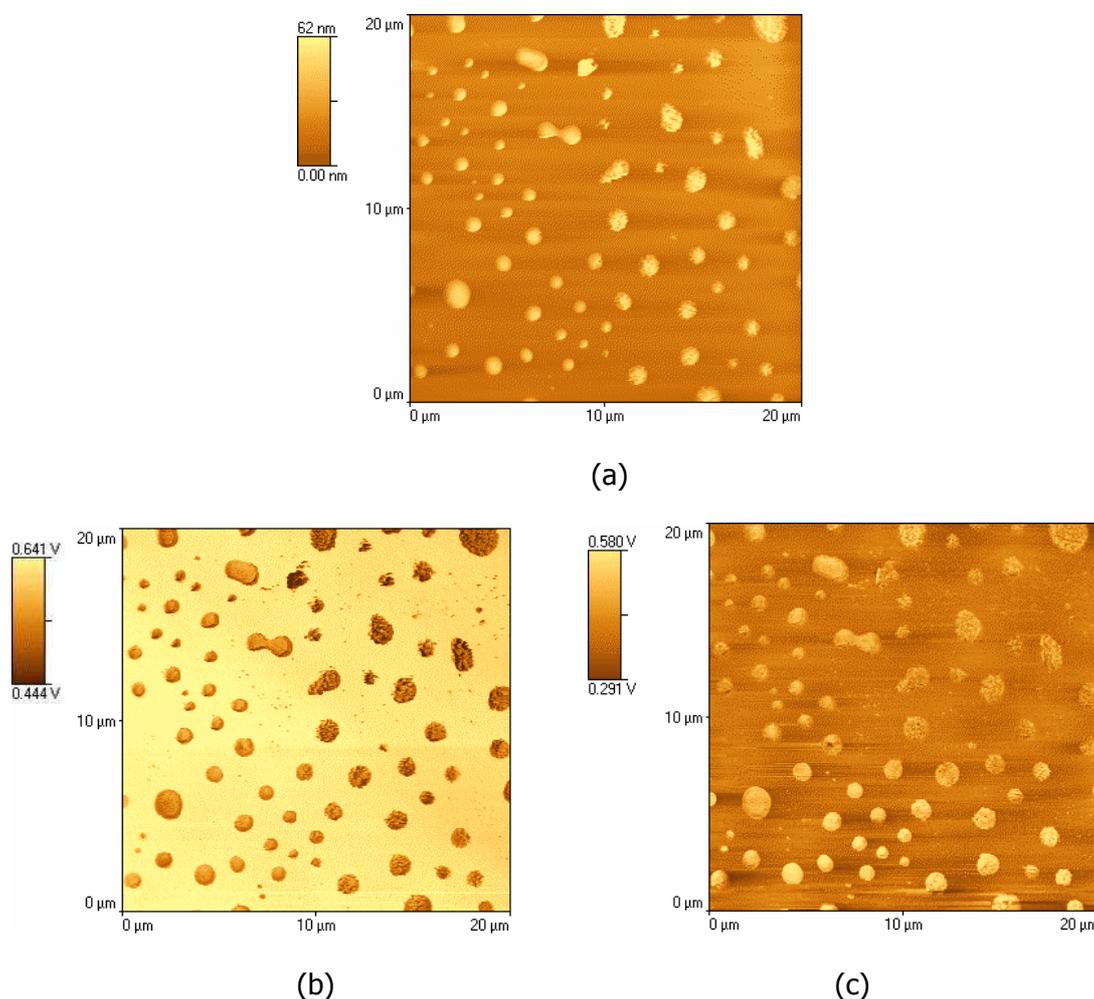


Figura 90. Imagens obtidas por DPFM para soluções contendo PNIPAM e SDS com média densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$) secas sobre mica a 20 °C: (a) topografia; (b) dureza e (c) adesão.

Na imagem topográfica da Figura 90(a), observa-se um padrão formado por gotas de polímero (regiões mais claras) sobre a mica (mais escura). Estas gotas tem uma estrutura fina granulada. Na Figura 90(b), há uma imagem de dureza para esta amostra no mesmo campo já observado em (a). As cores nas imagens de dureza representam o seguinte: quanto mais claro um domínio (maior voltagem), mais duro ele é. Assim, as estruturas formadas por polímero na imagem topográfica correspondem a regiões menos duras (mais escuras) na imagem de dureza, enquanto a mica corresponde às regiões mais duras (mais claras).

Da mesma forma, na imagem de adesão desta amostra, que aparece na Figura 90(c), quanto mais claro for um domínio (maior a voltagem), mais adesivo ele será. Na imagem de adesão, as regiões poliméricas são mais adesivas (mais claras), enquanto a mica (mais escura) é menos adesiva.

A Figura 91 mostra curvas de força em função do tempo escolhidas em dois pontos da imagem mostrada na Figura 90. A curva vermelha é representativa do comportamento de um domínio polimérico que interage com a ponteira e a curva preta representa curvas força-distância obtidas pela indentação da ponteira diretamente sobre a mica.

A diferença mais notável entre estas curvas encontra-se na região do pico de adesão (circulada em verde). A profundidade do pico e, portanto, a força de adesão entre a ponteira e o polímero, é muito maior do que a força de adesão ponteira-mica.

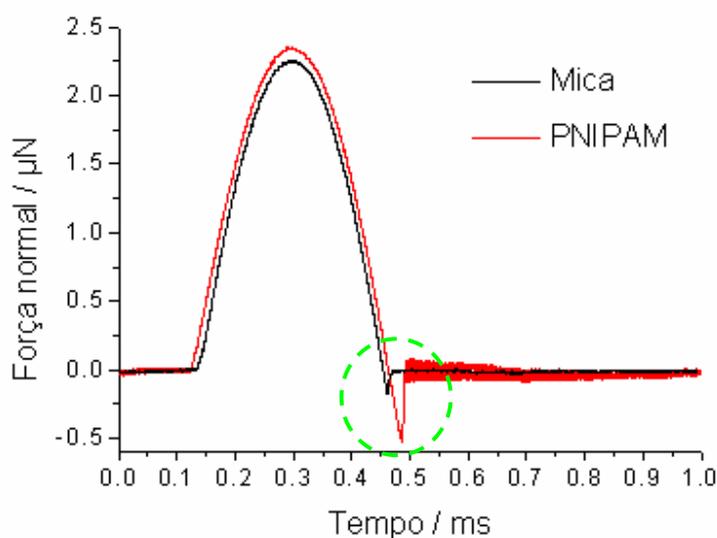


Figura 91. Curvas de força em função do tempo obtidas por DPFM sobre dois pontos da imagem mostrada na Figura 90. A curva vermelha foi extraída de um domínio polimérico e a curva preta de uma região sobre a mica. A região pontilhada em verde mostra as diferenças no pico de adesão entre as duas curvas.

Os valores de tempo que aparecem no eixo x podem ser calibrados e transformados em valores de posição do cantilever em relação à superfície da amostra (nm). Isso é feito considerando-se a trajetória senoidal do cantilever, em que sua posição

$z(t)$ depende da amplitude A_{DPFM} e da frequência ν aplicadas a ele pelo módulo de controle, do tempo t e da fase do sinal ω :

$$z(t) = A_{DPFM} \cos(2\pi\nu t + \omega) \quad (3.5)$$

Na Figura 92 e na Figura 93 aparecem curvas força-distância, que no caso desta técnica, são curvas de Força *versus* Posição do cantilever para uma indentação sobre a superfície da mica e sobre a superfície da PNIPAM respectivamente. A posição do cantilever em z é função da deformação do mesmo e também da deformação da amostra à medida que os dois são forçados um contra o outro.

Acompanhando a curva da Figura 92 da esquerda para a direita, a ponteira se aproxima da mica e a força de interação entre elas (força normal) é igual a zero até cerca de 65 nm quando elas entram em contato. A ponteira é pressionada contra o substrato e a força de interação aumenta até um valor máximo de aproximadamente 2,25 μN (Força máxima). A ponteira começa então a recuar e a força sobre ela diminui até zero μN passando a ser negativa no pico de adesão em consequência da atração ponteira-amostra.

A linha vermelha na Figura 92 mostra a linearidade da variação da força em relação à posição da base do cantilever, indicando um comportamento elástico quando ponteira e amostra se aproximam e quando elas se afastam na faixa de deslocamentos observados.

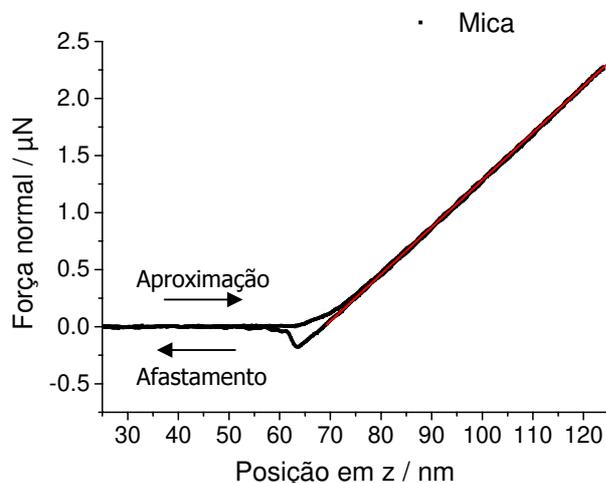


Figura 92. Curva de força x posição do cantilever obtida por DPFM sobre a superfície da mica. A reta vermelha mostra a linearidade da relação força x distância sobre uma superfície dura como a da mica.

No caso da indentação sobre a PNIPAM (Figura 93), acompanhando o sinal de força da esquerda para direita, a ponteira se aproxima da amostra até cerca de 53 nm, quando entram em contato. A força aumenta à medida que a ponteira é pressionada contra o polímero até que a força de interação atinja aproximadamente 2,25 μN . Neste ponto, a ponteira recua e a força de interação ponteira-amostra vai diminuindo até atingir o valor da linha base (zero). Por efeito da adesão entre a ponteira e o polímero, a força passa a ser negativa e tem-se o pico de adesão, cuja profundidade é igual à força de adesão ponteira-polímero.

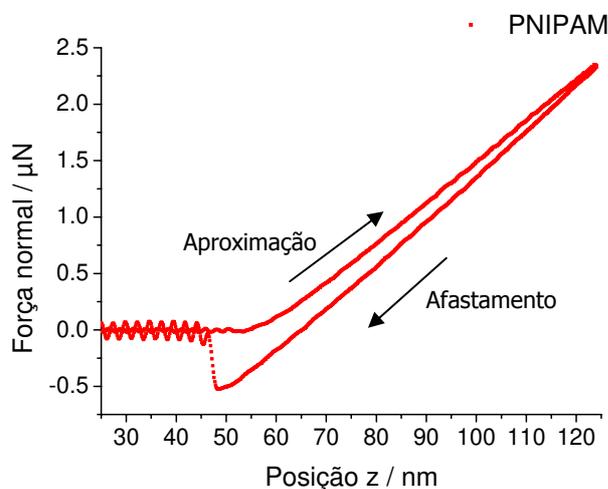


Figura 93. Curva de força x posição do cantilever obtida por DPFM sobre a superfície do polímero.

A diferença na profundidade do pico de adesão (*pull off*) entre a Figura 92 e a Figura 93, revela diferentes valores de força de adesão entre a ponteira e a mica e entre a ponteira e a PNIPAM respectivamente. Os valores de força de adesão medidos são de 170 nN para a interação com a mica e de 520 nN para a interação com o polímero.

A partir da posição do cantilever, podem ser obtidos os valores de indentação ou deformação plástica da amostra. Isso é feito fazendo-se uma indentação da ponteira sobre um substrato bastante duro, como a mica ou o silício. Neste caso, a variação na posição z da base do cantilever é praticamente toda consequência da deflexão do cantilever (porque a amostra não se deforma) e esse valor pode ser subtraído da posição z em uma curva de indentação sobre a amostra para obter a deformação da mesma. Assim, é possível construir curvas de força x profundidade de indentação da ponteira na amostra como mostrado na Figura 94.

A curva referente à mica mostra que esse material permite apenas uma pequena indentação da ponteira, sendo que a força máxima é atingida em um valor de indentação bem próximo ao ponto de contato, o que é característico de um material duro. Por outro lado, o polímero permite uma indentação muito maior: a ponteira penetra cerca de 14 nm

até que a força máxima seja atingida, revelando a maior capacidade de deformação deste material.

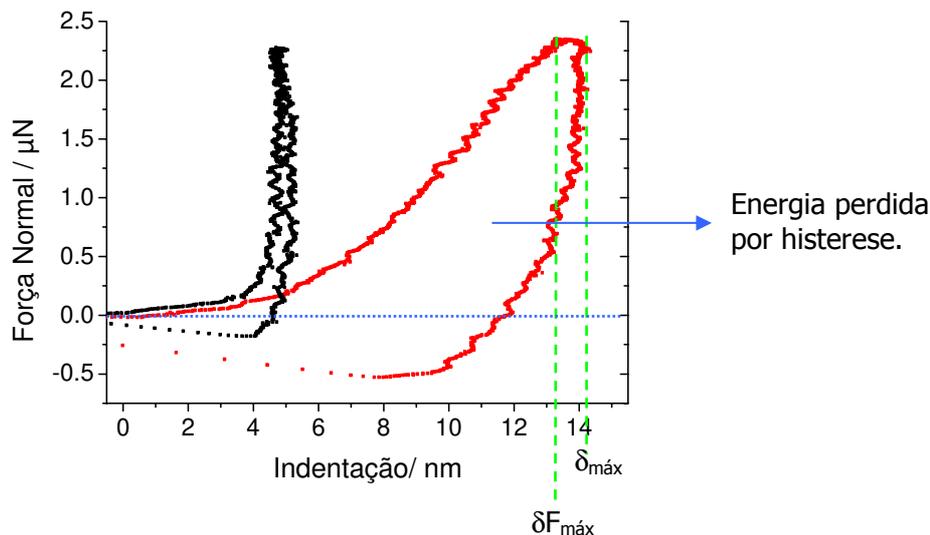


Figura 94. Curvas de força x profundidade de indentação sobre a mica (curva preta) e sobre a PNIPAM (curva em vermelho). A área sob a curva vermelha para valores de $F > 0$ representa a energia perdida por histerese.

Além disso, os valores de indentação na força máxima ($\delta_{F_{\text{máx}}}$) e de indentação máxima ($\delta_{\text{máx}}$) não coincidem, conforme marcado na Figura 94 pelas linhas tracejadas verticais em verde. A diferença entre $\delta_{F_{\text{máx}}}$ e $\delta_{\text{máx}}$ é distância percorrida pela ponteira dentro da amostra devido à deformação tardia desta última, quando a força aplicada já está diminuindo (*post-flow distance*).

A linha horizontal tracejada em azul 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 no traço que representa o recuo da ponteira, fornece a energia perdida por histerese durante um ciclo de força. No caso da curva da mica, a área sob a curva é bastante pequena, já no caso da PNIPAM a energia perdida por histerese é bem maior, cerca de $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ J}$, evidenciando a plasticidade do material.

Capítulo 4

Discussão

4.1. Evolução do processo de ruptura nos filmes contendo PNIPAM e SDS

Como foi visto no capítulo 1, a transição de molhabilidade espinodal é um processo que ocorre em filmes líquidos muito finos devido à deformação espontânea da superfície, que pode acontecer quando a derivada segunda da energia livre (por unidade de área) em relação à espessura do filme é negativa $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial h^2} < 0\right)$ [24,67]. A deformação da superfície leva à ruptura do filme passando por uma seqüência de etapas que, no caso de sistemas puramente apolares, inicia-se com a formação de buracos no filme, que crescem formando uma rede poligonal de bordas líquidas e que, por sua vez, rompem-se por efeito da instabilidade de Rayleigh formando um padrão de gotas [70].

Na Figura 46, em que são apresentados filmes formados pela secagem de soluções de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga, podem ser reconhecidos padrões típicos destas etapas de ruptura como buracos (Figura 46(a)), a rede poligonal, a rede com bordas rompidas e o padrão de gotas (Figura 46(b)). Isso indica que o processo de ruptura em filmes em que a densidade de carga sobre o polímero é baixa a 20 °C ocorre de forma muito semelhante ao que foi previsto e observado em filmes apolares.

Como o filme é parcialmente volátil, a transição de molhabilidade e a evaporação do solvente (que leva à secagem do filme) ocorrem simultaneamente. Assim que a gota é depositada sobre o substrato, a evaporação vai causando uma diminuição na espessura do filme até que ele atinge uma espessura crítica a partir da qual o processo de transição de molhabilidade possa ocorrer. A transição inicia-se então e o solvente continua evaporando

até que em um determinado momento não há mais solvente suficiente para promover a mobilidade das cadeias poliméricas e o padrão pára de evoluir.

Como a diminuição na espessura do filme por evaporação não é uniforme, a transição de molhabilidade tem início em diferentes regiões do filme de acordo com a espessura de cada região e também de acordo com o ambiente químico naquela região, que pode variar sobre a superfície do substrato. Isso permite a observação de diferentes padrões em diferentes regiões de uma mesma amostra e a coexistência de diferentes morfologias sobre uma mesma imagem, o que é bastante interessante para a compreensão de como a transição de molhabilidade evolui.

A diminuição irregular na espessura do filme explica também a maior população de buracos na borda menos espessa do filme (Figura 46(a)). As regiões menos espessas iniciam seu processo de transição de molhabilidade antes das regiões mais espessas e assim, enquanto alguns buracos são nucleados, crescem e coalescem nas regiões menos espessas (neste caso entre 7 e 10 nm) dando origem a buracos maiores, o estágio de nucleação está apenas se iniciando nas regiões mais espessas, o que resulta em um padrão de distribuição de tamanhos de buracos com os maiores concentrados nas partes mais finas do filme.

Os padrões observados na Figura 46(b), são típicos de estágios de evolução subseqüentes à formação de buracos representada pelo padrão observado na Figura 46(a). Quando a rede poligonal já está formada e que alguns buracos já coalesceram, a probabilidade de coalescência de buracos maiores diminui porque o tempo para drenagem do líquido depende do diâmetro do buraco [51]. Assim, a taxa de drenagem do líquido e a de coalescência diminuem e a instabilidade de Rayleigh leva à ruptura do mesmo em gotas organizadas de forma aproximadamente poligonal.

Se o líquido tiver mobilidade irrestrita, o processo de transição de molhabilidade terá sempre como etapa final, a formação de gotas, que são as estruturas com menor energia superficial [51]. Neste sistema, como a evaporação do solvente limita o processo, outras morfologias além das gotas podem também ser observadas, porque a falta de solvente imobiliza as estruturas em estágios que, não são as de energia mínima, mas que se encontram em uma situação de meta-estabilidade.

Essa característica, particular aos sistemas em que evaporação e transição de molhabilidade ocorrem simultaneamente, é muito interessante por permitir a observação simultânea de diversas etapas de secagem sobre o mesmo filme, variando apenas de região para região, em função da espessura.

O crescimento dos buracos nucleados deve-se à pressão de coesão próxima à linha de contato e também à tensão superficial causada pela curvatura circunferencial do buraco [51] (paralela à superfície na Figura 95). A força da tensão superficial é proporcional a $\left(\frac{\gamma}{r}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial r}\right)$, onde γ é a tensão superficial do polímero, H é a espessura local do filme deformado e r é a coordenada radial que descreve a superfície borda/buraco, medida a partir do centro do buraco. Esta força induz o líquido a migrar do fundo do buraco em crescimento para as bordas [51].

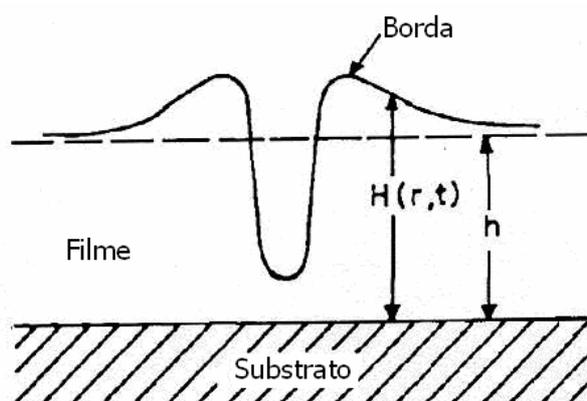


Figura 95. Esquema do crescimento de um buraco no filme líquido depositado sobre um substrato sólido. Adaptado da referência 51.

Dependendo da viscosidade do líquido, pode haver acúmulo de material na região das bordas, como foi observado nos perfis de linha mostrados na Figura 47. Esse fenômeno, que se deve ao deslocamento do líquido do interior dos buracos para as suas bordas, foi previsto teoricamente e observado experimentalmente também por outros autores em filmes de poliestireno [51,50,72] e de poli (metacrilato de decila)-*co*-(metacrilato de metila) [137].

O acúmulo de material pode ser explicado como consequência de dois mecanismos

que ocorrem simultaneamente: a resistência imposta pela viscosidade da solução polimérica (que limita seu fluxo, espessando as bordas) e a tensão superficial do líquido (que impede a altura da borda de aumentar indefinidamente) [51].

As bordas irregulares, que dão ao buraco um aspecto não-circular (Figura 47) devem-se provavelmente à instabilidade de Marangoni que atua neste sistema devido à presença de vários componentes e à evaporação do solvente. A instabilidade de Marangoni ocorre como consequência de variações de tensão superficial na linha de contato sólido-líquido-gás ocasionadas pela existência de gradientes de concentração ou temperatura no sistema e leva, em geral, à formação de dedos nas bordas do filme. Neste caso, ela se manifesta pela formação de dedos discretos, resultando em uma aparência irregular das bordas [74].

Todos os padrões observados até aqui após a secagem de soluções com baixa densidade de carga já haviam sido observado em sistemas apolares. Mas, quando se aumenta a densidade de carga sobre o polímero (Figura 48), aparece um novo padrão formado por gotas alinhadas organizadas em trilhas. O modelo proposto para a formação destas estruturas está baseado nas morfologias observadas na Figura 49, em que a ruptura do filme é parcial.

O processo se inicia com a ruptura do filme contínuo formando uma borda com dedos relativamente longos, cuja formação se deve à instabilidade de Marangoni e sua relativa persistência (quando comparada aos dedos observados nas amostras com baixa densidade de carga) deve-se à maior viscosidade do filme que ocorre quando a densidade de carga sobre o polímero é maior (Figura 49(a)). À medida que o solvente evapora e o volume de líquido diminui, o filme recua e os dedos vão se alongando até que o efeito da instabilidade de Rayleigh predomina sobre a resistência imposta pela viscosidade do filme, fazendo com que os dedos se rompam em gotas que permanecem alinhadas segundo a posição da estrutura líquida alongada que lhes deu origem (Figura 49(b)). A região contornada pelo quadrado em verde na Figura 49(a) tem aproximadamente 5 μm de lado, que é exatamente a dimensão da Figura 48(a).

De uma forma geral, pode-se concluir que o processo de transição de molhabilidade em filmes líquidos de PNIPAM-SDS com baixa densidade de carga

depositados sobre substratos de mica a 20 °C evoluem segundo etapas conhecidas de ruptura de filmes poliméricos envolvendo a formação de buracos, que crescem por deslocamento do líquido do interior dos buracos para as bordas, levando à formação de uma rede poligonal de bordas poliméricas, seguida da ruptura dessas bordas em gotas dispersas.

No caso de filmes em que a densidade de carga é média ou alta, propõe-se um outro mecanismo de ruptura e de formação de um padrão de gotas organizadas em trilhas. Este modelo está baseado na ruptura do filme contínuo pela formação de uma borda com dedos relativamente longos, que surgem por efeito da instabilidade de Marangoni e persistem até que a viscosidade do líquido não é mais suficiente para resistir ao efeito da instabilidade de Rayleigh. Neste ponto, as estruturas líquidas alongadas rompem-se em gotas.

4.2. Confinamento de partículas dentro do filme

A imagem da Figura 50, mostra um filme contendo PNIPAM, SDS e partículas de sílica de Stöber que se rompeu pela formação de diversos buracos e representa o estágio inicial do processo de ruptura do filme. As partículas estão bem confinadas dentro do filme e não parecem estar aderindo à mica porque não há partículas localizadas nos buracos sobre o substrato. Também, elas não parecem estar atuando como agentes nucleantes para a formação dos buracos, uma vez que não há correlação entre suas posições e a localização dos mesmos. No entanto, é importante considerar que elas podem ter contribuído para a nucleação que dá origem à ruptura e depois terem sido arrastadas pelo filme, não permanecendo assim no centro dos buracos.

Alguns núcleos de partículas se formaram e poderão atuar como iniciadores para a adição de mais partículas a esses núcleos resultando na auto-organização das mesmas. Dessa forma, essa imagem indica bom confinamento das partículas dentro do filme e pouca adesão ao substrato nos primeiros estágios de ruptura do filme, características que apontam para o sucesso do processo de auto-organização.

4.3. Auto-organização e caracterização das morfologias formadas após a adição de partículas.

4.3.1. Dispersões contendo nanopartículas de sílica depositadas sobre mica

Uma dispersão de nanopartículas em uma solução polimérica de PNIPAM e SDS espalha-se bem sobre a mica e seca formando padrões variados sobre o substrato. As nanopartículas adicionadas à solução são arrastadas pelo líquido à medida que o processo de secagem e de transição de molhabilidade ocorrem e permanecem confinadas na fase polimérica quando o líquido seca.

As amostras com baixa densidade de carga, secas sobre mica em baixa temperatura (20 °C), mostram padrões de rede poligonais contendo nanopartículas de sílica, redes poligonais com bordas rompidas em vários pontos e gotas. A presença destas estruturas indica que o processo de transição de molhabilidade nesses filmes evolui de forma semelhante ao que foi observado em sistemas apolares [70,138]. O filme se rompe pela formação de buracos, que se expandem formando uma rede poligonal, cujas bordas, por fim, se quebram resultando na coalescência dos buracos e na formação de gotas. Essas etapas estão esquematizadas na Figura 96 abaixo. As mesmas etapas de evolução foram constatadas por AFM (Figura 46) para filmes com baixa densidade de carga secos a 20 °C sem partículas.

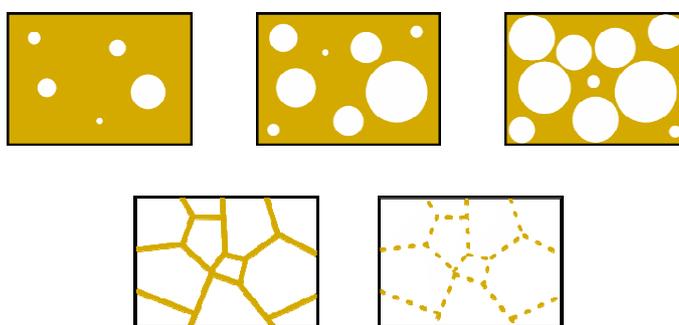


Figura 96. Esquema mostrando as etapas do processo de transição de molhabilidade em filmes com baixa densidade de carga secos sobre mica em baixa temperatura (20 °C): formação e crescimento de buracos, levando à formação de uma rede poligonal com bordas que se rompem formando gotas.

O buraco cresce pela migração de líquido do seu interior para as suas bordas e forças capilares atuam drenando o líquido das bordas para as regiões de intersecções entre elas, onde a pressão é menor que dentro da borda propriamente dita, conforme a equação de Young-Laplace. Assim, as regiões de intersecção, ou bordas de Plateau acabam acumulando líquido e se tornando mais espessas que o resto da rede, iniciando seu processo de ruptura atrasadas em relação às demais regiões, onde o filme líquido é mais fino. Por isso, ainda é possível observar a formação de buracos nesta região, quando as outras regiões do filme já estão em estágios mais avançados de secagem (Figura 52(b)).

As estruturas observadas em amostras preparadas a partir de dispersões com maior densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$ e $2,0$), não parecem ser compatíveis com as etapas de evolução da transição de molhabilidade descritas acima para as amostras com baixa densidade de carga. Como já observado em amostras equivalentes sem partículas, analisadas por AFM, a presença de padrões formados por estruturas alongadas e por traços dispostos em trilhas e ligados por bifurcações (Figura 53 a Figura 57) parece ser mais coerente com um modelo de evolução da transição de molhabilidade ocorrendo a partir da ruptura do filme pela formação de uma borda de secagem (linha de contato sólido-líquido-ar) que recua à medida que o líquido seca.

Devido ao efeito da instabilidade de Marangoni, essa linha de contato possui um formato irregular com a presença de dedos, que persistem no filme até um momento em que a viscosidade do polímero não é mais suficiente para se opor ao efeito da instabilidade de Rayleigh. Neste ponto, os dedos rompem-se formando um traço sobre o substrato. O recuo contínuo da frente de secagem leva à formação de dedos regulares no filme e à formação de traços que são quasi-periódicos e que eventualmente apresentam pontos de bifurcação. Na Figura 97, há uma representação esquemática do mecanismo proposto para a formação deste padrão.

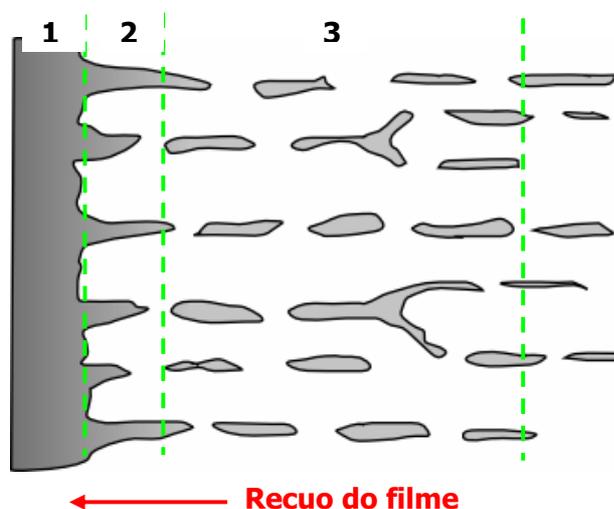


Figura 97. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão de traços: (1) frente de secagem; (2) formação de dedos na borda à medida que a frente de secagem recua; (3) traços deixados por efeito da ruptura dos dedos. A frente de secagem recua da direita para a esquerda formando dedos sobre o substrato. Esses dedos rompem-se por efeito da instabilidade de Rayleigh formando um padrão de traços.

O mecanismo proposto para a formação do padrão de traços é reforçado pela imagem mostrada na Figura 56(b), para uma dispersão com média densidade de carga seca sobre mica a 40 °C. Essa imagem mostra um padrão de traços com uma estrutura central que parece ter sido formada pelo encontro de duas frentes de secagem que vinham recuando em sentidos opostos e que formam como que uma “espinha de peixe” no centro da imagem.

Na Figura 98 há um esquema mostrando como esse padrão poderia ter sido formado: o filme contínuo se rompe formando duas frentes de secagem que recuam em sentidos opostos estreitando a região contínua. Os dedos formados nas frentes de secagem vão formando estruturas alongadas que se rompem deixando um padrão de traços sobre o substrato. As setas indicam a direção de recuo de cada frente de secagem e também a direção dos traços.

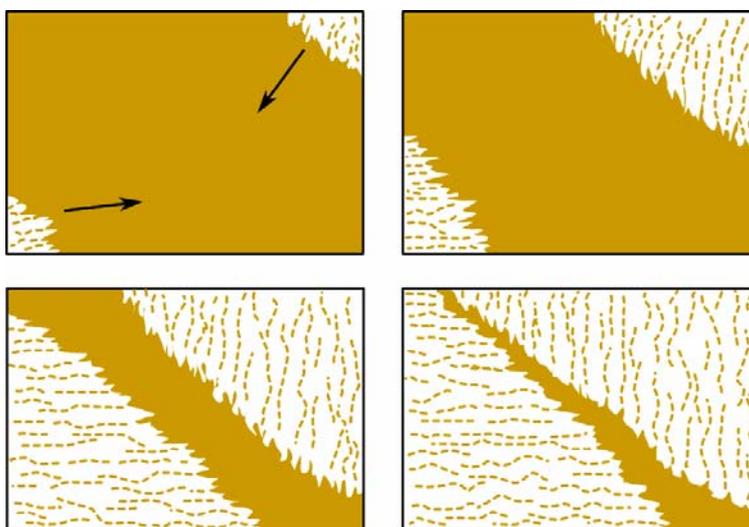


Figura 98. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão do tipo “espinha de peixe”, em que duas frentes de secagem recuando em sentidos opostos se encontram. Os dedos formados na frente de secagem dão origem a estruturas alongadas que depois se rompem formando os traços.

Karthus et *al.* observaram um tipo de mecanismo de recuo da frente de secagem semelhante em um filme de poliestireno dissolvido em benzeno, depositado sobre mica e mantido acima da temperatura de transição vítrea do poliestireno [74]. No entanto, o padrão final resultante no caso do sistema de Karthus não é um padrão de traços e sim de gotas.

A formação de traços é consequência da maior densidade de carga sobre o polímero que torna as cadeias mais rígidas e aumenta a viscosidade da solução polimérica, fazendo com que ela resista à quebra do dedo formado na linha de recuo em fragmentos tão pequenos como as gotas. Na Figura 53(d) podemos observar a presença de ondulações na estrutura alongada, indicando a tendência da estrutura do traço de se quebrar em gotas e reforçando a idéia de que o mecanismo de ruptura é ocasionado por instabilidade de Rayleigh.

Também a formação de estruturas ainda mais alongadas que os traços, que aparecem quando a densidade de carga é alta ($C_s/C_p=2,0$) (Figura 54), pode ser atribuída ao aumento na viscosidade do polímero devido à maior rigidez da cadeia que se observa quando a densidade de carga aumenta [24]. O efeito da viscosidade se opõe à

instabilidade de Rayleigh, resistindo à fragmentação e favorecendo o aparecimento de formas anisométricas.

A região mais larga do filme contornada de verde na Figura 54(a) e que aparece ampliada na Figura 54(c) indica que a formação dos fios alongados da Figura 54(b), deve ser consequência do estreitamento de regiões mais largas como esta, devido ao recuo da frente de secagem à medida que o solvente evapora. A ampliação mostra aglomerados contendo polímero, surfactante e partículas confinados dentro do fio.

A secagem das amostras em temperatura mais alta (40 °C) parece exercer sobre a formação dos padrões uma influência comparável ao efeito do aumento na densidade de carga para amostras secas a uma mesma temperatura, favorecendo a formação de estruturas mais alongadas. Isso pode ser observado, por exemplo, quando comparamos a Figura 52 com a Figura 53, em que amostras com diferentes densidades de carga ($C_s/C_p=0,5$ e $1,0$) são secas à mesma temperatura e a Figura 52 com a Figura 55, em que amostras com a mesma densidade de carga são secas em temperaturas diferentes (20 e 40 °C). Nos dois casos, a morfologia predominante na amostra muda de um padrão de rede poligonal para um padrão de traços alinhados, ou seja, tanto um aumento na temperatura quanto na densidade de carga favorecem a formação de estruturas mais alongadas.

Apesar de resultarem em um mesmo tipo de padrão, a atuação destes dois efeitos ocorre de forma diferente. A formação do padrão de traços em decorrência do aumento na densidade de carga sobre o polímero pode ser explicado, como já feito anteriormente, pela maior viscosidade do polímero que ocorre devido à maior rigidez da cadeia polimérica quando a densidade de carga é alta. Já o efeito da temperatura, está ligado ao aumento na taxa de evaporação do solvente, que acelera sua saída da dispersão, concentrando-a em polímero, surfactante e partículas e imobilizando-a precocemente em estruturas metaestáveis.

Tanto nos padrões de traços quanto na ruptura anisotrópica da rede poligonal que aparece na Figura 52(c), observa-se uma orientação preferencial das estruturas cuja origem não é exatamente conhecida. Além do próprio sentido do fluxo, um outro fator que pode estar causando esse direcionamento preferencial é a ação da orientação dos cristais

de mica do substrato. Um efeito de orientação semelhante foi observado em partículas coloidais de látex de poli (estireno-co-acrilamida) depositadas sobre mica [139].

Um resultado muito interessante conseguido neste trabalho foi a obtenção de padrões que se estendem por áreas extensas sobre o substrato. Nas imagens apresentadas da Figura 52 à Figura 56, podem-se observar estruturas estendidas por áreas de mais de 100 μm de lado e analisando outras imagens com aumento ainda menor, observa-se que os padrões alcançam quase 1 milímetro de extensão, ou seja, atingem áreas cerca de 10 vezes o que é mostrado nas imagens, o que é bastante significativo em estruturas tão pequenas.

A borda de secagem que aparece na Figura 55(b) mostra a formação de um padrão de traços que se estende até a borda da gota, indicando bom espalhamento do líquido sobre o substrato e espessura uniforme do filme até a borda. A obtenção de padrões extensos e reprodutíveis só é possível graças ao bom controle das condições de secagem que foi aplicado neste trabalho.

Apesar disso, embora as heterogeneidades e os efeitos de uma secagem não uniforme possam ser minimizados, eles não foram eliminados completamente nas condições laboratoriais em que essas amostras foram preparadas. A heterogeneidade química sobre a mica e as diferenças na espessura do filme modificam a molhabilidade do substrato pelo líquido e alteram o processo de ruptura do filme, fazendo com que diferentes morfologias coexistam em regiões vizinhas de uma amostra, como pode ser observado na Figura 52(d) e na Figura 57(a), onde gotas, traços e estruturas mais alongadas que os traços podem ser observados.

Um controle ainda mais preciso do processo de secagem das amostras poderia ser conseguido preparando as amostras em "salas limpas" e manipulando-as automaticamente como é feito em técnicas de micro fabricação. O uso de métodos sofisticados, porém, não é justificável no atual estágio do trabalho.

O padrão que aparece na Figura 57(b), formado por estruturas repetitivas e vários dedos nas bordas é muito semelhante a outras estruturas observadas em sistemas fora do equilíbrio como estruturas formadas em rochas minerais ou em processos de agregação limitada por difusão como a eletrodeposição de metais [140].

Essas estruturas apresentam caráter fractal cujas principais características são a simetria de escala e a dimensão fracionária. A simetria de escala é a propriedade que faz com que uma pequena parte de um objeto fractal assemelhe-se ao todo desde que observado na escala adequada. A dimensão fracionária deve-se sobretudo à presença de inúmeros dedos na borda, fazendo com que a linha que contorna as estruturas tenha dimensão fractal entre 1 e 2.

A formação de padrões fractais é relativamente comum em sistemas fora do equilíbrio, como é o caso de uma gota que seca por evaporação do solvente.

4.3.2. Dispersões contendo nanopartículas de sílica depositadas sobre silício e grafite.

Ao contrário do que acontece quando amostras aquosas são depositadas sobre mica, que é um substrato bastante hidrofílico, dispersões com base aquosa depositadas sobre silício, cuja hidrofiliidade é menor, não se espalham bem. Ao invés da formação de um filme fino, forma-se uma gota com ângulo de contato bem definido como mostrado na Figura 59. À medida que o solvente evapora, o líquido vai se concentrando em polímero, surfactante e partículas e, quando a gota está bastante concentrada, os componentes dispersos no líquido começam a depositar-se sobre o substrato e vão formando os anéis circulares observados na Figura 58, constituídos por aglomerados de polímero partículas e surfactante.

A interação entre os componentes do sistema e o substrato faz com que as partículas se auto-organizem de forma independente da secagem do líquido, não sendo arrastadas de forma eficiente por ele. O material que permanece confinado dentro do líquido até o fim da secagem, acumula-se na região central da gota. Esse mecanismo proposto para a secagem da amostra depositada sobre silício é mostrado na Figura 99.

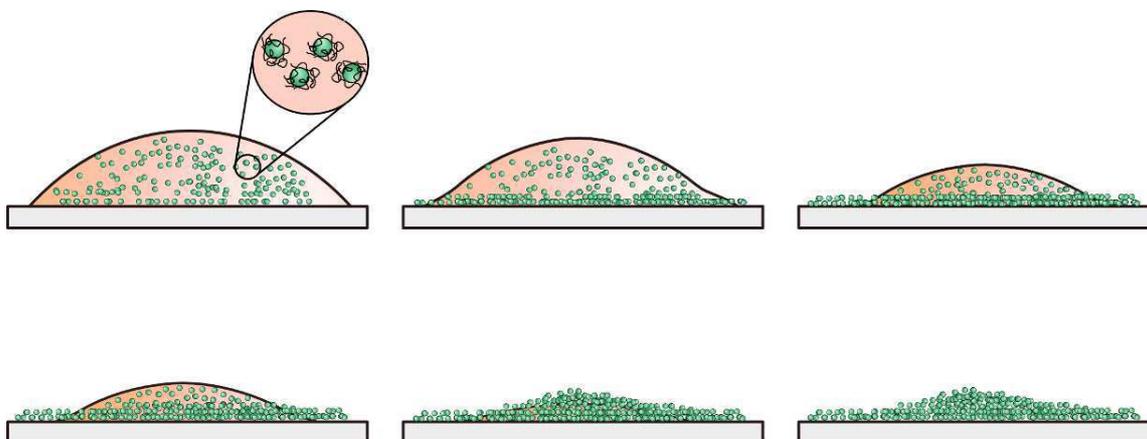


Figura 99. Mecanismo de secagem de uma gota de dispersão aquosa depositada sobre silício.

Como o filme permanece espesso durante toda a secagem, não é observada a formação de padrões típicos do processo de transição de molhabilidade, como acontece sobre a mica e, assim, as diferentes amostras depositadas sobre silício, com diferentes densidades de carga e secas a diferentes temperaturas não apresentam características que as tornem muito diferentes entre si. O efeito da hidrofobicidade do substrato, que faz com que o líquido não se espalhe até o fim da secagem acaba inibindo a transição de molhabilidade e levando à formação de uma estrutura decorrente do simples arraste de material pelo líquido e acúmulo deste na região central do substrato.

O acúmulo de material em faixas concêntricas, algumas mais concentradas e outras menos é consequência da eficiência do solvente em arrastá-lo, que varia à medida que o líquido recua. A imagem dos anéis lembra estruturas macroscópicas formadas na areia da praia por efeito do recuo das ondas. Essa morfologia lembra também dois tipos de mecanismos de formação de padrões espaciais em condições de não equilíbrio: a formação de anéis de Liesegang e as estruturas do tipo *slip-stick* [138].

Em sistema abertos, processos irreversíveis produzem estruturas complexas espontaneamente, ao contrário do que ocorre em sistemas isolados em que processos espontâneos sempre levam a um aumento na entropia do sistema. As estruturas formadas em condições de não-equilíbrio são muito dependentes das condições iniciais e do efeito

de flutuações e podem evoluir espontaneamente para novos estados organizados, provocando fluxos de matéria que levam à formação de padrões espaciais e/ou temporais como os padrões de Turing [141,142], os padrões formados em reações de Belousov-Zhabotinsky [11] e os anéis de Liesegang.

Sobre um substrato ainda mais hidrofóbico, como a grafite, a dispersão depositada sobre o substrato também não se espalha bem e o material seco acumula-se no centro da gota. Como no caso do silício, a morfologia da amostra seca não varia entre as diferentes amostras e condições de secagem. No caso da grafite, o material permanece com o aspecto de uma rede tridimensional formada por agregados de partículas e polímero (Figura 61). Essa morfologia resulta de uma gota espessa e macroscópica contendo polímero e partículas que seca sobre o substrato formando morfologias diferentes daquelas formadas por transição de molhabilidade em filmes finos.

As morfologias dos filmes obtidos sobre substratos de grafite e silício fornecem informações importantes que podem ajudar a explicar alguns padrões diferentes e não tão organizados que aparecem sobre a mica ao lado das estruturas bem organizadas e que se estendem por grandes áreas sobre o substrato. Um exemplo destes padrões é o mostrado na Figura 100. Embora seja grande a semelhança entre esse padrão e os padrões observados sobre silício, esta imagem foi obtida sobre uma amostra com alta densidade de carga depositada sobre mica e seca a 40 °C. Ela dividia a superfície do substrato com um padrão de traços e se estendia por uma área relativamente grande sobre a superfície.

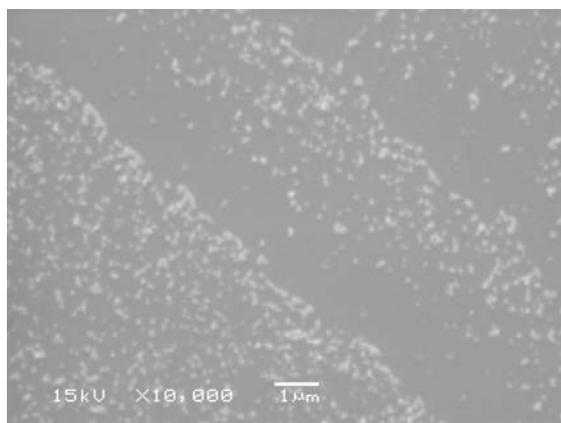


Figura 100. Imagens de SEM de uma dispersão contendo nanopartículas de sílica, PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$) depositada sobre mica e seca a 40°C . Barra de escala de $1\ \mu\text{m}$.

Devido a diferenças na espessura do filme líquido, é esperado que diferentes padrões organizados coexistam sobre o substrato de mica em consequência de diferentes espessuras no filme líquido, como já foi visto e discutido na seção dedicada à amostras depositadas sobre mica. Contudo, outras morfologias devidas à heterogeneidade química superficial também podem ocorrer, como é o caso deste exemplo.

Mesmo a mica recém-clivada sob condições laboratoriais é altamente suscetível à contaminação e à presença inerente de sítios químicos heterogêneos que dão origem a hidrofobicidade reduzida e que podem resultar em molhabilidade parcial por parte da solução aquosa, fazendo com que o líquido se comporte sobre a mica como se ele estivesse depositado sobre silício. Esse comportamento poderia ser minimizado com o uso de condições de preparo de amostras em "sala limpa", mas como já discutido, isso não é justificável no momento.

4.3.3. Auto-organização de nanopartículas de ouro

Além dos resultados sobre organização de nanopartículas de sílica apresentados acima, observou-se também, neste trabalho e no trabalho anterior realizado em nosso grupo de pesquisa [22], a possibilidade de organizar nanopartículas de ouro utilizando os padrões formados por transição de molhabilidade de filmes líquidos finos.

A secagem de uma dispersão contendo nanopartículas de ouro com 5 nm de diâmetro ($C_s/C_p=0,5$) sobre mica a 20 °C (Figura 62) leva à formação de uma rede poligonal, como é típico para as amostras com baixa densidade de carga secas a essa temperatura. O filme rompe-se pela formação de buracos e a transição de molhabilidade evolui segundo etapas conhecidas, envolvendo o crescimento de buracos e ruptura das bordas. A observação do padrão formado pela rede poligonal, tanto em amostras contendo nanopartículas de sílica, quanto de ouro e também em amostras sem partículas mostra que as partículas não parecem interferir fortemente no processo e no tipo de padrão formado por ele quando elas não aderem ao substrato, sendo apenas arrastadas pelo líquido e auto-organizadas.

Da mesma forma, quando a densidade de carga sobre o polímero contido na solução aumenta (Figura 63), voltam a aparecer estruturas alinhadas, semelhantes ao padrão de traços, indicando que os padrões formados são muito mais influenciados pela carga sobre o polímero e pela temperatura que pelo tipo de partículas presente na dispersão.

Embora a maioria dos resultados tenha sido obtida na organização de nanopartículas de sílica, esses exemplos mostram que também é possível organizar nanopartículas de ouro utilizando os padrões formados por transição de molhabilidade do sistema PNIPAM-SDS. Apesar disso, as partículas de ouro aglomeram-se mais facilmente que as de sílica, mesmo em concentrações baixas, o que torna o controle desse sistema mais complicado.

4.4. Distribuição elementar de componentes do sistema

Os resultados apresentados até aqui mostram os tipos de padrões que podem ser formados durante a secagem de filmes de soluções aquosas de PNIPAM e SDS e a utilização destes padrões para organizar nanopartículas de sílica e de ouro. Esta seção (4.4) e a seção seguinte (4.5) estão voltadas para o estudo das interações entre os componentes do sistema, da associação entre esses componentes e da sua interação com os diferentes substratos.

Os mapas de carbono e de sódio que foram obtidos tanto nas amostras preparadas a partir de dispersões contendo nanopartículas de sílica quanto nas de ouro, na presença de PNIPAM e SDS, não mostram grandes diferenças na distribuição destes elementos com a variação no tipo de partícula.

Os mapas de carbono (Figura 64, 68 e 69), mostram que este elemento está distribuído por toda a amostra, indicando que o polímero e/ou o surfactante devem estar espalhados no fundo da amostra, depositando-se de modo não-uniforme sobre o filme de parlódio e formando o filme heterogêneo que aparece em segundo plano nas imagens.

O carbono concentra-se, porém, junto às partículas, especialmente em torno delas e nos interstícios entre grupos de partículas, o que indica acúmulo de polímero, de surfactante ou de ambos na superfície das partículas. A imagem a 25 eV da Figura 64(b), em que as partículas aparecem levemente maiores que na imagem de campo claro correspondente (Figura 64(a)) também indica que há algum tipo de material espalhador de elétrons acumulado na superfície das partículas, por exemplo, polímero e surfactante.

Os mapas de sódio, tanto para amostra contendo nanopartículas de sílica quanto de ouro (Figura 65 e 68), indicam que há uma quantidade considerável deste cátion depositado no fundo da imagem, o que contribui para a hipótese de que o filme que se forma contenha polímero e também surfactante. Além disso, o acúmulo deste cátion nas partículas é esperado, considerando-se a distribuição de íons sódio e lauril sulfato em presença dessa sílica.

No caso das partículas de ouro, além de carbono e sódio, também foi possível

mapear enxofre, que pode ser usado para localizar o surfactante. Os mapas de enxofre da Figura 68 e da Figura 69 mostram uma grande concentração deste elemento junto às partículas, em torno delas e envolvendo-as, sendo que a quantidade de enxofre na região onde não há partículas é praticamente nula. Isso indica, nestas amostras, a presença de surfactante acumulado sobre as partículas. Nas amostras contendo nanopartículas de ouro, a hipótese de que haja surfactante no fundo da amostra (nas regiões afastadas das partículas) é descartada e o material acumulado nesta região (visível no mapa de carbono) deve ser consequência da deposição de polímero apenas.

Ainda considerando apenas as amostras contendo nanopartículas de ouro, o mapeamento de sódio realizado (Figura 70) mostra a presença deste elemento não apenas junto às partículas, mas também bastante espalhado pelo fundo da imagem, o que revela uma má correlação, no caso destas amostras, entre a presença de sódio e de enxofre, ou seja, a presença do cátion e a da cadeia de surfactante. Portanto, essa superfície deve apresentar domínios com excessos de carga positiva e negativa bem separados.

O mapeamento elementar de carbono e de sódio indica com muita probabilidade que o surfactante e o polímero adsorvem sobre a superfície das partículas de sílica e de ouro. Apesar disso, a única afirmação que pode ser feita com certeza é a de que o surfactante se acumula sobre a superfície das partículas de ouro.

Tendo como referência, porém, um estudo anterior realizado por este grupo de pesquisa [143,144], é possível concluir que o acúmulo e a adsorção de ambos os componentes (polímero e surfactante) nas partículas é muito provável e que o sinal de carbono que aparece na imagem, concentrado em torno das partículas, é consequência tanto da presença de polímero quanto de surfactante.

Esse estudo anterior [144] utiliza a mesma técnica de EELS-ESI para avaliar separadamente a presença de PNIPAM e de SDS, entre outros surfactantes, na superfície de partículas de sílica produzidas pelo método de Stöber. As partículas avaliadas possuem diâmetro de cerca de 75 nm, sendo, portanto, um pouco maiores do que as estudadas no projeto atual.

O polímero foi localizado por mapeamento de carbono e observou-se a sua

concentração em torno das partículas e nos interstícios entre as partículas, de forma muito similar ao que foi mostrado na Figura 64(a). Os autores observaram que o polímero atua como um estabilizante para a dispersão coloidal e que o sinal de carbono em torno das partículas aumenta com o aumento da concentração de PNIPAM na solução inicial, mostrando de forma bem clara a adsorção na superfície das partículas [144].

Da mesma forma, mapeando carbono e sódio, esse trabalho anterior avaliou a presença de SDS sobre as partículas, concluindo que o surfactante também atua como um estabilizante da dispersão coloidal. O mapa de carbono mostra acúmulo deste elemento em torno das partículas, com um sinal que aumenta com a concentração de SDS na solução inicial. O mapa de sódio mostra a concentração deste elemento sobre toda a partícula e em seu interior, da mesma forma como observado na Figura 65(d).

Assim, os resultados deste trabalho anterior obtidos no caso de processos de adsorção independentes (ora do polímero ora do surfactante) são muito úteis para a compreensão das imagens mapeadas no trabalho atual em que os dois componentes estão presentes conjuntamente.

Os resultados anteriores e os atuais juntos permitem propor um modelo de adsorção para este sistema em que as cadeias poliméricas adsorvem nas partículas de ouro e de sílica, acumulando-se nos interstícios entre as partículas e formando um filme que recobre também o suporte sobre o qual elas estão depositadas. Os íons Na^+ , por serem muito menores, podem penetrar no interior das partículas e assim, são encontrados não apenas no filme polimérico que recobre o substrato, mas também dentro das partículas, onde se concentram. As cadeias de surfactante, no caso das amostras de ouro, estão fortemente ligadas à superfície das partículas. Este modelo de adsorção está esquematizado na Figura 101.

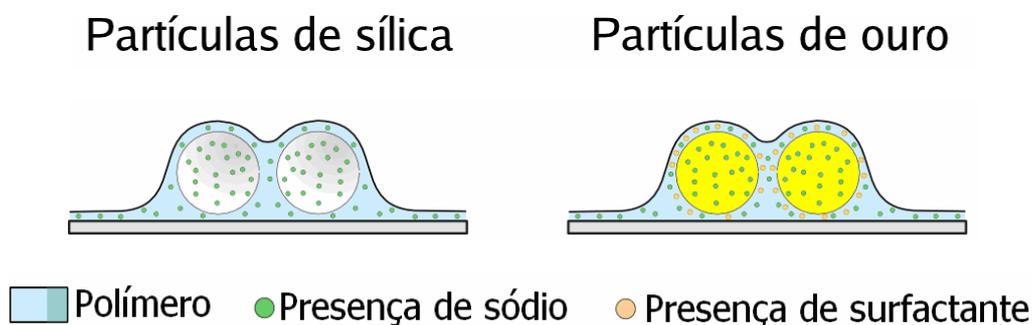


Figura 101. Esquema do modelo de adsorção previsto para a PNIPAM e o SDS na superfície das partículas. O polímero adsorve nas partículas e forma um filme que recobre também o substrato, os íons Na^+ encontram-se neste filme e principalmente concentrados no interior das partículas e o surfactante está fortemente acumulado na superfície das partículas de ouro.

4.5. Refletância de nêutrons

4.5.1. Interface líquido-ar: superfícies hidrofóbicas

Pelas suas características parcialmente hidrofóbicas, a PNIPAM adsorve espontaneamente e fortemente na superfície água/ar, conforme foi observado na Figura 75. Esse comportamento foi também verificado em estudos anteriores [82,88,95].

O modelo de adsorção previsto para a PNIPAM na superfície hidrofóbica do ar a 20 °C indica a formação de uma camada extremamente fina e bastante concentrada em polímero (com 99% de polímero em proporção volumétrica) seguida de outras duas camadas mais diluídas, uma com 17% de polímero e 38 Å de espessura e outra com 2 % de polímero e 115 Å. Este modelo pode ser representado pelo esquema mostrado na Figura 102. A quantidade total estimada de PNIPAM adsorvidas nestas três camadas, que é de 1,31 mg/m², concorda bem com valores obtidos em camadas de adsorção típicas de homopolímeros neutros com concentração superficial entre 1 e 2 mg/m² [88].

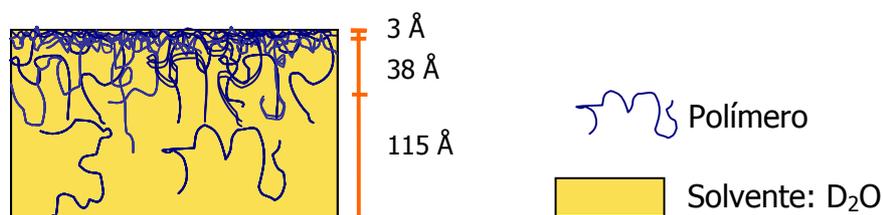


Figura 102. Perfil de adsorção da PNIPAM dissolvida em D₂O na superfície líquido-ar em função da distância da superfície.

O perfil de adsorção mostrado concorda com resultados experimentais obtidos em um estudo anterior [88] sobre a adsorção de PNIPAM na interface água-ar usando a técnica de refletância de nêutrons e medidas de tensão superficial. Esse estudo mostrou que, abaixo da LCST, em uma situação em que as cadeias de polímero estão expandidas, a PNIPAM adsorve na interface líquido-ar, reduzindo a tensão superficial do meio para cerca de 42 mNm^{-1} e formando três camadas de adsorção. A primeira camada é constituída praticamente por polímero puro e muito fina (cerca de 3 \AA), seguida por outra camada mais espessa (90 \AA) em que o polímero tem fração volumétrica de aproximadamente $1/3$ e em que sua concentração decresce rapidamente na direção do interior da solução [88].

Esse estudo anterior também mostra que a adsorção de PNIPAM na interface água-ar sofre grande influência da temperatura [88]. À medida que a temperatura é elevada na direção da LCST, a adsorção aumenta bastante, passando de 1 a 2 mg/m^2 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (situação de bom solvente) para $5,6 \text{ mg/m}^2$ a $32 \text{ }^\circ\text{C}$ (solvente θ) e para $20,5 \text{ mg/m}^2$ a 40°C (acima da LCST, mau solvente). Acima da LCST, forma-se uma camada espessa na interface e bastante concentrada em polímero, embora a PNIPAM precipite no interior da solução. Essa camada permanece inalterada quando a temperatura aumenta acima de 40°C , mas é reversível quando a temperatura diminui novamente para $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, abaixando-se a temperatura a camada fina que foi observada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ volta a se formar.

Como pode ser verificado, a adsorção de PNIPAM na interface água-ar é um assunto relativamente bem estudado. No entanto, nenhuma referência foi encontrada na

literatura para estudos envolvendo a adsorção de PNIPAM nesta interface na presença de nanopartículas sobre as quais o polímero também pode adsorver.

Informações referentes a sistemas deste tipo estão apresentadas na Figura 77 e na Figura 78. A partir de uma concentração de partículas igual a 0,01%, observa-se uma acentuada adsorção na interface, que diminui com a adição de surfactante. Nas amostras contendo apenas polímero e partículas, as camadas adsorvidas obedecem a um modelo de duas camadas que pode ser representado pelo esquema da Figura 103. A primeira camada é fina e bastante rica em adsorventes que podem ser polímero apenas ou também partículas e a segunda camada é mais espessa.

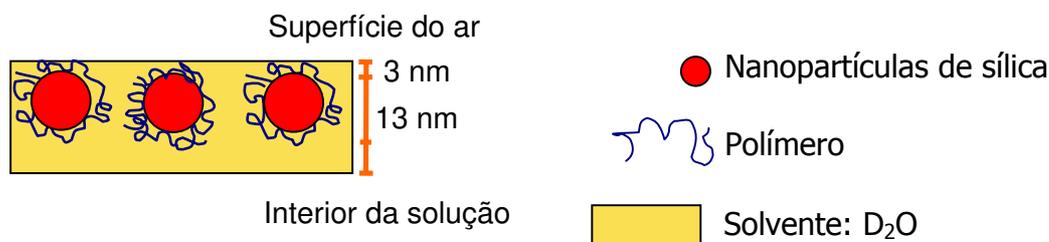


Figura 103. Representação esquemática das camadas adsorvidas na superfície líquido-ar de uma amostra contendo PNIPAM e nanopartículas de sílica Ludox LS.

A adsorção neste sistema pode ser efeito apenas do polímero ou do polímero e das partículas, questão que é resolvida quando o método de variação de contraste é utilizado. Escondendo-se o sinal do polímero com o uso da mistura de solventes, é possível observar isoladamente a adsorção das partículas.

Nesta série de experimentos em que o solvente é uma mistura de D₂O:H₂O, os desvios em relação à curva do solvente são positivos, ao contrário do que ocorre nas amostras analisadas anteriormente (Figura 75 a Figura 79) em que o solvente utilizado era D₂O. Essa diferença pode ser explicada porque, na primeira série de experimentos, o solvente (D₂O) tinha um Nb igual a $6,39 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e os outros componentes do sistema (polímero e partículas) tinham Nb menor. Nesse caso, a adsorção dos componentes na interface leva a uma diminuição na refletividade. No caso dessa segunda série de

experimentos, o Nb do solvente (D₂O:H₂O) é de $0,83 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ e o Nb das partículas de sílica que adsorvem na superfície é maior (Nb=3,95 10^{-6} \AA^{-2}), fazendo com que a refletividade aumente.

As curvas de refletividade mostradas na Figura 82(a), indicam que as partículas adsorvem na superfície hidrofóbica do ar e que a adsorção aumenta com a concentração de partículas no interior da solução. A concentração superficial de partículas pode chegar a cerca de 5 mg/m^2 para a amostra contendo 4% de partículas dispersas na ausência de surfactante (Figura 83).

Os resultados de TEM indicam a possível adsorção de polímero e de surfactante sobre as partículas. Baseando-se nestes resultados e no modelo de adsorção das micelas de SDS sobre a cadeia de PNIPAM formando a estrutura do tipo colar de contas proposto por Cabane *et al.* é possível propor um modelo de adsorção para este sistema em que as micelas de surfactante adsorvem na cadeia polimérica, carregando-a negativamente, e essa estrutura (polímero+surfactante) adsorve na superfície das partículas. Quando o polímero adsorve na interface líquido-ar, ele leva consigo as partículas sobre as quais está adsorvido.

A Figura 82(b) mostra que o surfactante diminui a adsorção de partículas na interface hidrofóbica. Para uma concentração de surfactante igual à de polímero, a diferença na densidade de adsorção é de cerca de 3 mg/m^2 entre uma amostra contendo surfactante e uma que não contém (Figura 83). A diminuição na quantidade de espécies adsorvidas na superfície em consequência da presença de SDS já havia sido observada na primeira série de experimentos, mas, nesta série, é possível notar sua influência direta sobre a adsorção das partículas.

A diminuição da adsorção de partículas e de polímero na interface pela ação do SDS pode ser explicada considerando-se a formação de estruturas do tipo colar de contas pela adsorção de SDS ao polímero e a adsorção destas estruturas à superfície das nanopartículas. Os vários agregados micelares de surfactante distribuídos pela cadeia polimérica carregam-na ionicamente, fazendo com que sua interação com o interior da solução seja mais favorável que com a interface com o ar. Por sua vez, quando o polímero carregado adsorve na superfície das partículas, o conjunto surfactante-polímero-partícula

também se torna carregado e ocupa preferencialmente o interior da solução aquosa e não a interface. Além disso, é possível que haja moléculas de surfactante adsorvendo na interface líquido-ar, competindo com a PNIPAM. Como a adsorção das moléculas de SDS não pode ser detectada pelo feixe de nêutrons (devido ao valor de N_b muito próximo ao do ar), observa-se apenas a retirada da PNIPAM da interface.

A diminuição da adsorção de PNIPAM na superfície água-ar por efeito da presença do surfactante aniônico SDS também foi observada por Jean *et al.* [82,88,92,95]. Esses autores observam que a quantidade de polímero adsorvida na interface a 20 °C não varia com o aumento na concentração de SDS até valores próximos da cac (cerca de 0,0008 mol/L), mas quando a concentração de SDS está em torno da cac, a PNIPAM começa a ser retirada da superfície, passando de cerca de 1-2 mg/m² a menos de 0,3 mg/m² para uma concentração de SDS próxima à cmc [88].

As curvas ajustadas aos dados experimentais obtidos para amostras contendo nanopartículas de sílica e PNIPAM sem surfactante na interface líquido-ar apontam para a presença de uma camada de depleção em partículas. Nesse caso, a adsorção dos componentes do sistema na interface pode ser esquematizado como na Figura 84. Há uma camada mais concentrada em partículas e polímero próxima à superfície, seguida de uma camada mais diluída e de uma terceira, que é a camada de depleção em partículas e que tem menos partículas que as suas duas camadas adjacentes (camada 2 e substrato).

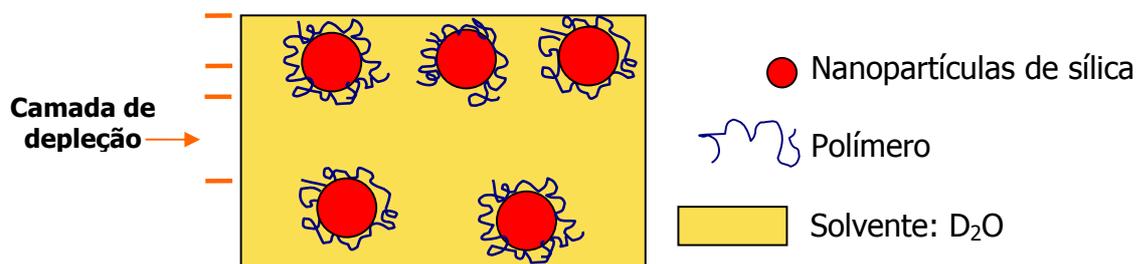


Figura 104. Representação esquemática das camadas adsorvidas na superfície líquido-ar de amostras contendo PNIPAM e nanopartículas de sílica em D₂O construída a partir de um modelo de três camadas, mostrando a camada de depleção.

4.5.2. Interface sólido-líquido: superfícies hidrofílicas

Os estudos de adsorção realizados na interface hidrofílica entre a sílica e o D₂O mostram que nem a PNIPAM nem as amostras contendo polímero e partículas de sílica Ludox na concentração 2, 4 e 6 % tendem a adsorver na superfície hidrofílica da sílica. Modelos de adsorção sem camadas adsorvidas na superfície ajustam-se bem aos dados experimentais. Esse comportamento não muda com a adição de surfactante (Figura 86 a Figura 88).

As amostras contendo partículas de sílica de Stöber na concentração 0,3 % dispersas em PNIPAM e D₂O também não adsorveram de forma significativa na interface hidrofílica nem na ausência de surfactante (Figura 89(a)) nem na presença deste (Figura 89(b)).

4.5.3. Comparação com os resultados de MEV

A adsorção dos componentes do sistema em superfícies apolares ajuda a entender porque são formados filmes espessos sobre os substratos de silício e grafite conforme observado nas imagens de microscopia apresentadas no capítulo 3 (Figura 58 e Figura 61) e não os padrões típicos do processo de transição de molhabilidade que aparecem em filmes mais finos.

O esquema de adsorção das camadas na superfície com o ar é mostrado na Figura 105(a) e um exemplo das morfologias que são encontradas sobre substratos hidrofóbicos em sistemas contendo PNIPAM, SDS e nanopartículas de sílica de Stöber é retomado na Figura 105(b). Sendo hidrofóbicos, estes substratos não são bem molhados pela solução polimérica aquosa, formando filmes espessos cuja secagem é mais lenta do que a dos filmes depositados sobre superfícies hidrofílicas.

Assim, antes que o filme atinja espessuras da ordem de grandeza da espessura em que o processo de transição de molhabilidade se inicia, as partículas, juntamente com o

polímero e o surfactante, adsorvem na superfície hidrofóbica formando núcleos, sobre os quais mais material é depositado e resultando nas morfologias que são observadas sobre silício e grafite.

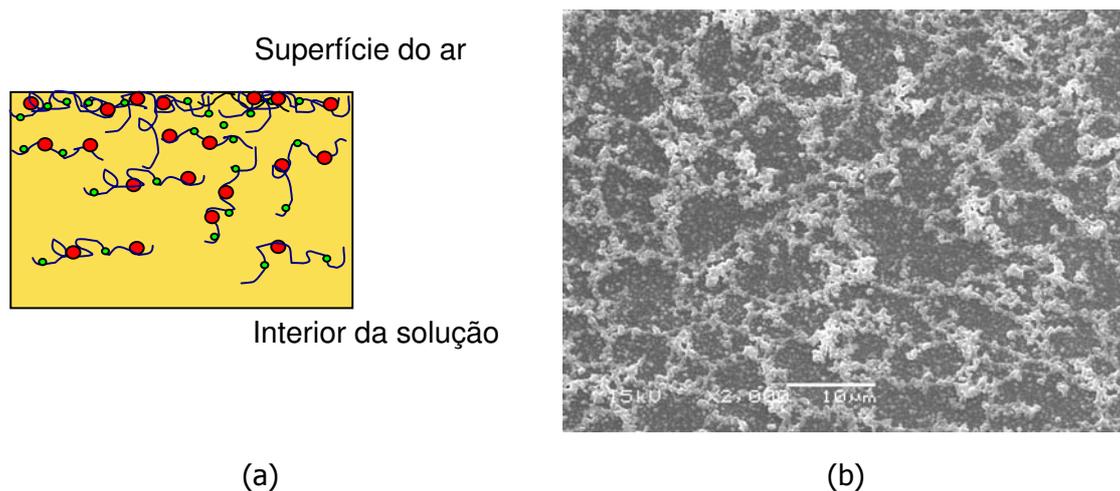


Figura 105. (a) Esquema representando as camadas adsorvidas na interface líquido-ar em um sistema contendo PNIPAM, partículas de sílica e SDS; (b) exemplo de morfologia formada por filmes contendo os mesmos componentes depositados sobre a superfície hidrofóbica da grafite. A solução polimérica aquosa não molha bem os substratos hidrofóbicos e seca lentamente, favorecendo a tendência dos componentes em adsorverem na superfície.

Como resultados obtidos para a superfície hidrofílica de SiO_2 , que seria comparável à superfície da mica, pode-se destacar que nem o polímero nem as partículas de sílica utilizadas tendem a adsorver na superfície. Na Figura 106(a), é mostrado um esquema representando um sistema composto por PNIPAM, SDS e nanopartículas de sílica, que não tendem a adsorver na superfície hidrofílica da sílica. A não adsorção dos componentes do sistema na superfície hidrofílica, aliada ao bom espalhamento do líquido sobre ela, favorece a formação de filmes bastante finos que diminuem de volume sem que seus componentes adsorvam ao substrato e se aglomerem. Quando atingem uma espessura crítica, esses filmes se rompem por efeito da transição de molhabilidade. Como os componentes do sistema não adsorvem na superfície, eles são arrastados pelo líquido e ficam confinados dentro dos padrões formados por transição de molhabilidade. Na Figura 106(b) há um exemplo de uma morfologia bem organizada formada após a secagem de

filmes contendo PNIPAM, SDS e nanopartículas de sílica sobre mica.

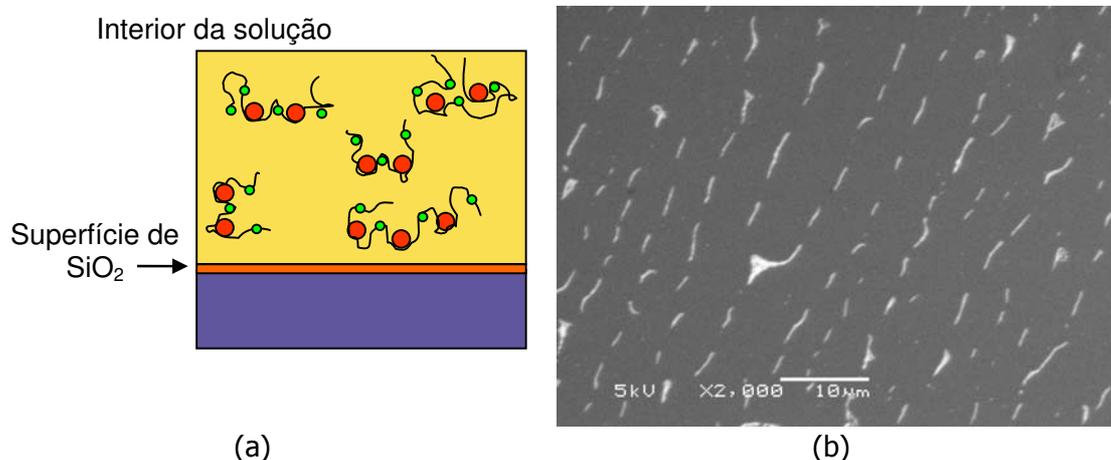


Figura 106. (a) Esquema representando um sistema formado por PNIPAM, partículas de sílica de Stöber e SDS e uma interface hidrofílica líquido-sólido em que os componentes não tendem a adsorver na superfície; (b) exemplo de morfologia bem organizada formada por filmes contendo os mesmos componentes sobre a superfície hidrofílica da mica. O bom espalhamento do filme sobre a mica, aliado à não-adsorção dos componentes do sistema sobre a mesma, favorecem a formação de filmes bastante finos que formam padrões bem organizados.

4.6. Curvas força x distância e imagens de adesão e dureza

As imagens de topografia, dureza e adesão da Figura 90 mostram que a amostra tem um bom contraste entre regiões duras e moles, representadas respectivamente pelo substrato de mica e pelas gotas de PNIPAM dispersas sobre o substrato e entre regiões mais adesivas e menos adesivas, representadas pela PNIPAM e pela mica, respectivamente. O contraste de adesão reflete diferenças na força de adesão entre a ponteira de sílica e o polímero e entre a ponteira de sílica e a superfície de mica. A informação obtida pela imagem de adesão (de que o polímero adere mais fortemente à ponteira de sílica que à mica) é confirmada nas curvas de força em função do tempo e de força x distância do cantilever.

A curva de indentação referente à mica mostra um comportamento característico de um material duro: um pequeno valor de indentação da ponteira e uma curva com coeficiente angular alto, fazendo com que a força máxima seja atingida em um valor de indentação bem próximo ao ponto de contato. Essa curva mostra um comportamento elástico quase perfeito para aproximação e afastamento da ponteira. O valor da histerese no ciclo é mínimo e pode ser atribuído à incerteza na posição do cantilever. Esta é a incerteza mínima inerente a todas as medidas.

Por outro lado, o polímero apresenta o comportamento de um material mole, permitindo uma indentação muito maior, que revela maior capacidade de deformação deste material. A histerese no caso da PNIPAM é bem maior, mostrando a grande quantidade de energia que é dissipada pelo polímero tanto por plasticidade quanto por viscoelasticidade.

Em um material puramente elástico, espera-se que o ponto em que a força aplicada é máxima coincida com a máxima indentação da ponteira. Isso não é o que acontece na amostra de PNIPAM. Os valores de indentação na força máxima ($\delta_{F_{máx}}$) e de indentação máxima ($\delta_{máx}$) diferem por 1 nm, indicando a fluência e a deformação da amostra mesmo quando a ponteira não está mais pressionando o material.

A profundidade do pico de adesão, que fornece o valor da força de adesão ponteira amostra e da força de adesão ponteira-polímero, é muito maior nas curvas de força x distância conduzidas sobre o polímero que sobre a superfície de mica. Enquanto a força de adesão medida sobre a mica é de 170 nN, a força medida sobre o polímero é de 520 nN. A pequena força de adesão entre a ponteira e a mica pode ser atribuída à camada de água depositada sobre a superfície do substrato, que provoca uma pequena adesão ponteira-mica por efeito de capilaridade. Já a força de adesão com o polímero é consequência da adesão das cadeias poliméricas da PNIPAM à ponteira de sílica, que dificultam o seu desprendimento quando o cantilever recua.

A ponteira de sítio pode ser comparada às nanopartículas de sílica e a interação ponteira-PNIPAM e ponteira-mica, às interações das partículas de sílica com o polímero e com o substrato respectivamente. Dessa forma, os resultados obtidos com o DPFM mostram que a força de adesão entre a partícula de sílica e o polímero é bem maior que a

adesão entre as partículas de sílica e a mica. Esse resultado concorda com o modelo de adsorção das cadeias poliméricas sobre a superfície das nanopartículas, proposto a partir dos resultados de refletância de nêutrons e de TEM e com o fato de as partículas de sílica não tenderem a adsorver na superfície hidrofílica da mica como constatado pelos resultados de refletância de nêutrons.

Capítulo 5

Conclusões

Sobre os avanços em relação ao estudo anterior

Este trabalho de doutorado nasceu de um projeto sobre auto-organização de nanopartículas a partir de processos de transição de molhabilidade anteriormente desenvolvido em nosso grupo de pesquisa [22,24]. Considerando as importantes contribuições do trabalho anterior, as informações obtidas neste trabalho permitiram avançar no estudo dos padrões formados quando um líquido seca sobre uma superfície sólida e da aplicação destes padrões para auto-organizar nanopartículas.

No presente trabalho, além de substratos de mica, foram também estudados os efeitos de substratos mais hidrofóbicos como o silício e a grafite. As condições de secagem, que mostraram ter grande influência no trabalho anterior, foram mais bem controladas neste trabalho.

O bom controle da temperatura e da umidade relativa ambiente resultou na obtenção de padrões reprodutíveis e na formação de estruturas organizadas espalhadas por áreas sobre o substrato bem maiores do que as observadas anteriormente. Enquanto, no trabalho anterior, a caracterização das estruturas formadas pelo filme polimérico e pelas partículas auto-organizadas foi feita sobretudo por imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica, as estruturas mais extensas obtidas no trabalho atual foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura, que é mais adequada pela possibilidade de operar em um grande conjunto de ampliações.

Além disso, foram obtidos resultados de microscopia eletrônica de transmissão e de refletância de nêutrons, que permitiram propor um modelo de adsorção do polímero e do surfactante sobre as nanopartículas dispersas na solução e dos componentes do sistema

em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

Por fim, as análises de adesão e dureza realizadas sobre as superfícies dos filmes utilizando a técnica de força pulsada no microscópio de força atômica, mostraram que a força de adesão sílica-PNIPAM é bem maior que a força de adesão sílica-mica, o que concorda com os resultados de adsorção obtidos por TEM e refletância de nêutrons. As conclusões obtidas neste estudo sobre os diversos aspectos do sistema são apresentadas a seguir.

Sobre o processo de transição de molhabilidade:

O processo de transição de molhabilidade de filmes líquidos de PNIPAM-SDS depende fortemente da hidrofiliidade do substrato. Em substratos hidrofílicos como a mica, o líquido se espalha bem, formando filmes ultrafinos que se rompem na transição de molhabilidade. Por outro lado, em substratos mais hidrofóbicos, como a grafite e o silício, o líquido não se espalha bem e não forma um filme fino, de modo que os padrões formados quando o líquido evapora sobre esses substratos hidrofóbicos são muito diferentes dos observados sobre a mica.

Em um filme ultrafino de PNIPAM-SDS depositado sobre a mica, o processo de ruptura inicia-se sempre com a formação de buracos devidos ao crescimento de deformações na superfície livre líquido-ar. A partir deste estágio, as etapas de ruptura variam com a densidade de carga sobre o polímero e com a temperatura.

À baixa temperatura e densidade de carga ($C_s/C_p=0,5$), o processo de transição de molhabilidade evolui segundo etapas conhecidas de ruptura de filmes poliméricos, já constatadas em filmes apolares, onde deformações na superfície do filme levam à nucleação de buracos que crescem formando uma rede poligonal de bordas líquidas por acúmulo de material proveniente do centro do buraco. A ruptura destas bordas por efeito da instabilidade de Rayleigh leva à formação de um padrão de gotas dispersas sobre o substrato (Figura 107).

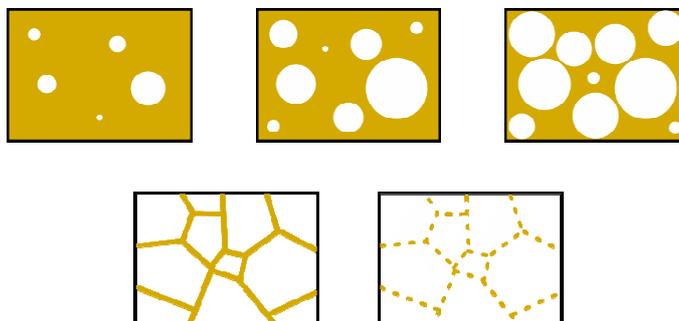


Figura 107. Esquema mostrando as etapas do processo de transição de molhabilidade em filmes com baixa densidade de carga secos sobre mica em baixa temperatura (20 °C): formação e crescimento de buracos, levando à formação de uma rede poligonal com bordas que se rompem formando gotas.

Aumentando-se a temperatura (40 °C) ou a densidade de carga ($C_s/C_p=1,0$ ou $2,0$), há uma tendência ao aparecimento de um padrão de traços dispostos em trilhas. Para explicar a formação deste tipo de padrão, que não foi observado anteriormente em sistemas apolares, construiu-se um modelo de evolução de transição de molhabilidade que se baseia na ruptura do filme pela formação de uma borda de secagem (linha de contato sólido-líquido-ar) que recua à medida que o líquido seca.

Devido ao efeito da instabilidade de Marangoni, essa borda de secagem possui um formato irregular com a presença de dedos, que persistem no filme até um momento em que a viscosidade do polímero não é mais suficiente para se opor ao efeito da instabilidade de Rayleigh. Neste ponto, os dedos se rompem formando traços de material sobre o substrato. O recuo contínuo da frente de secagem leva à formação de dedos regulares no filme e à formação de traços que são quasi-periódicos e que eventualmente apresentam pontos de bifurcação (Figura 108).

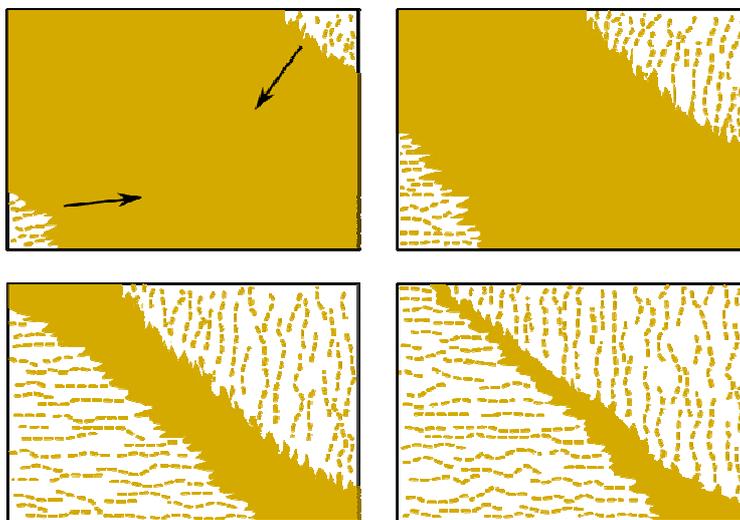


Figura 108. Esquema do mecanismo proposto para a formação do padrão do tipo “espinha de peixe”, em que duas frentes de secagem recuando em sentidos opostos se encontram. Os dedos formados na frente de secagem dão origem a estruturas alongadas que depois se rompem formando os traços.

Apesar de tanto o aumento na temperatura quanto na densidade de carga atuarem no mesmo sentido e resultarem na formação do mesmo tipo de padrão, a atuação destes dois efeitos ocorre de forma diferente. A formação do padrão de traços em decorrência do aumento na densidade de carga sobre o polímero pode ser explicada pela maior viscosidade do polímero devida à maior rigidez da cadeia polimérica que ocorre quando a densidade de carga é alta. Já o efeito da temperatura está ligado ao aumento na taxa de evaporação do solvente, que acelera sua saída da dispersão, concentrando-a em polímero, surfactante e partículas e immobilizando-a precocemente em estruturas metaestáveis.

Como o processo de transição de molhabilidade depende da espessura do filme, é possível observar, após a secagem do líquido, a coexistência de diferentes morfologias sobre um mesmo substrato. Isso ocorre porque a evaporação vai diminuindo a espessura do filme não-uniformemente [24] e a transição de molhabilidade tem início em diferentes pontos do filme dependendo de sua espessura. Como a evaporação continua a ocorrer, em um determinado momento, falta solvente no filme para permitir a mobilidade das cadeias de polímero, immobilizando os padrões em diferentes estágios de evolução, que são os observados nas micrografias.

Sobre a adsorção no sistema:

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão mostram acúmulo de polímero e de surfactante sobre as partículas de sílica. Com os resultados de refletância de nêutrons e tomando como base o modelo de adsorção de surfactante em cadeias poliméricas definido por Cabane *et al.* [94], é possível propor um modelo para a adsorção dos componentes deste sistema, em que o SDS adsorve na cadeia do polímero formando uma estrutura com várias micelas de surfactante dispostas ao longo da cadeia polimérica. O polímero assim carregado ionicamente pela ação do surfactante adsorve na superfície das partículas de sílica. Esse conjunto (partícula+PNIPAM+SDS) carregado com cargas iônicas não tende a adsorver em superfícies hidrofílicas como a da mica, mas pode adsorver em superfícies hidrofóbicas como as de grafite e silício, conforme mostram os resultados de refletância de nêutrons.

A mica é um substrato bastante hidrofílico sobre o qual ocorre um bom espalhamento do filme líquido aquoso. Como o polímero e as partículas também não tendem a adsorver sobre substratos hidrofílicos, eles ficam confinados dentro do líquido, permitindo que as partículas sejam arrastadas por ele durante a formação dos padrões na transição de molhabilidade do filme sobre a mica.

Ao contrário, quando a solução aquosa é depositada sobre substratos hidrofóbicos, não há um bom espalhamento do líquido e formam-se filmes espessos que demoram a secar, favorecendo a adsorção de partículas sobre o substrato e a migração de outras partículas para junto delas. Formam-se, então, aglomerados contendo polímero e partículas, com material acumulado no centro da gota e com estruturas formando depósitos concêntricos de material ou uma morfologia que tem o aspecto de uma rede. Ambos são bem diferentes das estruturas obtidas por efeito da transição de molhabilidade do filme líquido, que ocorrem sobre a mica.

Os resultados obtidos com o módulo DPFM para as interações adesivas entre a ponteira de silício (que representa as nanopartículas) e a superfície da mica ou o filme polimérico, mostram que a força de adesão ponteira-polímero é bem maior que a adesão

ponteira-mica. A força de adesão relativamente grande entre a ponteira e o polímero revela a presença de interações atrativas entre esses dois componentes e está de acordo com o modelo de adsorção das cadeias poliméricas sobre a superfície das nanopartículas, proposto a partir dos resultados de refletância de nêutrons e de microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, a fraca interação sílica-mica, indica que as partículas de sílica não tendem a adsorver na superfície hidrofílica da mica como também observado por refletância de nêutrons.

Sobre a auto-organização de nanopartículas:

Os padrões obtidos no processo de transição de molhabilidade destes filmes sobre a superfície hidrofílica da mica podem ser usados com sucesso para organizar nanopartículas formando padrões bidimensionais complexos. Os arranjos de partículas não parecem depender fortemente do tipo de partícula utilizada (sílica ou ouro), mas dependem fortemente dos fatores que influenciam a transição de molhabilidade como a densidade de carga sobre o polímero, a temperatura de secagem e a hidrofiliabilidade do substrato.

Imagens obtidas em padrões que representam os estágios iniciais de ruptura de filmes contendo PNIPAM, SDS e nanopartículas mostram que as partículas estão bem confinadas dentro do líquido e não aderem à mica, quando o filme se rompe pela formação de buracos. Isso indica que elas devem estar sendo arrastadas pelo líquido, o que é essencial para o sucesso da auto-organização promovida pelos padrões formados por transição de molhabilidade. Também, as partículas não parecem estar atuando como agentes nucleantes para a formação dos buracos, uma vez que não há correlação entre suas posições e a localização dos mesmos.

Sobre a mica, as partículas podem ser organizadas formando redes poligonais, arranjos paralelos de trilhas, estruturas alongadas, fios de partículas, além de gotas e estruturas típicas de sistemas fora do equilíbrio. Sob condições de secagem bem controlada, esses padrões reprodutíveis estendem-se por várias centenas de microns

sobre o substrato e representam uma alternativa promissora para a fabricação de estruturas micro e nanométricas.

Ao contrário do que acontece quando amostras aquosas são depositadas sobre mica, que é um substrato bastante hidrofílico, dispersões com base aquosa depositadas sobre silício e grafite, cuja hidrofobicidade é menor, não se espalham bem. À medida que o solvente evapora, a dispersão vai diminuindo de volume e se concentrando em polímero, surfactante e partículas, mas continua relativamente espessa durante todo o processo de secagem. Os componentes do sistema começam então a adsorver sobre o substrato e a depositar-se, sem serem arrastados pelo líquido, formando morfologias muito irregulares constituídas por aglomerados contendo polímero, partículas e surfactante.

Anexo 1

Tratamento dos dados de refletância de nêutrons

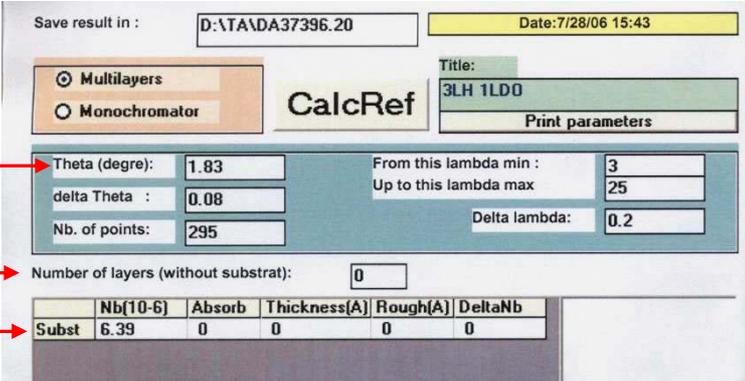
Em uma análise de refletância de nêutrons envolvendo uma interface líquida, é importante medir a refletividade da interface contendo apenas o solvente puro antes de começar a medir as curvas de refletividade para as amostras propriamente ditas. Obtida a curva para o solvente, em seguida é feito o cálculo de uma curva teórica usando-se um programa como o mostrado na Figura A1. Esse programa calcula curvas de refletância a partir de valores inseridos de Nb, de ângulo de incidência e do número de camadas cuja adsorção é esperada em uma determinada interface. Além disso, determina-se o intervalo de comprimentos de onda (λ) dentro do qual a curva será calculada (no caso, entre 3 e 25 nm). No caso do solvente, o Nb é conhecido e o número de camadas adsorvidas inserido no programa é zero.

A curva calculada para o solvente é comparada à curva experimental e elas devem coincidir. Para o solvente puro, normalmente não se deve observar nenhum sinal de adsorção na interface. Então, obter a curva do solvente permite detectar problemas técnicos ou algum tipo de contaminação na superfície, o que se constata, por exemplo, se a curva calculada com zero camadas não se ajusta bem aos dados experimentais.

Além disso, como o Nb do solvente é perfeitamente conhecido (o que nem sempre acontece para as amostras) especialmente no caso de amostras que são misturas de vários componentes, a curva do solvente permite obter com precisão o valor do ângulo de incidência do feixe de nêutrons.

Isso é feito da seguinte forma: o valor do Nb do solvente é inserido no programa, no caso do D₂O, Nb=6,39 10⁻⁶ Å⁻². O número de camadas que se espera adsorverem na superfície, também é inserido, (no caso de um solvente puro, esse valor é zero). Em

seguida, valores de ângulo de incidência em torno do valor calculado pela geometria do sistema (considerando-se a altura do detector e a distância detector-amostra) são inseridos. Para esta série de amostras, o valor de ângulo calculado era de 1,86, valores próximos foram inseridos e as respectivas curvas calculadas, sendo que a curva que melhor se ajustou foi a com ângulo de incidência de 1,83. Esse novo valor é então adotado como sendo o real ângulo de incidência e ele é utilizado para todas as amostras, permitindo calcular com precisão, para cada uma delas, o valor de Nb.



Save result in : D:\TA\DA37396.20 Date:7/28/06 15:43

Multilayers Monochromator

CalcRef Title: 3LH 1LDO Print parameters

Theta (degree): 1.83 From this lambda min : 3
delta Theta : 0.08 Up to this lambda max : 25
Nb. of points: 295 Delta lambda: 0.2

Number of layers (without substrat): 0

	Nb(10-6)	Absorb	Thickness(A)	Rough(A)	DeltaNb
Subst	6.39	0	0	0	0

Figura A1.1 Perfil da página do programa utilizado para o cálculo de curvas de refletância a partir dos valores inseridos de ângulo de incidência, Nb e número de camadas adsorvidas.

No caso de curvas experimentais obtidas para as amostras, duas medidas devem ser tomadas. A primeira delas é comparar à curva experimental à curva de Fresnel, que representa a curva de refletividade de uma superfície ideal, com características semelhantes às da amostra, mas em que não haja nenhuma camada adsorvida na interface. A curva de Fresnel funciona como uma referência. Ela é calculada com o mesmo programa mostrado acima para cálculos da curva para o solvente puro. No caso da curva de Fresnel, insere-se o valor do ângulo (obtido com a curva do solvente), o número de camadas adsorvidas (zero) e ajusta-se o Nb da curva por comparação com a curva experimental até que elas coincidam na região do λ crítico (onde a curva sai da região do platô, em que $R=1$, e começa a decair).

A curva experimental é então comparada à curva de Fresnel calculada. Se houver uma boa coincidência entre elas, é porque não há camadas adsorvidas na interface. Se, ao

contrário, algum desvio for observado, é possível que haja camadas adsorvidas nesta interface.

Neste último caso, é preciso então ajustar uma curva teórica a esta curva experimental segundo um modelo capaz de fornecer o perfil das camadas adsorvidas. Isso pode ser feito, por exemplo, com o programa cuja página inicial é mostrado na Figura A1.2. Esse programa considera um conjunto de parâmetros que foram inseridos e ajusta uma curva teórica aos dados experimentais considerando esses parâmetros.

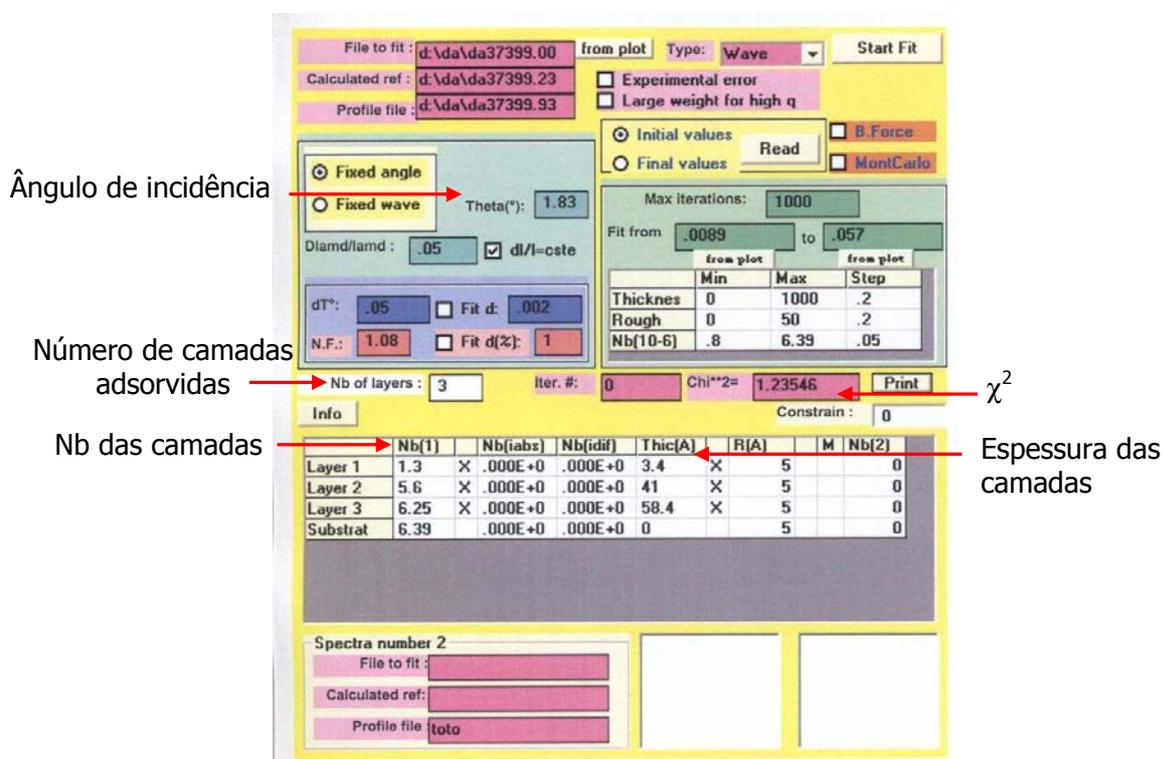


Figura A1.2 Perfil da página do programa utilizado para o ajuste de curvas de refletância a partir de uma curva experimental e dos valores inseridos de ângulo de incidência, Nb e número de camadas adsorvidas.

Cabe ao operador, inserir o valor do ângulo de incidência do feixe de nêutrons (theta) e os valores iniciais aproximados de quantas camadas espera-se que estejam adsorvendo nesta interface, o Nb de cada camada (o que é feito considerando o Nb dos componentes da amostra) e a espessura de cada camada, além de fornecer a curva experimental à qual as novas curvas teóricas calculadas devem ser comparadas. Esse

programa não calcula apenas uma curva como o anterior, mas considera todos os parâmetros que foram inseridos e a curva experimental e ajusta uma curva teórica considerando todos esses parâmetros. O grau de coincidência entre a curva calculada e a experimental é dado pelo valor de χ^2 .

De todas as curvas teóricas ajustadas, cada uma para um conjunto de valores iniciais inseridos, escolhe-se a curva que melhor se ajusta, ou seja, a que apresenta menor desvio em relação à curva de refletividade experimental, o que é avaliado pelo valor de χ^2 , que é menor para curvas que apresentam menor desvio. Os parâmetros escolhidos para o ajuste da curva (número de camadas adsorvidas, N_b e espessura de camadas) são então considerados os parâmetros do modelo que representa o perfil de adsorção deste sistema.

Anexo 2

Medidas de ângulo de contato

Foram medidos valores de ângulo de contato de gotas de água ou de dispersões aquosas depositadas sobre os substratos de silício, de grafite e de mica recém-clivada. Gotas com 8 μl de líquido foram depositadas gentilmente sobre o substrato com uma micro-pipeta e seu comportamento foi observado até a completa secagem da gota com o auxílio de uma lente de aumento acoplada a uma câmera CCD (IRIS Sony). A temperatura da sala foi mantida constante em 20 °C.

Logo após a deposição da gota, o ângulo de contato se estabiliza e permanece constante por cerca de 20 minutos, quando começa a diminuir por efeito da grande redução no volume da gota. Cerca de 20 imagens para cada amostra foram retiradas do filme, sendo que, pelo menos 10, neste intervalo de tempo de cerca de 20 minutos em que o valor do ângulo é constante. As imagens foram analisadas e os ângulos medidos com o auxílio do programa Image Pro Plus.

Exemplos mostrando imagens de gotas sobre os substratos de silício, grafite e mica encontram-se nas Figuras A2.1 a A2.3 abaixo. A gota depositada sobre silício (Figura A2.1) é facilmente visualizada e forma com a superfície um ângulo de cerca de 45°, conforme destacado pelo ângulo marcado em amarelo (para valores exatos, consultar Tabela A2.1).

O substrato de grafite, embora seja bastante liso na sua parte superior (onde a gota é depositada), possui as laterais bastante irregulares, que aparecem fora de foco na imagem da Figura A2.2). Isso, porém, não interfere nos valores de ângulo medido. As gotas depositadas sobre grafite possuem valores de ângulo de aproximadamente 55°. No caso da gota depositada sobre mica, o espalhamento do líquido é tão efetivo que não é possível medir os valores de ângulo, sendo que estes são considerados como sendo iguais

a zero. Na Figura A2.3, há uma imagem da gota de água sendo depositada sobre a mica com a pipeta e uma imagem do substrato logo em seguida.

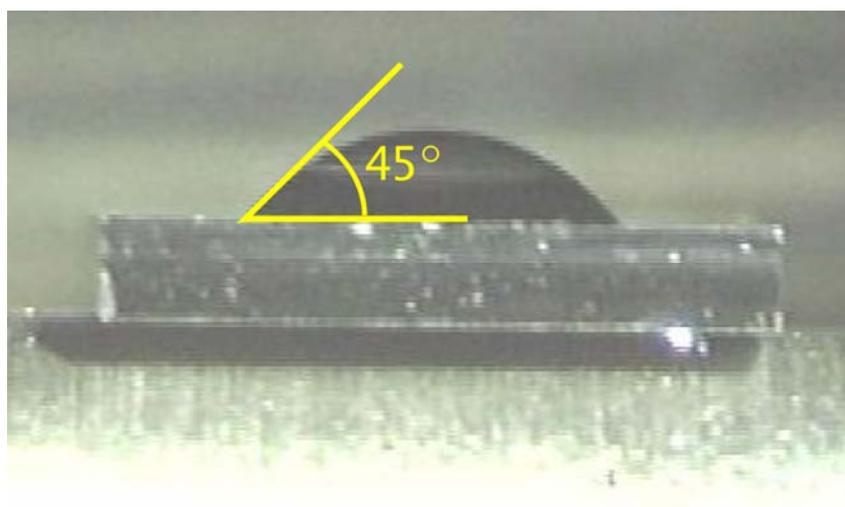


Figura A2.1. Imagem de uma gota de água depositada sobre um substrato de silício, ângulo de contato de aproximadamente 45° .

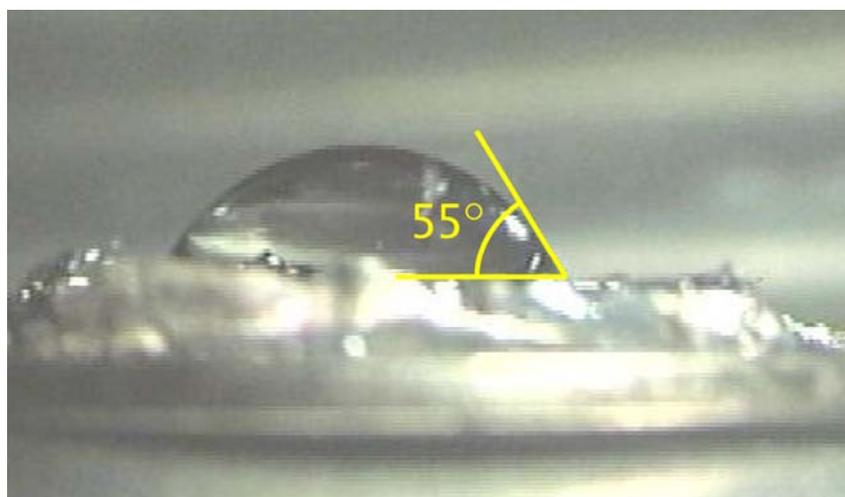


Figura A2.2. Imagem de uma gota de água depositada sobre um substrato de grafite recém-clivada, ângulo de contato de aproximadamente 55° .

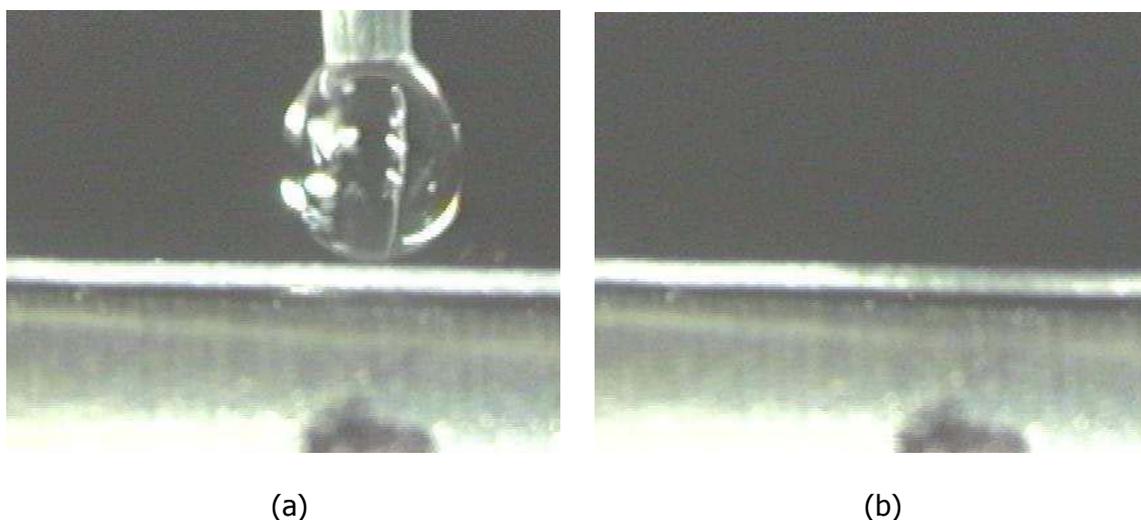


Figura A2.3. (a) Imagem de uma gota de água sendo depositada sobre mica recém clivada; (b) instante de tempo logo após a deposição da gota. Não é possível distinguir os contornos da gota, pois ela se espalha completamente sobre o substrato.

Os valores médios de ângulo de contato para cada amostra foram calculados e se encontram na Tabela A2.1 abaixo. Na coluna da esquerda, estão os sistemas em que os ângulos foram medidos (indicados na forma substrato/amostra). A dispersão utilizada é uma dispersão de partículas de sílica Stöber ($d_p=30$ nm) em PNIPAM e SDS com alta densidade de carga ($C_s/C_p=2,0$).

Tabela A2.1. Valores de ângulo de contato para gotas ($8 \mu\text{l}$) de água e de dispersões aquosas sobre silício, mica e grafite recém-clivadas.

Substrato/amostra	Ângulo de contato/ °
Mica/H ₂ O	~ 0
Mica/dispersão $C_s/C_p=2,0$	~ 0
Silício/H ₂ O	$45,5 \pm 1,9$
Silício/dispersão $C_s/C_p=2,0$	$45,8 \pm 3,0$
Grafite/H ₂ O	$54,6 \pm 2,5$
Grafite/dispersão $C_s/C_p=2,0$	$55,5 \pm 3,1$

Referências Bibliográficas

- 1 Hermanson, K. D.; Lumsdon, S. O.; Williams, J. P.; Kaler, E. W.; Velev, O. D. *Science* 294, 1082-1086, **2001**.
- 2 Prabhakaran, K.; Gotzinger, S.; Shafi, K. V. P. M.; Mazzei, A.; Schietinger, S.; Benson, O. *Nanotechnology* 17, 3802-3805, **2006**.
- 3 An, L.; Li, W.; Nie, Y.; Xie, B.; Li, Z.; Zhang, J.; Yang, B. *Journal of Colloid and Interface Science* 288, 503-507, **2005**.
- 4 Doyle, P. S.; Bibette, J.; Bancaud, A.; Viovy, J. L. *Science* 295, 2237-2237, **2002**.
- 5 Huwiler, C.; Halter, M.; Rezman, K.; Falconnet, D.; Textor, M.; Voros, J. *Nanotechnology* 16, 3045-3052, **2005**.
- 6 Xu, X.; Friedman, G.; Humfeld, K. D.; Majetich, S. A.; Asher, S. A. *Advanced Materials* 13, 1681-1684, **2001**.
- 7 Wakabayashi, A.; Sasakawa, Y.; Dobashi, T.; Yakamoto, T. *Langmuir* 22, 9260-9263, **2006**.
- 8 Seela, F.; Budow, S. *Helvetica Chimica Acta* 89, 1978-1985, **2006**.
- 9 Arachchige, I. U.; Brock, S. L. *Journal of the American Chemical Society* 128, 7964-7971, **2006**.
- 10 Haken, H. **Information and self organization: a macroscopic approach to complex systems**. 1^a ed. rev., Springer-Verlag: Berlin, 222 p., 2000.
- 11 Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. *Science* 295, 2418-2421, **2002**.
- 12 Loudet, J.; Barois, P.; Poulin, P. *Nature* 407, 611-613, **2000**.
- 13 Van Blaaderen, A.; Ruel, R.; Wiltzius, P. *Nature* 385, 321-324, **1997**.
- 14 Disponível em <http://www.uni-magdeburg.de/abp/picturegallery.htm>. Consulta em 15 de janeiro de 2007.
- 15 Shimoyama, N.; Sugawara, K.; Mizuguchi, T.; Hayakawa, Y.; Sano, M. *Physical Review Letters* 76, 3870-3873, **1996**.
- 16 Ben-Jacob, E. *Contemporary Physics* 38, 205-241, **1997**.
- 17 Ismagilov, R. F.; Rosmarin, D.; Gracias, D. H.; Stroock, A. D.; Whitesides, G. M. *Applied Physics Letters* 79, 439-441, **2001**.
- 18 Fullam, S.; Cottell, D.; Rensmo, H.; Fitzmaurice, D. *Advanced Materials* 12, 1430-1432, **2000**.
- 19 Zehner, R. W.; Lopes, W. A.; Morkved, T. L.; Jaeger, H.; Sita, L. R. *Langmuir* 14, 241-244, **1998**.
- 20 Braun, E.; Eichen, Y.; Sivan, U.; Ben-Yoseph, G. *Nature* 391, 775-778, **1998**.

-
- 21 Scheibel, T.; Parthasarathy, R.; Sawicki, G.; Lin, X.; Jaeger, H.; Lindquist, S. L. *PNAS* 100, 4527-4532, **2003**.
- 22 Lee, L. T.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Langmuir* 20, 4430-4435, **2004**.
- 23 Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. *Langmuir* 8, 3183-3190, **1992**.
- 24 Lee, L. T.; Silva, M. C. V.; Galembeck, F. *Langmuir* 19, 6717-6722, **2003**.
- 25 Kumar, A.; Whitesides, G. M. *Applied Physics Letters* 63, 2002-2004, **1993**.
- 26 Aizenberg, J.; Braun, P. V.; Wiltzius, P. *Physical Review Letters* 84, 2997-2999, **2000**.
- 27 Tzeng, S. D.; Lin, K. J.; Hu, J. C.; Chen, L. J.; Gwo, S. *Advanced Materials* 18, 1147-1151, **2006**.
- 28 Hamley, I. W. *Nanotechnology* 14, 39-54, **2003**.
- 29 Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J. *Advanced Materials* 15, 1599-1602, **2003**.
- 30 Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* 44, 6725-6760, **2003**.
- 31 Zehner, R. W.; Sita, L. R. *Langmuir* 15, 6139-6141, **1999**.
- 32 Hwang, Y. K.; Lee, J. M.; Sathaye, S. D.; Cho, G.; Hwang, J. S.; Chang, J. S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 1850-1853, **2006**.
- 33 Shi, Z. T.; Pan, D. Y.; Zhao, S. F.; Wan, J. G.; Wang, G. H. *Modern Physics Letters B* 20, 1261-1266, **2006**.
- 34 Jiang, K.; Eitan, A.; Schadler, L. S.; Ajayan, P. M.; Siegel, R. W.; Grobert, N.; Mayne, M.; Reyes-Reyes, M.; Terrones, H.; Terrones, M. *Nano Letters* 3, 275-277, **2003**.
- 35 Yu, S. H.; Chen, S. F. *Current Nanoscience* 2, 81-92, **2006**.
- 36 Burghard, M.; Philipp, G.; Roth, S.; Von Klitzing, K. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 67, 591-593, **1998**.
- 37 Nakao, H.; Shiigi, H.; Yamamoto, Y.; Tokonami, S.; Nagaoka, T.; Sugiyama, S.; Ohtani, T. *Nano Letters* 3, 1391-1394, **2003**.
- 38 Kim, H. J.; Roh, Y.; Hong, B. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 24, 1327-1331, **2006**.
- 39 Behrens, S.; Habicht, W.; Wagner, K.; Unger, E. *Advanced Materials* 18, 284-289, **2006**.
- 40 Schnur, J. M.; Price, R.; Shoen, P.; Yager, P.; Calvert, J. M.; Georger, J.; Singh, A. *Thin Solid Films* 152, 181-206, **1987**.
- 41 He, Y.; Yuan, J.; Su, F.; Xing, X.; Shi, G. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 17813-17818, **2006**.

-
- 42 Dujardin, E; Peet, C.; Stubbs, G.; Culver, J. N.; Mann, S. *Nano Letters* 3, 413-417, **2003**.
- 43 Reuter, T.; Vidoni, O.; Torma, V.; Schmid, G.; Nan, L.; Gleiche, M., Chi, L.; Fuchs, H. *Nano Letters* 2, 709-711, **2002**.
- 44 Chung, S. -H; Markovich, G.; Heath, J. R. *The Journal of Physical Chemistry B* 102, 6685-6687, **1998**.
- 45 Yeh, S. R.; Seul, M.; Shraiman, B. I. *Nature* 386, 57-59, **1997**.
- 46 Gu, N.; Liao, J. H.; Huang, L.; Guo, Z. R.; Yu, W.; Xu, L. N.; Wang, J. *Chinese Chemical Letters* 17, 845-847, **2006**.
- 47 Ford, W. E.; Harnack, O.; Yasuda, A.; Wessels, J. M. *Advanced Materials* 13, 1793-1797, **2001**.
- 48 Reiter, G. *Physical Review Letters* 68, 75-78, **1992**.
- 49 Xie, R.; Karim, A.; Douglas, J. F.; Han, C. C.; Weiss, R. A. *Physical Review Letters* 81, 1251-1254, **1998**.
- 50 Seemann, R.; Herminghaus, S.; Jacobs, K. *Physical Review Letters* 86, 5534-5537, **2001**.
- 51 Sharma, A.; Reiter, G. *Journal of Colloid and Interface Science* 178, 383-399, **1996**.
- 52 Ruckenstein, E.; Jain, R. K. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* 70, 132-147, **1974**.
- 53 Sharma, A.; Jameel, A. T. *Journal of Colloid and Interface Science* 161, 190-208, **1993**.
- 54 Sharma, A.; Khanna, R. *Physical Review Letters* 81, 3463-3466, **1998**.
- 55 Seemann, R.; Herminghaus, S.; Neto, C.; Schlagowski, S.; Podzimek, D.; Konrad, R.; Mantz, H.; Jacobs, K. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, S267-S290, **2005**.
- 56 Becker, T.; Mugele, F. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, S319-S332, **2005**.
- 57 Meyer, E.; Braun, H. G. *Macromolecular Materials Engineering* 276, 44-50, **2000**.
- 58 Carvalho, A. J. F.; Pereira-da-Silva, M. A.; Faria, R. M. *The European Physical Journal E* 20, 309-315, **2006**.
- 59 Zhang, Z.; Wang, Z.; Xing, R.; Han, Y. *Surface Science* 539, 129-136, **2003**.
- 60 Luo, C.; Xing, R.; Han, Y. *Surface Science* 552, 139-148, **2004**.
- 61 Luo, C.; Xing, R.; Zhang, Z.; Fu, J. Han, Y. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 158-163, **2004**.
- 62 Lu, N.; Chen, X.; Molenda, D.; Naber, A.; Fuchs, H.; Talapin, D. V.; Weller, H.; Müller, J.; Lupton, J. M.; Feldmann, J.; Rogach, A. L.; Chi, L. *Nano Letters* 4, 885-888, **2004**.
- 63 Young, T. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 65-87, **1805**.

-
- 64 Wu, S. **Polymer Interface and Adhesion**. 1^a ed., Marcel Dekker Inc.: New York, 630 p., 1982.
- 65 Adam, N. K. **The Physics and Chemistry of Surfaces**. 3^a ed., Dover Publications Inc.: New York, 436 p., 1968.
- 66 Israelachvili, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**, 3^a ed., Academic Press Inc.: Londres, 296 p., 1989.
- 67 Sharma, A. *Langmuir* 9, 861-869, **1993**.
- 68 Vrij, A. *Discussions of the Faraday Society* 42, 23-33, **1966**.
- 69 Brochard-Wyart, F.; di Meglio, J. M.; Quéré, D.; de Gennes, P. *Langmuir* 7, 3216-3218, **1991**.
- 70 Oron, A. *Physical Review Letters* 85, 2108-2111, **2000**.
- 71 Kargupta K.; Konnur, R.; Sharma, A. *Langmuir* 17, 1294-1305, **2001**.
- 72 Karapanagiotis, I.; Gerberich, W. W. *Surface Science* 594, 192-202, **2005**.
- 73 Sehgal, A.; Ferreira, V.; Douglas, J. F.; Amis, E. J.; Karim, A. *Langmuir* 18, 7041-7048, **2002**.
- 74 Karthaus, O.; Grasjö, L.; Maruyama, N.; Shimomura, M. *Chaos* 9, 308-314, **1999**.
- 75 Reiter, G.; Khanna, R.; Sharma, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15, S331-S336, **2003**.
- 76 Yoon, B. K.; Huh, J.; Kim, H. C.; Hong, J. M.; Park, C. *Macromolecules* 39, 901-903, **2006**.
- 77 Zhang, F.; Baralia, G.; Boborodea, A.; Bailey, C.; Nysten, B.; Jonas, A. M. *Langmuir* 21, 7427-7432, **2005**.
- 78 Kargupta, K.; Konnur, R.; Sharma, A. *Langmuir* 16, 10243-10253, **2000**.
- 79 Schild, H. G.; Tirrel, D. A. *Langmuir* 7, 665-671, **1991**.
- 80 Graziano, G. *International Journal of Biological Macromolecules* 27, 89-97, **2000**.
- 81 Ricka, J.; Meewes, M.; Nyffenegger, R.; Binkert, T. *Physical Review Letters* 65, 657-660, **1990**.
- 82 Jean, B.; Lee, L. T. *Colloid and Polymer Science* 280, 689-694, **2002**.
- 83 Chen, G. H.; Hoffman, A. S. *Nature* 373, 49-52, **1995**.
- 84 Schild, H. G. *Progress in Polymer Science* 17, 163-249, **1992**.
- 85 Cooke, D. J.; Blondel, J. A. K.; Lu, J.; Thomas, R. K.; Wang, Y.; Han, B.; Yan, H.; Penfold, J. *Langmuir* 14, 1990-1995, **1998**.
- 86 Creeth, A.; Staples, E.; Thompson, L.; Tucker, I.; Penfold, J. *Journal of Chemical Society: Faraday Transactions* 92, 589-594, **1996**.

-
- 87 Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Li, P. X.; Penfold, J. *Langmuir* 19, 3712-3719, **2003**.
- 88 Jean, B. **Un polymère thermosensible à l'interface eau-air: interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces**. 204 p., Tese (doutorado) - Université de Paris VI, Paris, 2000.
- 89 Lee, L.T.; Cabane, B. *Macromolecules* 30, 6559-6566, **1997**.
- 90 Wu, X. Y.; Pelton, R. H.; Tam, K. C.; Woods, D. R.; Hamielec, A. E. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 31, 957-962, **1993**.
- 91 Tam, K. C.; Wu, X. Y.; Pelton, R. H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 31, 963-969, **1993**.
- 92 Jean, B.; Lee, L. T. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 5162-5167, **2005**.
- 93 Lange, H. *Kolloid Zeitschrift and Zeitschrift fur Polymere* 243, 101-109, **1971**.
- 94 Cabane, B. *Journal of Physical Chemistry* 81, 1639-1645, **1977**.
- 95 Jean, B.; Lee, L. T.; Cabane, B. *Langmuir* 15, 7585-7590, **1999**.
- 96 Lee L. T.; Jean, B.; Menelle, A. *Langmuir* 15, 3267-3272, **1999**.
- 97 Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62-69, **1968**.
- 98 Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. *Journal of Colloid and Interface Science* 118, 290-293, **1987**.
- 99 Kirkland, J. J. *Journal of Chromatography* 185, 273-288, **1979**.
- 100 Van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* 81, 354-368, **1981**.
- 101 Avnir, D.; Kaufman, V. R. *Journal of Non-Crystalline Solids* 92, 180-182, **1987**.
- 102 Costa, C. A. R. **Caracterização microquímica de sílicas de Stöber e de seus produtos de adsorção**. 191 p., Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 103 Buckley, A. M.; Greenblatt, M. *Journal of Chemical Education* 71, 599-602, **1994**.
- 104 Disponível em http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/. Consulta em novembro de 2006.
- 105 Binnig, G., Rohrer, H. *Helvetica Physica Acta* 55, 726-735, **1982**.
- 106 Howland, R.; Benatar, L. **A practical guide to scanning probe microscopy**, 1^a ed., 79 p., 2000. Disponível em <http://mechmat.caltech.edu/~kaushik/park/contents.htm>. Consulta em dezembro de 2006.
- 107 Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Physical Review Letters* 56, 930-933, **1986**.

-
- 108 **Microscopia de varredura por sonda.** Material de aula do curso de microscopia e morfogênese. Disponível em <http://www.fgg.igmm.unicamp.br/>. Consulta em dezembro de 2006.
- 109 Disponível em http://www.jpik.com/tutorial/afm_modes.htm. Consulta em novembro de 2006.
- 110 Gigler, A. M. **Dynamic investigation of polymeric materials: reproducible data acquisition and profound mechanical analysis.** 159 p., Tese (doutorado) - Universidade de Ulm, Ulm, 2006.
- 111 Digital Pulsed Forced mode. Manual do usuário. WITec - Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Alemanha, 75 p., **2005.**
- 112 Marti, O.; Stifter, T.; Waschipky, H.; Quintus, M.; Hild, S. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 154, 65-73, **1999.**
- 113 Krottil, H. U.; Stifter, T.; Waschipky, H.; Weiskaupt, K.; Hild, S.; Marti, O. *Surface and Interface Analysis* 27, 336-340, **1999.**
- 114 Zhu, M.; Akari, S.; Möhwald, H. *Nano Letters* 1, 569-573, **2001.**
- 115 Spizig, P. M. **Dynamische Rasterkraftmikroskopie.** Tese (doutorado) - Universidade de Ulm, Ulm, 2003.
- 116 Hinz, M.; Kleiner, A.; Hild, S.; Marti, O.; Dürig, U.; Gotsmann, B.; Drechsler, U.; Albrecht, T. R.; Vettiger, P. *European Polymer Journal* 40, 957-964, **2004.**
- 117 Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. *Microscopy and Microanalysis* 11, sup. 3, 134-137, **2005.**
- 118 Lawes, G. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.** James, A. M. (Ed.), 1ª ed., John Wiley & Sons: Londres, 102 p., 1987.
- 119 Thornton, P. R. **Scanning electron microscopy.** 1ª ed., Chapman & Hall: Londres, 368 p., 1968.
- 120 Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig Jr., A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.** 2ª ed., Plenum Press: New York, 820 p., 1992.
- 121 Goldstein, J. I.; Yakowitz, H.; Newbury, D. E.; Lifshin, E.; Colby, J. W.; Coleman, J. R.; **Practical scanning electron microscopy.** Goldstein J. I.; Yakowitz, H. (Eds), 2ª ed., Plenum Press: New York, 582 p., 1975.
- 122 Wischmitzer, S. **Introduction to electron microscopy.** 2ª ed., Pergamon Press Inc.: New York, 292 p., 1970.
- 123 Maliska A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura,** apostila de curso. Disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf. Consulta em novembro de 2006.

-
- 124 Williams, D. B.; Carter, B. C. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Basics I.** 1ª ed., Plenum Press: New York, 173p., **1996**.
- 125 Mannheimer, W. A. **Microscopia dos materiais – uma introdução.** 1ª ed., Editora E-papers: Rio de Janeiro, 221 p., 2002.
- 126 Buseck, P. R.; Cowley, J. M.; Eyring, L. (Eds). **High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques.** 1ª ed., Oxford University Press: New York, 645 p., 1988.
- 127 Egerton, R. F. **Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope.** 1ª ed., Plenum Press: New York, 410 p., 1989.
- 128 Castaing, R.; Hennenquin, J. F.; Henry, L.; Slodzian, G. **The magnetic prism as an optical system.** In *Focusing of charged particles*. Septier, A. (Ed); Academic Press: New York, 265-293, 1967.
- 129 Leite, C. A. P. **O microscópio eletrônico de transmissão com filtro de energia.** Material de aula do curso de Microscopia e Morfogênese.
- 130 Jeanguillaume, C.; Colliex, C. *Ultramicroscopy* 28, 252-257, **1989**.
- 131 Farnoux, B. Symposium on Neutron Scattering for Materials Science, Nov 27-Dec 2, Boston, **1989**.
- 132 Lu, J. R.; Thomas, R. K. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 94, 995-1018, **1998**.
- 133 Lee, L. T. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4, 205-213, **1999**.
- 134 Fairbanks, M. C.; North, A. N.; Newport, R. J. (Eds). **Neutrons and x-ray scattering: complementary techniques.** Institute of Physics Conference Series n. 101, Adam Hilger: Bristol, 1990.
- 135 Penfold, J.; Richardson, R. M., Zorbakhsh, A. *et al. Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions* 93, 3899-3917, **1997**.
- 136 Lichtenberger, O.; Neumann, D. *Journal of Microscopy* 183, 45-52, **1996**.
- 137 Gan, D. J.; Cao, W. J.; Puat, N. E. *High Performance Polymers* 13, 259-267, **2001**.
- 138 Rezende C. A.; LEE, L. T.; GALEMBECK, F. *Langmuir* 23, 2824-2828, **2007**.
- 139 Teixeira Neto, E. **Topoquímica de filmes de partículas de látex de poli (estireno-co-acrilamida).** 113 p., Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2003**.
- 140 Harrison, A. **Fractals in chemistry.** 1ª ed., Oxford University Press: Oxford, 88p., 1995.
- 141 Ouyang, Q.; Li, R.; Li, G.; Swinney, H. L. *Journal of Chemical Physics* 102, 2551-2555, **1995**.
- 142 Ouyang, Q.; Swinney, H. L. *Nature* 352, 610-612, **1991**.

143 Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 4747-4755, **2003**.

144 Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Lee, L.T, Galembeck, F. *Progress in Colloid and Polymer Science* 128, 74-80, **2004**.