



UNICAMP

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

Dissertação de Mestrado:

**PADRÕES ELETROSTÁTICOS EM UMA SUPERFÍCIE DE SÍLICA:
UM MODELO PARA O ACÚMULO DE CARGAS ELÉTRICAS EM
ISOLANTES**

Rubia Figueredo Gouveia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, 2005

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

G745p Gouveia, Rubia Figueredo.
Padrões eletrostáticos em uma superfície de sílica: um modelo para o acúmulo de cargas elétricas em isolantes / Rubia Figueredo Gouveia. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Fernando Galembeck.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. SEPM. 2. Sílica. 3. Eletrostática. 4. Umidade relativa. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Electrostatic patterning of a silica surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid

Palavras-chave em inglês: SEPM, Silica, Electrostatic, Relative humidity

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Fernando Galembeck (Orientador); Oswaldo Luiz Alves, David Mendes Soares

Data de defesa: 26/07/2005

Eu dedico esta dissertação
a minha amada mãe Dalci
pelo grande
amor, amizade,
exemplo e incentivo
e ao meu pai Elizeu *in memoriam*

Agradecimentos

A Deus por ter tornado tudo isso possível.

Ao Professor Fernando Galembeck pelo grande exemplo e dedicação na minha formação e pela orientação no decorrer do mestrado.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus familiares, especialmente: minha mãe Dalci Martins Figueredo Gouveia, Natal Orlando Garcia, Ricardo Roberto Botter e Dilma Figueredo Botter, pelo grande amor, exemplo e incentivo na minha formação.

Ao Carlos Alberto Rodrigues Costa e Maria do Carmo Silva pelos treinamentos de microscopia de varredura por sonda e ainda mais, pela amizade.

Aos amigos do grupo: Ana, Alex, Camila, Carlos Costa, Carlos Leite, Fábio, Fernanda, Gedeon, Guilherme, Heloísa, Jae, João, José Rubens, Juliane, Leonardo, Lucas, Márcia, Maria, Mauro, Richielli, Rodrigo e Yara.

A todos os meus amigos, especialmente as amigas de república: Aline, Cris e Gi.

Ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp, pela preparação das amostras.

Ao Renato Galembeck pelo programa escrito em linguagem C++.

Aos funcionários da Unicamp: Bel, Elias, Emílio, Iveraldo e Rodrigo.

Curriculum Vitae

Rubia Figueredo Gouveia

Rua Mário Aluizi, 1941

CEP: 87600-000. Nova Esperança – PR

e-mail: rubia_gouveia@yahoo.com.br

Telefone: (044) 3252-0324

Formação Acadêmica

- Graduação em Química, na modalidade Bacharelado em Química, na Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá – PR. Período: março de 1999 a dezembro de 2002.

Experiência de Pesquisa

- Iniciação Científica, na área de Físico-Química, título do projeto: “Miscibilidade de blendas poliméricas com alto teor de cristalinidade”, período: 01 de setembro de 2001 a 30 de setembro de 2002. PIC/CNPq-UEM. Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz.
- Iniciação Científica, na área de Físico-Química, título do projeto: “Modificadores de superfícies de sílicas funcionalizadas com grupos amino: um estudo com a 1,2-etilenodiamina”, período: 01 de agosto de 2000 a 31 de julho de 2001. PIBIC/CNPq-UEM. Orientadora: Profa. Dra. Florângela Maionchi.

Experiência de Ensino

- Auxiliar Didático, Físico-Química Experimental (QF-952). Instituição: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Instituto de Química, período: 19 de agosto de 2004 a 08 de janeiro de 2005.

Experiência Profissional

- Estágio no Laboratório de Físico-Química da Empresa LÍDER - Alimentos. Laticínios Nova Esperança do Paraná LTDA, período: janeiro a março de 2002. Carga horária: 200 horas.

Publicações

- Costa, C. A. R.; **Gouveia, R. F.**; Rezende, C. A.; Galembeck, F. A new and simple procedure for electric potential mapping by phase contrast in AFM. *Microscopy and Microanalysis*. (Aceito para publicação no dia 22/06/05).
- **Gouveia, R. F.**; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. Electrostatic patterning of a silica surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 4631.
- Galembeck, F.; Ramos, A. F.; **Gouveia, R. F.** Eletricidade estática: onde ficam as cargas? *Ciência Hoje* CH-208, 35 (2004) 32.

- **Gouveia, R. F.;** Costa, C. A. R.; Galembeck, F. Relative humidity effect on electrostatic patterning of a silica thin film: a sep m study. *Brazilian Journal of Morphological Sciences* (2005) 329.

Trabalhos Apresentados em Congressos

- Galembeck, F.; **Gouveia, R. F.;** Costa, C. A. R.; Silva, M. C. V. M. Electrostatic patterning of silica surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid. Third Latin American Symposium of Scanning Probe Microscopy. Ouro Preto, 2005. Divulgado em CD-Room.
- Costa, C. A. R.; **Gouveia, R. F.;** Rezende, C. A.; Galembeck, F. A new and simple procedure for electric potential mapping by phase contrast in AFM. Third Latin American Symposium of Scanning Probe Microscopy. Ouro Preto, 2005. Divulgado em CD-Room.
- Costa, C. A. R.; **Gouveia, R. F.;** Galembeck, F. AFM in situ observation of latex particle and film swelling in different humidity conditions. Third Latin American Symposium of Scanning Probe Microscopy. Ouro Preto, 2005. Divulgado em CD-Room.
- Galembeck, F.; Costa, C. A. R.; **Gouveia, R. F.;** Ramos, A. F.; Leite, C. A. P.; Silva, M. C. V. M. Polymer electrostatics: location and speciation of charge carriers. X International Macromolecular Colloquium. Gramado, 2005. Divulgado em CD-Room.
- **Gouveia, R. F.;** Costa, C. A. R.; Galembeck, F. Polarization of a silica surface by electric field: a study by scanning electric potential microscopy. III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (III SBPMat). Foz do Iguaçu, 2004. Divulgado no Livro de Resumos pg 140.
- **Gouveia, R. F.;** Galembeck, F. Simulações de potenciais eletrostáticos a partir de uma distribuição de cargas estáticas. 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Salvador, 2004. Divulgado no Livro de Resumos pg QF-078.
- Galembeck, F.; **Gouveia, R. F.;** Ramos, A. F. Eletrostática de polímeros: dos nanodomínios aos eletretos. Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Campinas, 2004. Divulgado no Livro de Resumos pg 51.
- **Gouveia, R. F.;** Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Blends of poly (ethylene oxide) and starch: miscibility and spherulites growth rate investigated through thermal analysis and optical polarized microscopy. Fourth International Simposium of Natural Polymers and Composites. São Pedro, 2002. Divulgado no Livro de Resumos pg 274-279.
- **Gouveia, R. F.;** Figueiredo, I. M.; Sernaglia, R. L.; Costa, W. F.; Maionchi, F. Preparação e estudo potenciométrico de um modificador de superfícies de sílicas funcionalizadas. 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Poços de Caldas, 2001. Divulgado no Livro de Resumos FQ-020.

RESUMO

PADRÕES ELETROSTÁTICOS EM UMA SUPERFÍCIE DE SÍLICA: UM MODELO PARA O ACÚMULO DE CARGAS ELÉTRICAS EM ISOLANTES

Atualmente muitas tecnologias importantes são baseadas nos princípios eletrostáticos, como por exemplo, a pintura eletrostática, a reciclagem de termoplásticos e a eletrofotografia. No entanto, mesmo considerando todo o desenvolvimento da eletrostática, ainda existem muitas questões importantes não respondidas, quando se considera a eletrização de materiais isolantes. Na maioria dos casos não se conhece quais são as espécies portadoras de cargas, nem como elas podem ser detectadas e identificadas. Trabalhos anteriores deste laboratório mostraram que os portadores de cargas em látexes são íons simples (K^+ , RSO_4^- , etc). Neste trabalho foram estudados os padrões eletrostáticos criados em uma superfície de sílica, recoberta por um conjunto de eletrodos interdigitados de ouro. As amostras foram preparadas utilizando técnicas microlitográficas e sua superfície foi investigada usando as microscopias de força atômica (AFM) e de varredura de potencial elétrico (SEPM). Foram obtidos padrões eletrostáticos reproduzíveis; a aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos produz padrões de potenciais elétricos que desaparecem rapidamente quando os eletrodos são curto-circuitados e aterrados. O tempo de relaxação desses padrões foi de aproximadamente 10 minutos sob umidade de 70% e eles são fortemente influenciados pela umidade relativa da atmosfera, apresentando um tempo de decaimento superior a 1 hora, quando a superfície é exposta a uma umidade relativa de 10%. Os resultados são interpretados usando um modelo simples baseado na quimisorção de espécies presentes na atmosfera acompanhada de reações eletródicas, podendo ser aplicado a outros isolantes.

ABSTRACT

ELECTROSTATIC PATTERNING OF A SILICA SURFACE: A NEW MODEL FOR CHARGE BUILD-UP ON A DIELECTRIC SOLID

Many current important technologies are based on electrostatic principles, as for instance electrostatic painting, polymer recycling and photocopying. However, even considering its long history, there are still many open questions in the study of electric phenomena in insulators. For instance, how can charge carriers in insulators be detected, identified and quantified? In this laboratory the examination of latexes showed that the charge carriers are K^+ e RSO_4^- ions. This work describes reproducible electric potential patterns created on silica surfaces, covered with sets of interdigitated parallel gold electrodes by using microlithography techniques. The patterns are detected by concurrent atomic force microscopy (AFM) and scanning electric potential microscopy (SEPM). The images were acquired while electrodes were biased and also after they were all short-circuited and grounded, producing reproducible electrostatic patterns. Characteristic times for pattern formation and relaxation are in the order of 10 minutes at 70% relative humidity and they are strongly influenced by the relative humidity of the atmosphere, showing a relaxation time in the order of 1 hour, when the surface is under 10% RH. The results are interpreted using a model based on the chemisorption of atmospheric water and electrochemical activity at the silica surface. The sum up, this work describes a new approach to the study of the electrification of insulator surfaces that produces reproducible results and can be applied to many other cases.

Lista de abreviaturas

AFM	Microscopia da força atômica
ESI	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
KFSM	Microscópio de varredura de força Kelvin
RH	Umidade relativa
SEPM	Microscopia de varredura de potencial elétrico
SPM	Microscopia da varredura por sonda
TEM	Microscopia analítica de transmissão de elétrons
WET-SPM	Microscopia de varredura por sonda com controle ambiental

Lista de símbolos

AC	Corrente alternada
c	Centi
c	Constante de mola
c_{ef}	Constante de mola efetiva
DC	Corrente contínua
d	Distância entre os eletrodos
E	Campo elétrico
e^-	Elétron
F	Força
Hz	Hertz
i	Corrente elétrica
k	Quilo
m	Metro
m	Massa efetiva
n	Nano
P_v	Potencial elétrico
q	Carga elétrica
r	Distância
s	Segundos
t	Tempo
v	Velocidade dos portadores de cargas
V	Volts
V_A	Potencial elétrico da amostra
V_{PC}	Diferença de potencial de contato
V_S	Potencial elétrico da sonda de Kelvin
V_0	Voltagem variável

ΔC	Varição da capacitância
ω	Frequência de oscilação
ω_0	Frequência de ressonância
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
μ	Mícron
μ	Mobilidade dos portadores de cargas
Ⓐ	Amperímetro

Lista de Figuras

Figura 1. Circuito utilizado no método de Kelvin, mostrando a formação de um capacitor de placas paralelas entre a sonda de Kelvin e a superfície sob investigação. V_S é o potencial elétrico da sonda de Kelvin, V_A é o potencial elétrico na superfície da amostra, $i(t)$ é a corrente elétrica.	4
Figura 2. Representação esquemática do microscópio de força atômica.....	7
Figura 3. Representação esquemática do microscópio de varredura de potencial elétrico.	8
Figura 4. Micrografia óptica de uma seção da amostra utilizada. Os eletrodos de ouro aparecem como as trilhas mais claras, enquanto a superfície de sílica é escura.....	11
Figura 5. Foto do microscópio de varredura por sonda modelo Shimadzu WET-SPM 9500J3 e a câmara de controle ambiental (umidade relativa, gases, temperatura e vácuo).	13
Figura 6. Exemplo de uma matriz de cargas 10x10 píxeis, construída no software Microsoft Excel. Cada célula corresponde a 1 pixel. Nesta matriz existe 1 carga elementar por pixel, resultando um total de 100 cargas elementares. As dimensões geométricas da matriz são iguais, isto é, a matriz é um quadrado.	16
Figura 7. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-f) de uma mesma área, de uma superfície de sílica coberta por eletrodos de ouro. Os eletrodos foram polarizados alternadamente em $-5V$ e $0V$ (aterrados). Os eletrodos positivos aparecem em SEPM como as trilhas mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foram adquiridas cinco imagens consecutivas de SEPM.	18
Figura 8. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de SEPM, adquiridas logo após a polarização dos eletrodos. Os perfis foram traçados a $10 \mu m$ abaixo do topo de cada imagem.	20

Figura 9. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-e) de uma mesma área, de uma superfície de sílica com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados. Logo após os eletrodos serem aterrados foram adquiridas quatro imagens consecutivas de SEPM.....	23
Figura 10. Perfis de linha referentes às quatro imagens consecutivas de SEPM, adquiridas depois que todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 10 μm abaixo do topo de cada imagem.....	24
Figura 11. Cinética de decaimento dos potenciais elétricos sobre a superfície da sílica. Dados obtidos a partir da Figura 10	25
Figura 12. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-f) de uma mesma área, de uma superfície de sílica coberta por eletrodos de ouro. Os eletrodos foram polarizados alternadamente em +5V e 0V (aterrados). Os eletrodos positivos aparecem em SEPM como as trilhas mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foram adquiridas cinco imagens consecutivas de SEPM	27
Figura 13. Perfis de linha referentes às cinco imagens consecutivas de SEPM, adquiridas com os eletrodos polarizados alternadamente em +5V e 0V (aterrados). Cada perfil foi adquirido a 10 μm abaixo do topo de cada imagem	28
Figura 14. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-e) de uma mesma área, de uma superfície de sílica com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados. Logo após os eletrodos serem aterrados foram adquiridas quatro imagens consecutivas de SEPM.....	29
Figura 15. Perfis de linha referentes às quatro imagens consecutivas de SEPM, adquiridas quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi adquirido a 10 μm abaixo do topo de cada imagem	30
Figura 16. Imagens de SEPM de uma mesma área, para uma superfície de sílica, coberta por arranjos paralelos de eletrodos de ouro. (a, c, e) Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: -5V, -3V e -1V respectivamente. Os eletrodos positivos aparecem como trilhas mais claras enquanto que os eletrodos negativos são escuros. (b, d, f) Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados	32

Figura 17. Perfis de linha referentes às imagens de SEPM da Figura 16. (a) Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: -5V, -3V e -1V respectivamente. (b) Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 26 μm abaixo do topo de cada imagem.	34
Figura 18. Imagens de SEPM de uma mesma área, para uma superfície de sílica, coberta por arranjos paralelos de eletrodos de ouro. (a, c, e) Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: +5V, +3V e +1V respectivamente. Os eletrodos positivos aparecem como trilhas mais claras enquanto que os eletrodos negativos são escuros. (b, d, f) Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados.	36
Figura 19. Perfis de linha referentes às imagens de SEPM da Figura 18. (a) Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: +5V, +3V e +1V respectivamente. (b) Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 26 μm abaixo do topo de cada imagem.	37
Figura 20. Imagem de SEPM de uma superfície de sílica, recoberta por arranjos paralelos de eletrodos de ouro. A imagem foi obtida em uma temperatura de 25°C e sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente. Cada condição de umidade foi iniciada com os eletrodos polarizados alternadamente em +4,68V e 0V. Os eletrodos positivos aparecem como as trilhas de ouro mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foi iniciada a varredura da primeira linha no topo da imagem e as outras linhas foram varridas sucessivamente. Depois de 10 minutos todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados durante 35 minutos.....	39
Figura 21. Perfis de linha horizontais referentes à imagem de SEPM da Figura 20. (a) e (b) Os perfis foram adquiridos quando os eletrodos estavam polarizados alternadamente em +4,68V e 0V, sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente. (c) e (d) As curvas foram adquiridas quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente.	41

Figura 22. Cinética de decaimento dos potenciais elétricos. Dados obtidos a partir da Figura 20. Os perfis KL e XZ foram obtidos sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente.	42
Figura 23. Mapa de cargas 100x100 píxeis, construído no software Microsoft Excel. Esta é uma seção do mapa de cargas (18x30 píxeis) onde cada célula representa o número de cargas elementares. As células em amarelo e azul correspondem às cargas sobre a trilha de ouro, as demais representam a superfície de sílica.....	43
Figura 24. Simulações dos potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas. Os cálculos são referentes aos perfis de linha da Figura 10. A curva em vermelho foi adquirida experimentalmente quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. O tempo de aquisição do perfil, após curto-circuitar os eletrodos foram: (a) 1 minuto e 25 segundos, (b) 11 minutos e 25 segundos, (c) 21 minutos e 25 segundos e (d) 31 minutos e 25 segundos. A curva preta representa a simulação do perfil em vermelho.	44
Figura 25. Superfície de sílica, na ausência de água atmosférica.	47
Figura 26. Grupos silanóis e íons adsorvidos na superfície de sílica.....	47
Figura 27. Modelo da eletrização da superfície de sílica para os eletrodos polarizados. (a) Deslocamento de H^+ em direção aos eletrodos negativos e dissipação dos grupos hidroxilas nos eletrodos positivos. (b) Evolução de H_2 e O_2 . (c) Formação de grupos silicatos negativos, imobilizados na superfície de sílica e grupos positivos adsorvidos.	48

Índice analítico

1. Introdução	1
1.1. <i>Introdução geral</i>	1
1.2. <i>Método de Kelvin</i>	4
1.3. <i>Microscopia de varredura por sonda (SPM)</i>	5
1.3.1. <i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	5
1.3.2. <i>Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)</i>	7
1.4. <i>Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas.</i>	8
2. Objetivo	10
3. Parte Experimental	11
3.1. <i>Preparação da amostra</i>	11
3.2. <i>Microscopia de varredura por sonda (SPM)</i>	12
3.2.1. <i>Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)</i>	12
3.2.2. <i>Microscopia de varredura de potencial elétrico realizada com controle ambiental (WET-SPM)</i>	12
3.3. <i>Polarização dos eletrodos</i>	14
3.3.1. <i>Eletrodos formados por trilhas paralelas com 5 μm de largura</i>	14
3.3.2. <i>Eletrodos formados por trilhas paralelas com 8 μm de largura</i>	14
3.3.3. <i>Experimentos com controle de umidade relativa</i>	15
3.4. <i>Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas.</i>	15
4. Resultados	17
4.1. <i>Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)</i>	17

<i>4.2. Influência da umidade relativa sobre os padrões de potenciais elétricos na superfície de sílica.....</i>	<i>38</i>
<i>4.3. Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas.</i>	<i>43</i>
5. Discussão	46
<i>5.1. Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM).....</i>	<i>46</i>
<i>5.1.1. Modelo de eletrização da superfície de sílica.....</i>	<i>46</i>
<i>5.2. Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas.</i>	<i>50</i>
6. Conclusão	51
7. Apêndice	52
<i>7.1. Código fonte do programa C++</i>	<i>52</i>
8. Referências bibliográficas.....	59

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução geral

A eletrização de materiais dielétricos é um fenômeno que foi descoberto há mais de 2500 anos, sendo que os primeiros relatos são atribuídos a Tales de Mileto, que realizou experimentos de eletrização de objetos por atrito¹.

A eletricidade estática foi objeto de investigação científica a partir do século 17 e muitas contribuições experimentais e teóricas marcantes, como as de Michael Faraday, James Maxwell, André Ampère, Charles Coulomb, Alessandro Volta e outros, criaram a atual compreensão da eletricidade e dos fenômenos elétricos.

Atualmente muitas tecnologias importantes utilizam a eletrostática. Alguns exemplos são: a pintura eletrostática, que tem como princípio a adesão de partículas eletrizadas a uma superfície², a reciclagem de polímeros³, a fabricação de nanofibras por fiação eletrostática⁴ e uma das aplicações mais importantes e reprodutíveis da eletrostática, que são as máquinas de eletrocópias⁵.

Entretanto, mesmo considerando a longa história e o grande número de recursos experimentais e teóricos que foram se tornando gradualmente disponíveis e usados no estudo de fenômenos elétricos em dielétricos, há muitas questões importantes sobre esse assunto, ainda não respondidas: por exemplo, quais são as espécies portadoras de cargas em um material isolante eletrificado e como elas podem ser detectadas e identificadas? Na literatura existem algumas propostas para a investigação dos portadores de cargas em materiais isolantes^{1,6-9}.

O desconhecimento atual da natureza dos portadores de cargas em dielétricos amplamente usados em todos os ambientes bem como da sua distribuição espacial cria vários problemas tecnológicos¹⁰⁻¹². Há muitos processos industriais baseados na eletrização de isolantes ou que podem ser seriamente prejudicados pelos excessos de cargas elétricas nos materiais¹³. Por exemplo: na montagem de equipamentos

eletrônicos^{14,15} as placas de computadores são embaladas em plásticos dotados de superfícies condutoras para evitar que cargas estáticas sejam acumuladas em pontos dos circuitos e componentes eletrônicos, o que pode danificá-los. Na indústria farmacêutica, as cargas estáticas que são geradas e acumuladas durante o processo e as interações eletrostáticas provocam heterogeneidades nos pós, ou seja, segregação de materiais, alterando a uniformidade dos comprimidos¹⁶. A Agência Européia que trabalha com a regulação de agentes medicinais estabeleceu normas de manuseio de pós, para evitar problemas, devido às cargas eletrostáticas que são geradas durante o processamento¹⁷. A heterogeneidade nos medicamentos provocada pela triboeletrificação dos pós pode ser resolvida introduzindo espécies tensoativas¹⁸, mas criando um novo problema, a contaminação do medicamento. O fluxo de líquidos dielétricos gera cargas estáticas que são acumuladas podendo causar explosões¹⁹.

Muitos problemas são associados às descargas eletrostáticas (ESD)¹⁵. Como não conhecemos os agentes e mecanismos dos fenômenos eletrostáticos, eles às vezes ocorrem acidentalmente, causando pequenos acidentes ou grandes desastres²⁰. As descargas eletrostáticas ocorrem quando o campo elétrico na vizinhança de um objeto eletrificado torna-se alto o suficiente para ocorrer uma ruptura no meio em que ele está inserido², geralmente o ar.

Os fenômenos eletrostáticos originados por descargas eletrostáticas são conhecidos de todos e estão presentes em nosso dia-a-dia. Por exemplo, pode-se percebê-los em regiões secas, quando se leva um choque ao descer de um automóvel. Já nas estações úmidas, são observados raios que ocorrem durante as tempestades²¹.

A gravidade dos acidentes causados por descargas eletrostáticas é bem exemplificada pelo fato de o maior acidente industrial de 2003, ocorrido em uma fábrica de material hospitalar nos Estados Unidos e amplamente divulgado na imprensa mundial, ter sido causado por um acúmulo de poeira polimérica eletrizada²².

A introdução de voltímetros de varredura eletrostática de Kelvin está contribuindo para a solução desses problemas e eles têm revelado a existência de padrões

eletrostáticos nas superfícies isolantes²³. O sistema baseado no microscópio de varredura de força Kelvin (KFSM) ou microscópio de varredura de potencial elétrico (SEPM) é uma ferramenta importante, que permite medidas com resolução espacial de 20 nm²⁴. Neste grupo de pesquisa essa técnica tem sido utilizada para a investigação de polímeros dielétricos, especialmente os fabricados de polímeros coloidais ou látexes²⁵. A associação entre a microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) e a microscopia analítica de transmissão de elétrons, associada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (ESI-TEM) permitiu a identificação de portadores de cargas nestes isolantes: são constituintes iônicos, como íons K⁺, Na⁺ e R-SO₄⁻ introduzidos durante o processo de polimerização²⁶.

Neste grupo também são estudados os gradientes de potenciais elétricos formados em peças de termoplásticos de dimensões macroscópicas. Esses materiais apresentam grandes contrastes elétricos, causados por portadores de cargas desconhecidos. A formação e dissipação desses potenciais vêm sendo investigadas utilizando novas metodologias²⁷. Esses padrões de cargas são identificados em muitos termoplásticos, onde os portadores ainda não foram identificados²⁸⁻³².

Trabalhos citados na literatura mostram que não há qualquer concordância quanto à natureza dos portadores de cargas em dielétricos e esta permanece como uma questão absolutamente em aberto^{1,7,33}. Alguns experimentos produziram resultados contraditórios, como por exemplo, no caso do teflon colocado em contato com ouro. Segundo diferentes relatos, o polímero permanece neutro, ou adquire carga positiva ou ainda adquire carga negativa³⁴. Masuda e colaboradores estudaram o contato de partículas de vidro e alumínio verificando que o vidro adquire cargas positivas ou negativas, dependendo das condições experimentais adotadas³⁵. Esta é uma clara evidência da falta de domínio experimental e teórico sobre os fenômenos eletrostáticos.

Neste projeto de mestrado foram estudados os padrões eletrostáticos criados em uma superfície de sílica, utilizando a microscopia de varredura de potencial elétrico

(SEPM). A partir dos resultados obtidos, foi proposto um modelo para o acúmulo de cargas nesta superfície³⁶.

1.2. Método de Kelvin

O método de Kelvin é utilizado para determinar o potencial elétrico de uma superfície em um ponto qualquer, sem que ocorra o contato com o material analisado.

O método de Kelvin, estabelecido há mais de um século por Lord Kelvin³⁷, baseia-se na formação de um capacitor de placas paralelas entre a sonda e a superfície da amostra, que apresenta um potencial elétrico desconhecido (Figura 1).

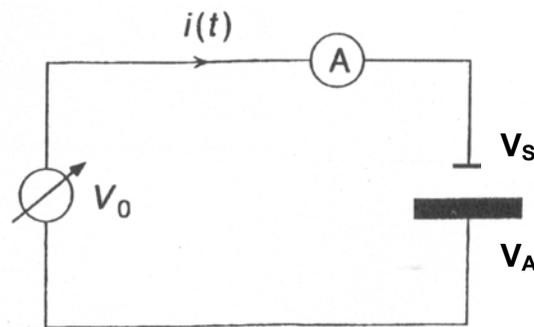


Figura 1. Circuito utilizado no método de Kelvin, mostrando a formação de um capacitor de placas paralelas entre a sonda de Kelvin e a superfície sob investigação. V_S é o potencial elétrico da sonda de Kelvin, V_A é o potencial elétrico na superfície da amostra, $i(t)$ é a corrente elétrica.

A sonda de Kelvin vibra³⁸ em uma direção perpendicular à superfície que está sendo analisada. A oscilação entre as duas placas paralelas, varia periodicamente com o tempo, resultando em uma corrente elétrica $i(t)$, de acordo com a equação 1.

$$i(t) = V_{PC} \omega \Delta C \cos \omega t \quad (1)$$

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

Para determinar o valor de V_{PC} , aplica-se um potencial adicional à sonda de Kelvin. Quando o potencial na amostra for igual ao potencial aplicado à sonda, a corrente elétrica será nula.

Logo, o princípio do método de Kelvin, ou método do capacitor vibrante, é anular a corrente $i(t)$ aplicando um potencial elétrico na sonda de valor igual ao do potencial da superfície que está sendo analisada.

Atualmente, o método de Kelvin é utilizado em muitas áreas de pesquisa, por exemplo: corrosão³⁹, adsorção⁴⁰, determinação da função de trabalho de semicondutores e metais⁴¹, contaminação de superfícies⁴² e na determinação de potenciais elétricos em superfícies isolantes^{27,29}.

A combinação do método de Kelvin com o microscópio de varredura por sonda (SPM), permite a determinação dos potenciais elétricos com resolução espacial^{36,38,43}.

1.3. Microscopia de varredura por sonda (SPM)

1.3.1. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica de não-contato fornecem informações topográficas sobre a amostra.

Neste método uma sonda oscila sobre a superfície da amostra, a uma altura constante em sua frequência natural de ressonância⁴⁴. A seguir a sonda é aproximada da superfície, onde o gradiente de forças $F' = \partial F_z / \partial z$ entre a sonda e a superfície modifica a constante de mola efetiva da sonda:

$$c_{ef} = c - F' \quad (2)$$

onde c é a constante de mola na ausência de forças de interação sonda-amostra.

Forças atrativas $F' > 0$ resultam na diminuição da constante de mola efetiva $c_{ef} < c$, e forças repulsivas $F' < 0$ resultam no aumento da constante de mola efetiva $c_{ef} > c$. Estas variações resultam em mudanças na frequência de ressonância da sonda:

$$\omega = (c_{ef}/m)^{1/2} = [(c - F')/m]^{1/2} = (c/m)^{1/2} (1 - F'/c)^{1/2} = \omega_0(1 - F'/c)^{1/2} \quad (3)$$

onde m é a massa efetiva e ω_0 é a frequência de ressonância da sonda na ausência do gradiente de forças. Se F' é relativamente pequeno em relação a c , a equação pode ser aproximada:

$$\omega \approx \omega_0 (1 - F'/2c) \quad (4)$$

então:

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \approx - F'/2c \quad (5)$$

Forças atrativas ($F' > 0$) resultam no decréscimo da frequência de ressonância ($\omega < \omega_0$), e forças repulsivas ($F' < 0$) resultam no aumento da frequência de ressonância ($\omega > \omega_0$).

Interações entre a sonda e a amostra alteram a amplitude ou fase de oscilação. Essas variações são detectadas através de um feixe de laser refletido pela sonda em um fotodetector e analisadas pelo circuito de realimentação do piezo x,y,z , controlando o deslocamento do piezo z , mantendo constante o gradiente de forças, ou seja, a amplitude de oscilação (Figura 2).

Para manter a amplitude de oscilação constante, uma voltagem DC é aplicada ao piezo z . A partir desta voltagem, devidamente calibrada, é formada a imagem topográfica.

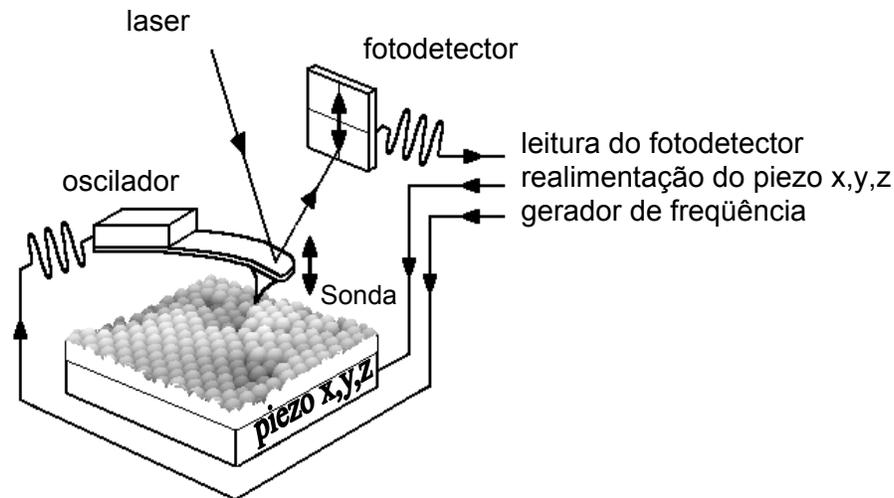


Figura 2. Representação esquemática do microscópio de força atômica.

1.3.2. Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

A microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) mede o potencial elétrico junto à superfície da amostra, com resolução espacial de aproximadamente 20 nm⁴⁵.

A técnica de SEPM é baseada em AFM de não-contato, mas a varredura da amostra é realizada com uma sonda de Si revestida por uma camada de um filme condutor, geralmente de platina.

As imagens de AFM e SEPM são adquiridas simultaneamente em uma mesma área da amostra. Para conseguir fazer isto, um sinal AC é inserido 10 kHz abaixo da frequência normal de oscilação do AFM, que está na faixa de 40 - 70 kHz.

Durante o experimento, a oscilação mecânica da sonda é detectada através de um feixe de laser refletido pela sonda em um fotodetector e analisada por dois circuitos de realimentação. O primeiro é usado para controlar a distância entre a sonda e a superfície da amostra, enquanto a varredura é realizada, em uma amplitude de oscilação constante. O segundo circuito é utilizado para minimizar o campo elétrico entre a sonda e a amostra.

O sinal de leitura do fotodetector é desacoplado através de um amplificador do tipo lock-in, que detecta a vibração da sonda na frequência de oscilação AC enquanto é realizada a varredura e adiciona um potencial DC na sonda para cancelar a defasagem na oscilação AC. A Figura 3 apresenta um esquema do SEPM. O potencial DC aplicado à sonda iguala o potencial da superfície no ponto adjacente a ela. O princípio da SEPM é análogo ao do método de Kelvin³⁸, exceto que são medidas forças, ao invés de corrente elétrica. A imagem é formada construindo um gráfico do potencial DC aplicado à sonda, pixel a pixel, segundo um código de cores predefinido.

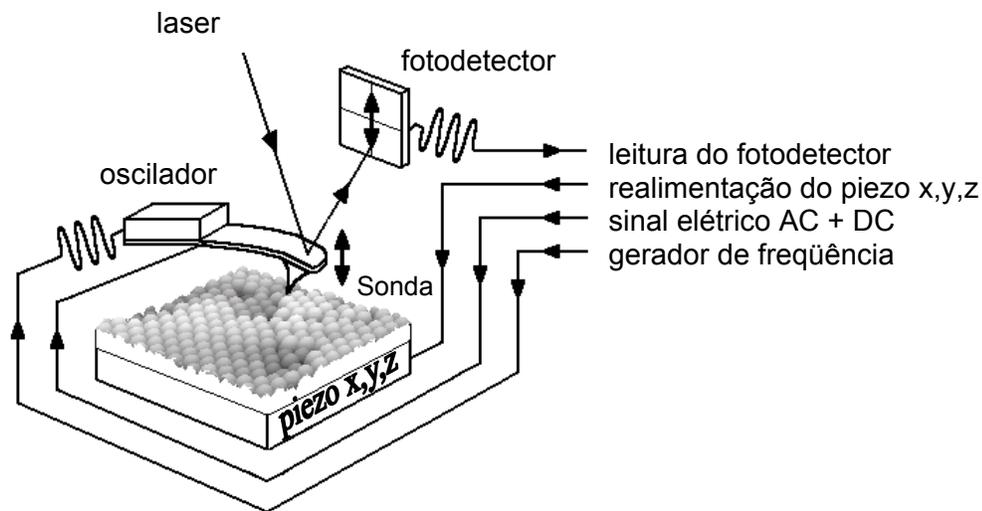


Figura 3. Representação esquemática do microscópio de varredura de potencial elétrico.

1.4. Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas

A microscopia de varredura de potencial elétrico produz mapas de distribuição dos potenciais, medidos a alguns nanômetros de distância de uma superfície. Esses resultados revelam a presença de clusters com excesso de cargas positivas ou negativas em sólidos moleculares: termoplásticos, borrachas e outros sólidos⁴⁶.

Não há um método direto para a determinação destes excessos de cargas a partir dos mapas de potenciais elétricos, mas é possível fazer a simulação dos potenciais

gerados por modelos de distribuição de cargas. É utilizado o princípio da superposição⁴⁷, que permite calcular o potencial elétrico gerado por qualquer distribuição de cargas elétricas, admitindo-se que se trate do somatório de cargas puntiformes (equação 6).

$$P_V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_1^k \frac{q_k}{|r - r_k|} \quad (6)$$

onde $P_V(r)$ é o potencial elétrico no ponto de medida considerado, q é uma carga elétrica, r é a distância da carga q até o ponto de medida e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

2. OBJETIVO

A criação de padrões reprodutíveis de potenciais elétricos foi descoberta recentemente, durante ensaios de calibração do microscópio de varredura de potencial elétrico. A calibração é realizada usando trilhas metálicas interdigitadas produzidas usando técnicas de microeletrônica sobre um filme fino de sílica, formado pela oxidação de “wafer” de silício. Durante os experimentos de calibração, várias observações foram feitas, evidenciando a existência e mobilidade de cargas elétricas sobre o filme de sílica.

O objetivo deste projeto de mestrado foi identificar microscopicamente os padrões de cargas na superfície de um filme fino de sílica, bem como obter informações a respeito da estrutura, mobilidade e concentração das cargas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparação da amostra

As amostras foram preparadas no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp a partir de “wafers” de silício. A superfície foi oxidada termicamente em um forno a 1000 °C, formando um filme fino de sílica, de aproximadamente 200 nm de espessura. Nesta superfície foi depositada uma camada de fotoresiste. Através de uma fotomáscara de campo claro o fotoresiste foi submetido à radiação ultravioleta, ocorrendo a remoção do fotoresiste na área exposta a radiação. Usando técnicas microlitográficas foram depositadas trilhas de Ti, sobre as quais foi evaporado ouro (o Ti foi utilizado para obter boa adesão do ouro sobre a sílica). Em seguida, o fotoresiste foi removido formando um traçado de trilhas metálicas interdigitadas sobre a superfície de sílica, como está apresentado na Figura 4. Para polarizar a amostra foram colados fios nos conectores dos eletrodos de ouro, e os fios foram ligados a uma fonte DC.

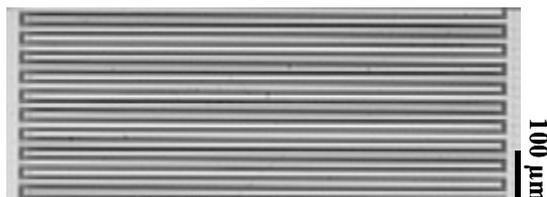


Figura 4. Micrografia óptica de uma seção da amostra utilizada. Os eletrodos de ouro aparecem como as trilhas mais claras, enquanto a superfície de sílica é escura.

3.2. Microscopia de varredura por sonda (SPM)

3.2.1. Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

As imagens de AFM e SEPM foram obtidas simultaneamente, em uma mesma área da amostra, usando um microscópio de varredura por sonda modelo Discoverer TMX 2010 (TopoMetrix).

Foram varridas áreas de 70 μm x 70 μm , com resolução de 100x100 píxeis. A velocidade de varredura da sonda foi fixada em 35 $\mu\text{m/s}$. O tempo de aquisição de cada imagem foi de 10 minutos. Foi utilizada uma cerâmica piezoelétrica com curso máximo de 70 μm , linearizada por resistências elétricas proporcionais ao deslocamento, usando um software de linearização.

O tratamento das imagens foi realizado em um microcomputador, usando o software TopoMetrix.

3.2.2. Microscopia de varredura de potencial elétrico realizada com controle ambiental (WET-SPM)

As imagens de SEPM sob controle ambiental foram obtidas utilizando um microscópio de varredura por sonda modelo Shimadzu WET-SPM 9500J3. Nesta dissertação foi apresentada uma imagem de SEPM com o controle de umidade relativa e temperatura.

Neste experimento a amostra foi exposta a uma umidade controlada de 50 e 70%, em atmosfera de argônio e temperatura constante de 25° C. O controle ambiental e do vácuo foi realizado através de uma câmara da Shimadzu. A Figura 5 mostra uma foto do microscópio e a câmara de controle ambiental.

A área de varredura da amostra foi de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, com uma resolução de 256×256 píxeis. A velocidade de varredura da sonda foi fixada em $2,5\ \mu\text{m/s}$. O tempo de aquisição da imagem foi de 90 minutos. Foi utilizada uma cerâmica piezoelétrica com curso máximo de $125\ \mu\text{m}$, linearizada por resistências elétricas proporcionais ao deslocamento, usando um software de linearização.

O tratamento da imagem foi realizado em um microcomputador usando o software Shimadzu.

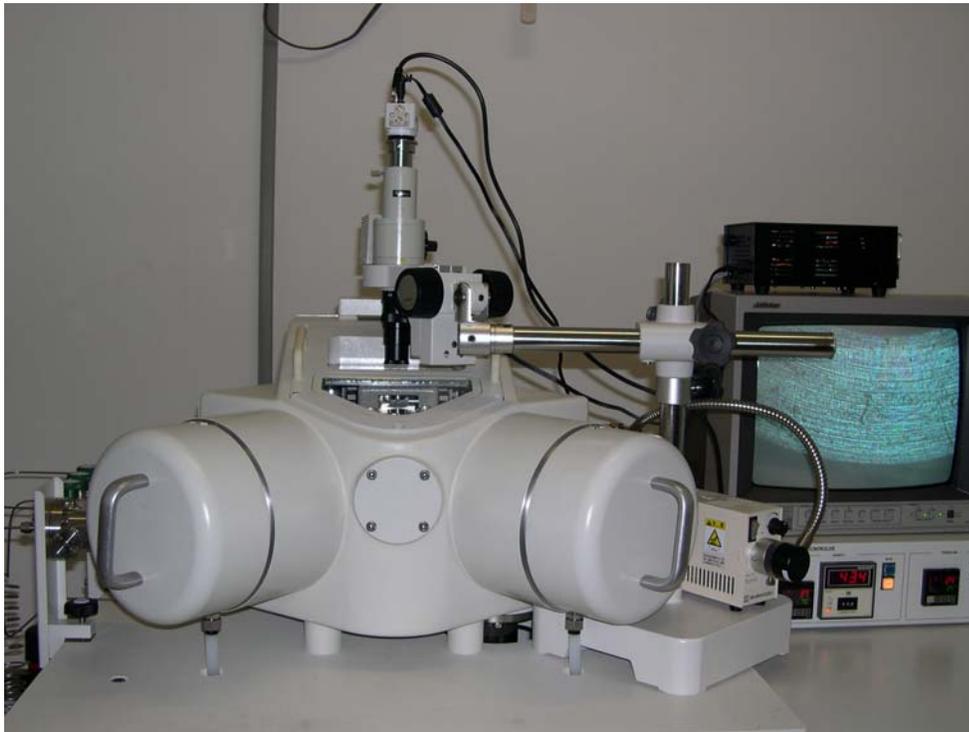


Figura 5. Foto do microscópio de varredura por sonda modelo Shimadzu WET-SPM 9500J3 e a câmara de controle ambiental (umidade relativa, gases, temperatura e vácuo).

3.3. Polarização dos eletrodos

3.3.1. Eletrodos formados por trilhas paralelas com 5 μm de largura

Varreduras simultâneas de AFM e SEPM foram realizadas, mantendo um conjunto de eletrodos aterrado e outro polarizado em -5V . Logo após a polarização dos eletrodos, cinco imagens sucessivas de 100×100 píxeis foram adquiridas, sendo que o tempo de aquisição de cada imagem foi de 10 minutos. A seguir, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e quatro novas imagens 100×100 píxeis foram adquiridas da mesma área, sucessivamente. Uma nova seqüência de imagens foi adquirida utilizando o mesmo procedimento descrito, porém aplicando $+5\text{V}$ a um dos conjuntos de eletrodos.

3.3.2. Eletrodos formados por trilhas paralelas com 8 μm de largura

Varreduras de SEPM foram realizadas, mantendo um conjunto de eletrodos aterrado e outro polarizado em -5V . Logo após a polarização dos eletrodos foi adquirida uma imagem com resolução de 100×100 píxeis. O tempo de aquisição desta imagem foi de 10 minutos. A seguir, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e uma nova imagem 100×100 píxeis foi obtida da mesma área da amostra. Em seguida os eletrodos foram novamente conectados à fonte de tensão. Uma nova seqüência de imagens foi adquirida utilizando o mesmo procedimento descrito, porém variando as voltagens aplicadas em um dos conjuntos de eletrodos, conforme a seqüência: -3V , -1V , $+5\text{V}$, $+3\text{V}$ e $+1\text{V}$.

3.3.3. Experimentos com controle de umidade relativa

Varreduras de SEPM foram realizadas sob controle ambiental. A imagem apresentada nesta dissertação foi inicialmente adquirida em 50% RH, mantendo um conjunto de eletrodos aterrado e outro polarizado em +4,68V. A imagem foi adquirida logo após a polarização dos eletrodos. Após 10 minutos, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados, durante 25 minutos. Em seguida a umidade relativa foi aumentada de 50 para 70%, em um tempo de 10 minutos. A seqüência da imagem foi realizada em uma umidade relativa de 70%, mantendo um conjunto de eletrodos aterrado e o outro polarizado em +4,68V. Após 10 minutos todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e foi adquirida o restante da imagem.

3.4. Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas

O objetivo desta parte do trabalho é determinar o excesso local de cargas formado na superfície de sílica, causados por gradientes de potenciais elétricos determinados utilizando a SEPM. Não existe um método para determinar diretamente os excessos de cargas a partir desses mapas de potenciais elétricos, mas é possível fazer a simulação desses potenciais experimentais. Logo, são construídos mapas de cargas e são calculados seus correspondentes potenciais elétricos.

Os mapas de potenciais elétricos são calculados a partir de uma distribuição de cargas elétricas fixas, distribuídas de uma forma conhecida. Para isto, cria-se um objeto virtual, fixando o número de cargas por pixel. Para a construção do objeto, é utilizado o software Microsoft Excel. A Figura 6 mostra um exemplo de construção de um mapa de cargas. Usando o princípio da superposição⁴⁷, são calculados os potenciais elétricos criados por todas as cargas existentes no objeto virtual a uma distância de 10 nm. Esses cálculos são realizados através de um programa escrito em linguagem C++⁴⁸ (o código

fonte deste programa está no apêndice desta dissertação). Os potenciais elétricos calculados são usados na construção de mapas que mostram o potencial elétrico em cada pixel, segundo um código de cores. Portanto, os mapas mostram as regiões do espaço em que há domínios de potenciais positivos ou negativos e os valores dos potenciais. Os mapas calculados através do programa C++ são utilizados na interpretação dos dados experimentais.

10

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Figura 6. Exemplo de uma matriz de cargas 10x10 píxeis, construída no software Microsoft Excel. Cada célula corresponde a 1 pixel. Nesta matriz existe 1 carga elementar por pixel, resultando um total de 100 cargas elementares. As dimensões geométricas da matriz são iguais, isto é, a matriz é um quadrado.

4. RESULTADOS

4.1. Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

Padrões de potenciais elétricos são formados sobre uma superfície de sílica quando os eletrodos são polarizados.

Os eletrodos foram conectados à fonte de tensão, sendo feitas imagens topográficas e de potencial elétrico. Algumas imagens de AFM e SEPM obtidas ao se polarizar um conjunto de eletrodos interdigitados, estão apresentadas na Figura 7. A imagem de AFM apresenta trilhas metálicas uniformes elevadas, portanto claras, sobre a superfície de sílica (escura). Várias imagens sucessivas de SEPM foram obtidas de uma mesma área e mostram um conjunto de eletrodos com um potencial positivo em relação ao outro, como esperado.

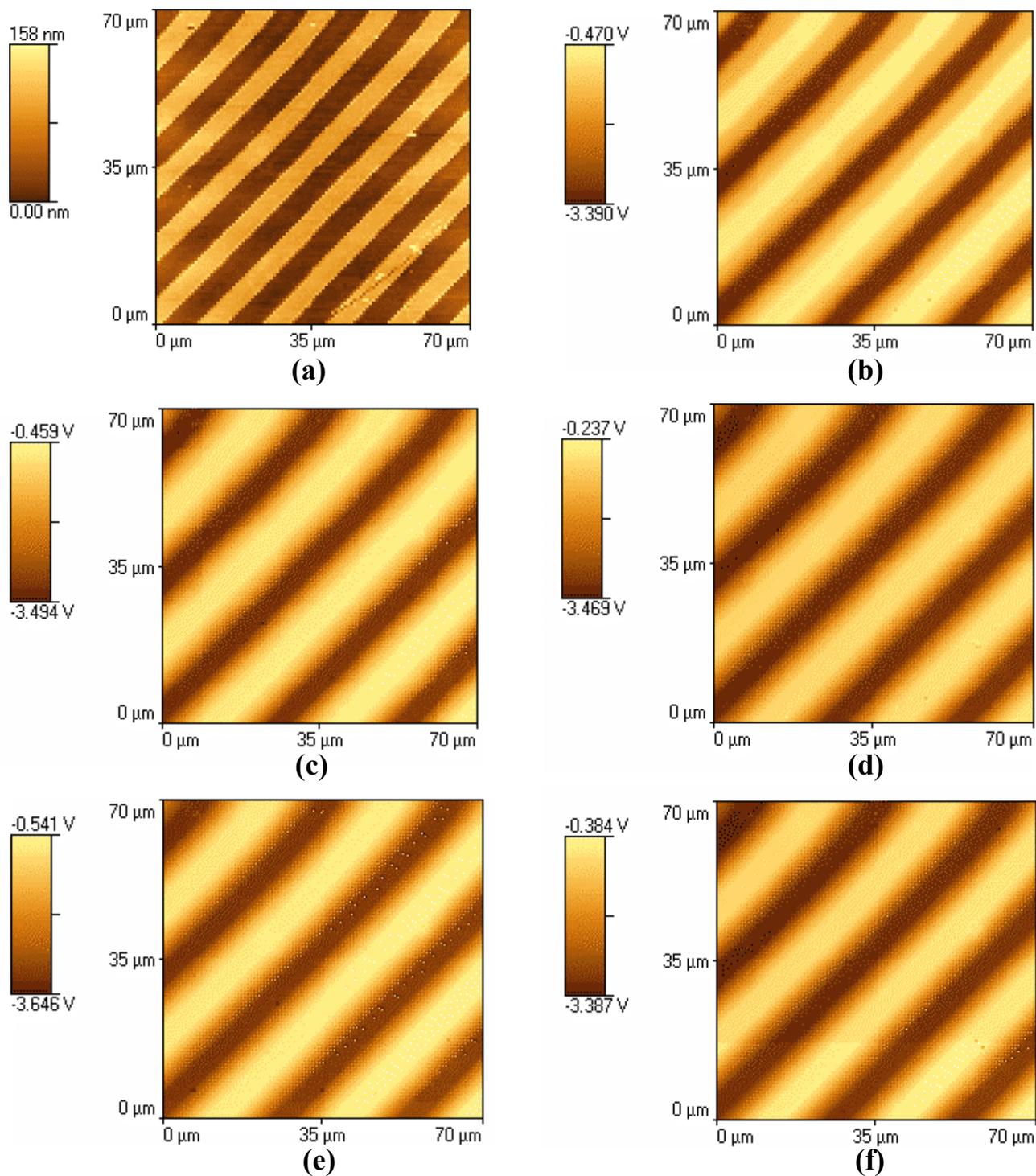


Figura 7. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-f) de uma mesma área, de uma superfície de sílica coberta por eletrodos de ouro. Os eletrodos foram polarizados alternadamente em -5V e 0V (aterrados). Os eletrodos positivos aparecem em SEPM como as trilhas mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foram adquiridas cinco imagens consecutivas de SEPM.

Os eletrodos são arranjados como capacitores de placas paralelas, mas de espessura muito pequena e o gradiente linear de potencial elétrico entre cada par sucessivo de eletrodos deveria ser instantaneamente estabilizado, em um sistema formado por cargas fixas. Contudo, o gradiente inicial de potencial elétrico não é linear e o valor sobre cada eletrodo decresce com o tempo, alterando-se vagarosamente durante aproximadamente 50 minutos, como está apresentado nas curvas de potencial elétrico vs. posição (perfis de linha), mostradas na Figura 8. Cada perfil de potencial elétrico foi traçado a 10 μm abaixo do topo de cada imagem de SEPM, apresentando vários aspectos interessantes: os potenciais elétricos medidos em cada pixel, sobre os eletrodos, não são uniformes, isso significa que eles são afetados por domínios de cargas vizinhos. Por outro lado, os potenciais elétricos medidos a 10 nm acima da superfície da sílica são alterados vagarosamente: eles formam inicialmente um “ombro”, que apresenta valores próximos aos potenciais dos eletrodos aterrados (portanto, positivos). Os domínios de potenciais elétricos na sílica adjacentes a cada eletrodo negativo são também negativos, relativamente aos domínios de sílica vizinhos aos eletrodos aterrados.

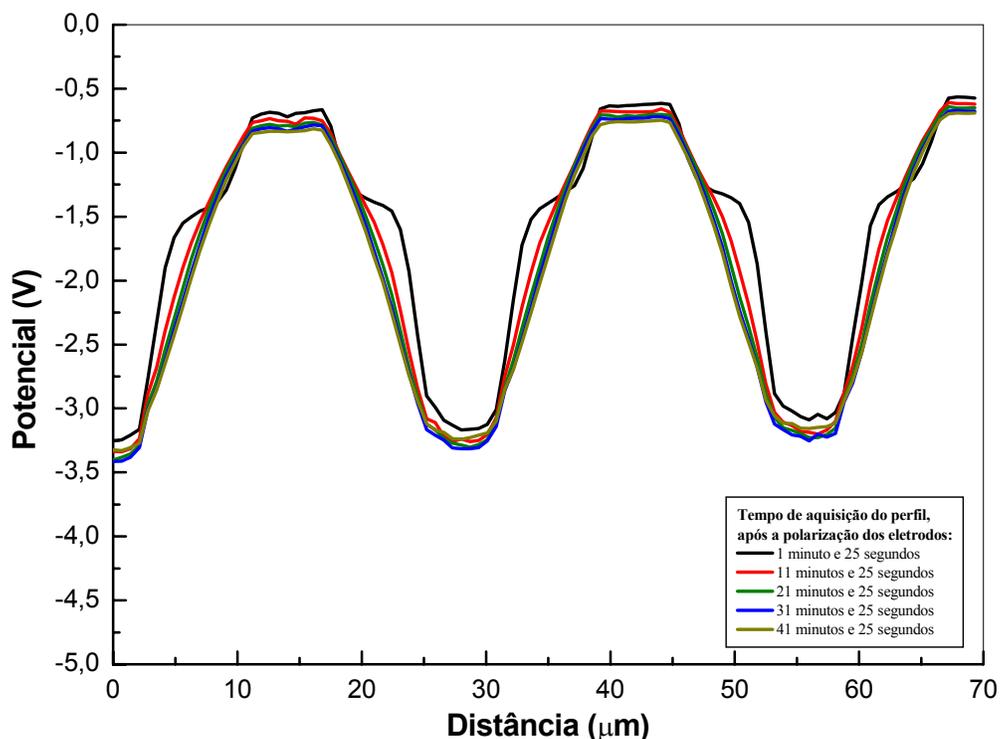


Figura 8. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de SEPM, adquiridas logo após a polarização dos eletrodos. Os perfis foram traçados a 10 μm abaixo do topo de cada imagem.

O gradiente de potencial elétrico sempre aumenta do eletrodo positivo para o negativo, indicando que não ocorre a formação de estruturas espaciais, como por exemplo, uma dupla camada elétrica. Isto quer dizer que os íons movimentam-se em direção aos eletrodos com polaridade oposta e são descarregados, não sendo, pois acumulados na interface metal-isolante.

O perfil inicial de potencial elétrico é alterado vagarosamente e o gradiente torna-se linear. Isto significa que ocorreu uma alteração na distribuição de cargas no filme de sílica, podendo ser esta devida à orientação dipolar ou à migração de cargas na superfície da sílica. Considerando a migração de cargas como sendo o fator principal, esta mobilidade pode ser estimada. O tempo necessário para adquirir uma imagem nesta

resolução foi de 10 minutos, a velocidade dos portadores de cargas foi calculada usando a equação 7.

$$v = \frac{r}{t} \quad (7)$$

$$v = \frac{1.10^{-4} \text{ cm}}{600 \text{ s}}$$
$$v = 2.10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}$$

onde v é a velocidade dos portadores de cargas, r é a distância de deslocamento dos portadores na sílica e t é o tempo necessário para ocorrer uma alteração na distribuição de cargas.

O potencial elétrico aplicado e a distância entre cada par de eletrodos são 5V e 5 μ m respectivamente. O campo elétrico foi calculado a partir da equação 8.

$$E = \frac{P_v}{d} \quad (8)$$

$$E = \frac{5V}{5.10^{-4} \text{ cm}}$$
$$E = 10^4 \text{ V.cm}^{-1}$$

onde E é o campo elétrico, P_v é o potencial elétrico e d é a distância entre os eletrodos.

Logo, a mobilidade dos portadores de cargas na sílica foi calculada utilizando a equação 9.

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (9)$$
$$\mu = \frac{2.10^{-7} \text{ cm.s}^{-1}}{10^4 \text{ V.cm}^{-1}}$$

$$\mu = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de cargas na superfície de sílica.

Essa mobilidade é muito baixa comparada à de outros sistemas, por exemplo: a mobilidade de elétrons e buracos em um semicondutor de silício é $1,4 \cdot 10^3$ e $5,0 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente.⁴⁹ Em soluções aquosas a mobilidade iônica de $\text{H}^+ = 3,25 \cdot 10^{-3}$, $\text{OH}^- = 1,76 \cdot 10^{-3}$, $\text{Al}^{3+} = 4,1 \cdot 10^{-4}$ e $\text{F}^- = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.⁵⁰ Por outro lado, a mobilidade dos portadores de cargas na sílica é maior que a mobilidade estimada em PTFE e PS, $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V.s}$.⁵¹

Depois de adquirir a última imagem da Figura 7, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e novas imagens consecutivas foram adquiridas. Essas imagens estão apresentadas na Figura 9.

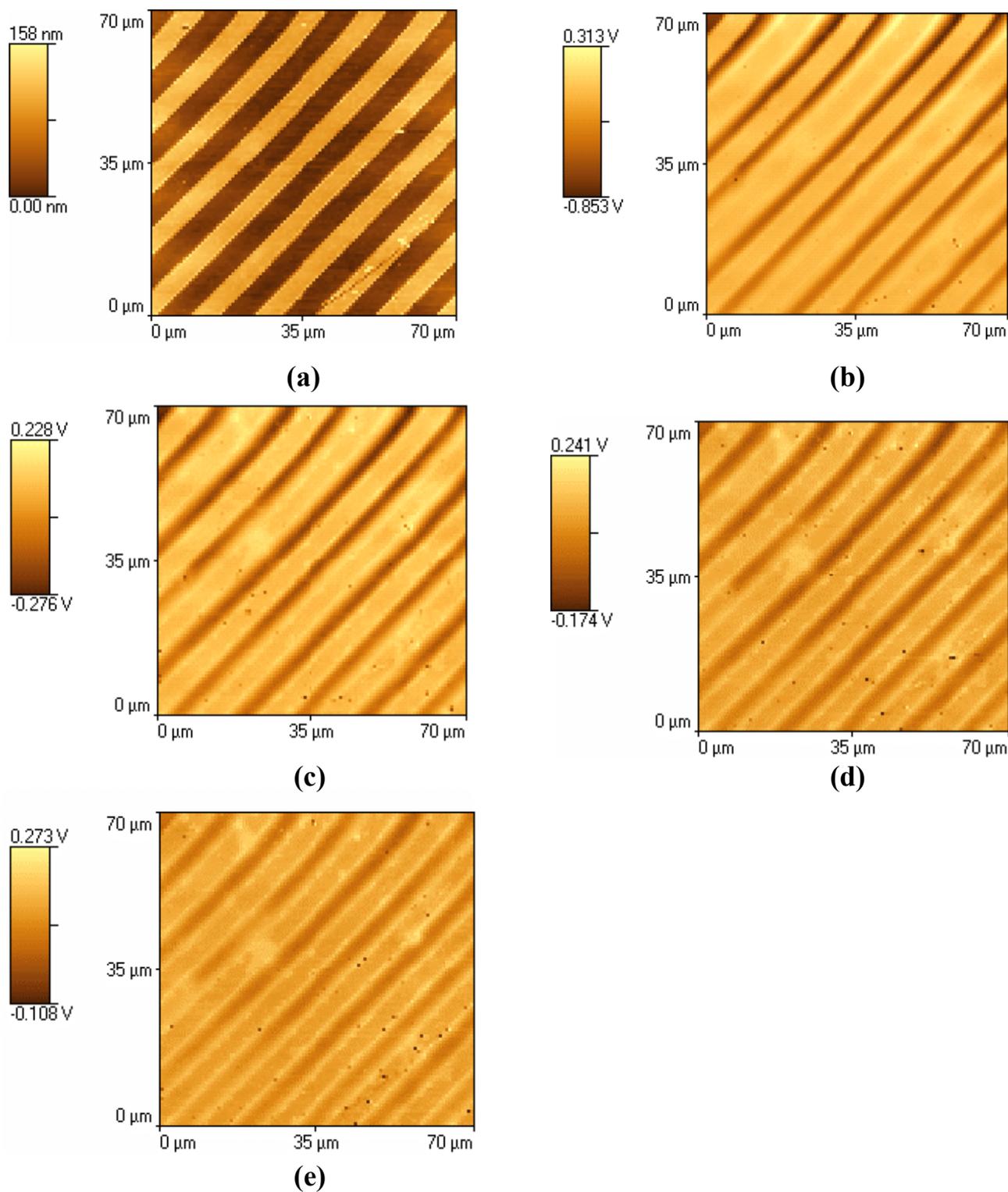


Figura 9. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-e) de uma mesma área, de uma superfície de sílica com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados. Logo após os eletrodos serem aterrados foram adquiridas quatro imagens consecutivas de SEPM.

Estas imagens apresentam um grande contraste de potencial elétrico na superfície da sílica com relação aos eletrodos de ouro, embora estes estejam curto-circuitados. Os perfis de linha referentes às imagens da Figura 9 foram obtidos e estão apresentados na Figura 10, apresentando um contraste significativo de potencial elétrico, com um gradiente de aproximadamente $1,9 \cdot 10^5 \text{ V.m}^{-1}$, evidenciando a existência de domínios com excesso de cargas, mesmo depois dos eletrodos terem sido curto-circuitados e aterrados.

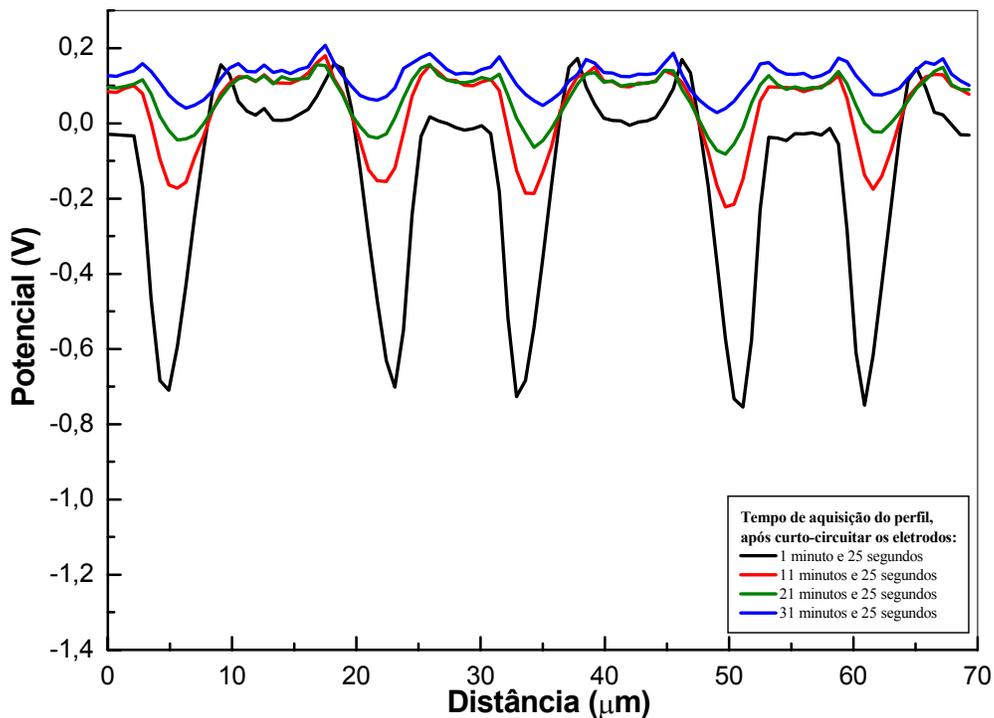


Figura 10. Perfis de linha referentes às quatro imagens consecutivas de SEPM, adquiridas depois que todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 10 μm abaixo do topo de cada imagem.

Os eletrodos que estavam negativos no experimento anterior (apresentados na Fig. 7), são cercados por domínios de potenciais negativos na sílica, como estão apresentados na Figura 9, e vice-versa. O padrão de potencial elétrico na sílica muda com o tempo, criando uma situação em que os domínios de potenciais adjacentes aos

eletrodos são todos positivos, como está apresentado nas imagens de SEPM da Figura 9 e nas curvas da Figura 10.

Os potenciais elétricos na superfície da sílica (Figuras 9 e 10) diminuem com o tempo e a sua evolução está apresentada na Figura 11.

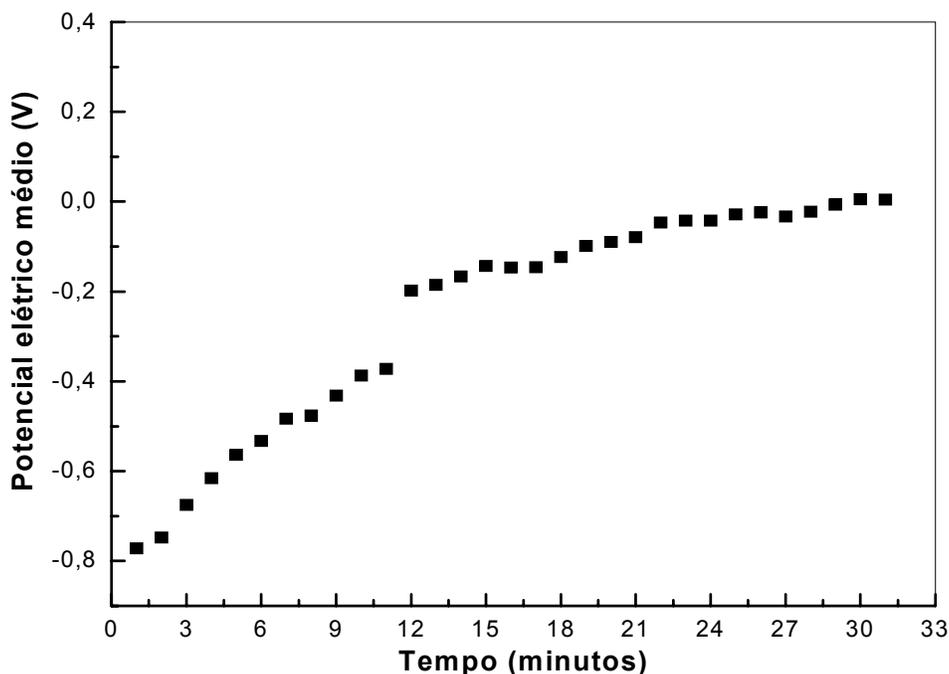


Figura 11. Cinética de decaimento dos potenciais elétricos sobre a superfície da sílica. Dados obtidos a partir da Figura 10.

Os padrões de potenciais elétricos na sílica relaxam em aproximadamente 30 minutos.

Depois de adquirir a última imagem da Figura 9, os eletrodos foram novamente conectados a uma fonte de tensão, foram feitas imagens topográficas e de potenciais elétricos. As microscopias de AFM e SEPM obtidas, ao se polarizar um conjunto de eletrodos, estão apresentadas na Figura 12 e os correspondentes perfis de linha estão apresentados na Figura 13. Neste experimento, um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro foi polarizado em +5V.

As Figuras 12 e 13 apresentam características semelhantes às observadas nas Figuras 7 e 8, como a relaxação dos “ombros” e as alterações nos domínios de potenciais elétricos na superfície de sílica.

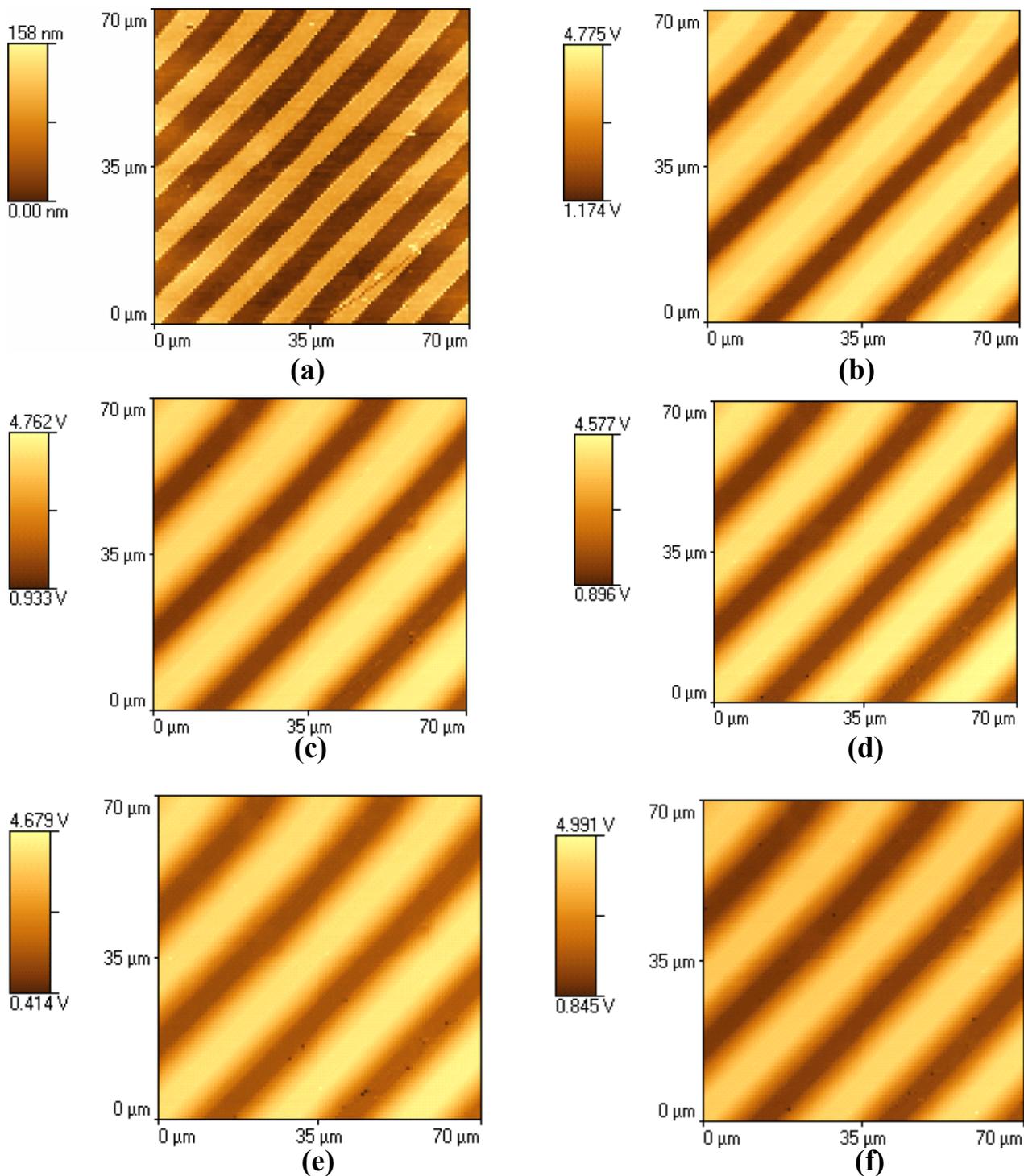


Figura 12. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-f) de uma mesma área, de uma superfície de sílica coberta por eletrodos de ouro. Os eletrodos foram polarizados alternadamente em +5V e 0V (aterrados). Os eletrodos positivos aparecem em SEPM como as trilhas mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foram adquiridas cinco imagens consecutivas de SEPM.

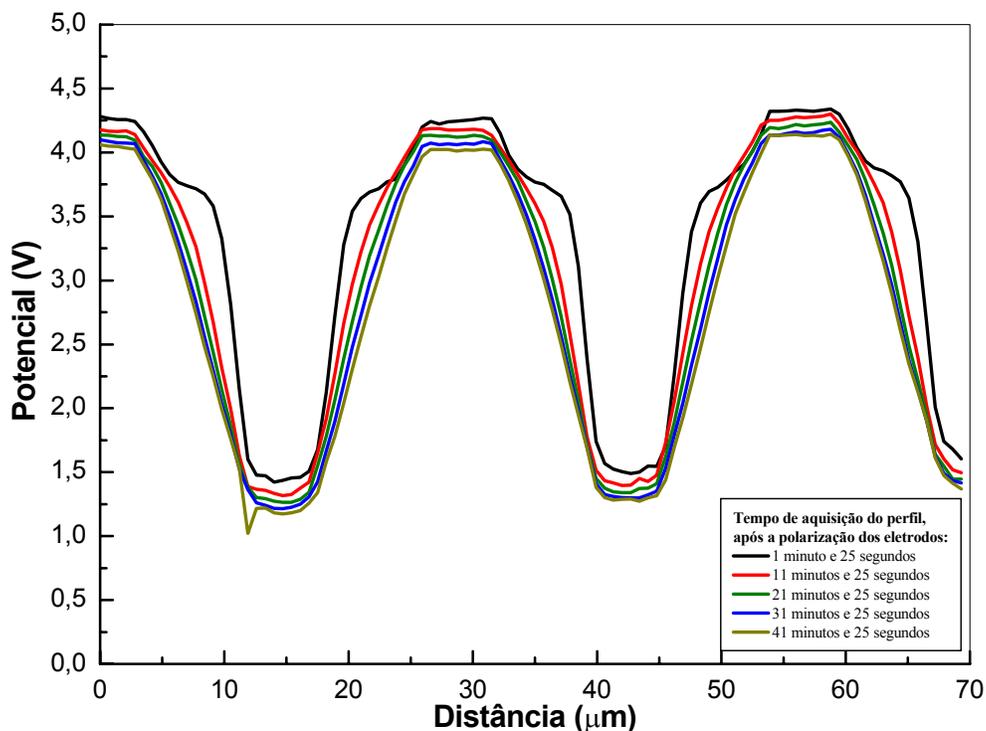


Figura 13. Perfis de linha referentes às cinco imagens consecutivas de SEPM, adquiridas com os eletrodos polarizados alternadamente em +5V e 0V (aterrados). Cada perfil foi adquirido a 10 μm abaixo do topo de cada imagem.

Depois de adquirir a última imagem da Figura 12, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e foi obtido um outro conjunto de imagens consecutivas, que estão apresentadas na Figura 14. Os correspondentes perfis estão apresentados na Figura 15, apresentando características análogas às mostradas nas Figuras 9 e 10.

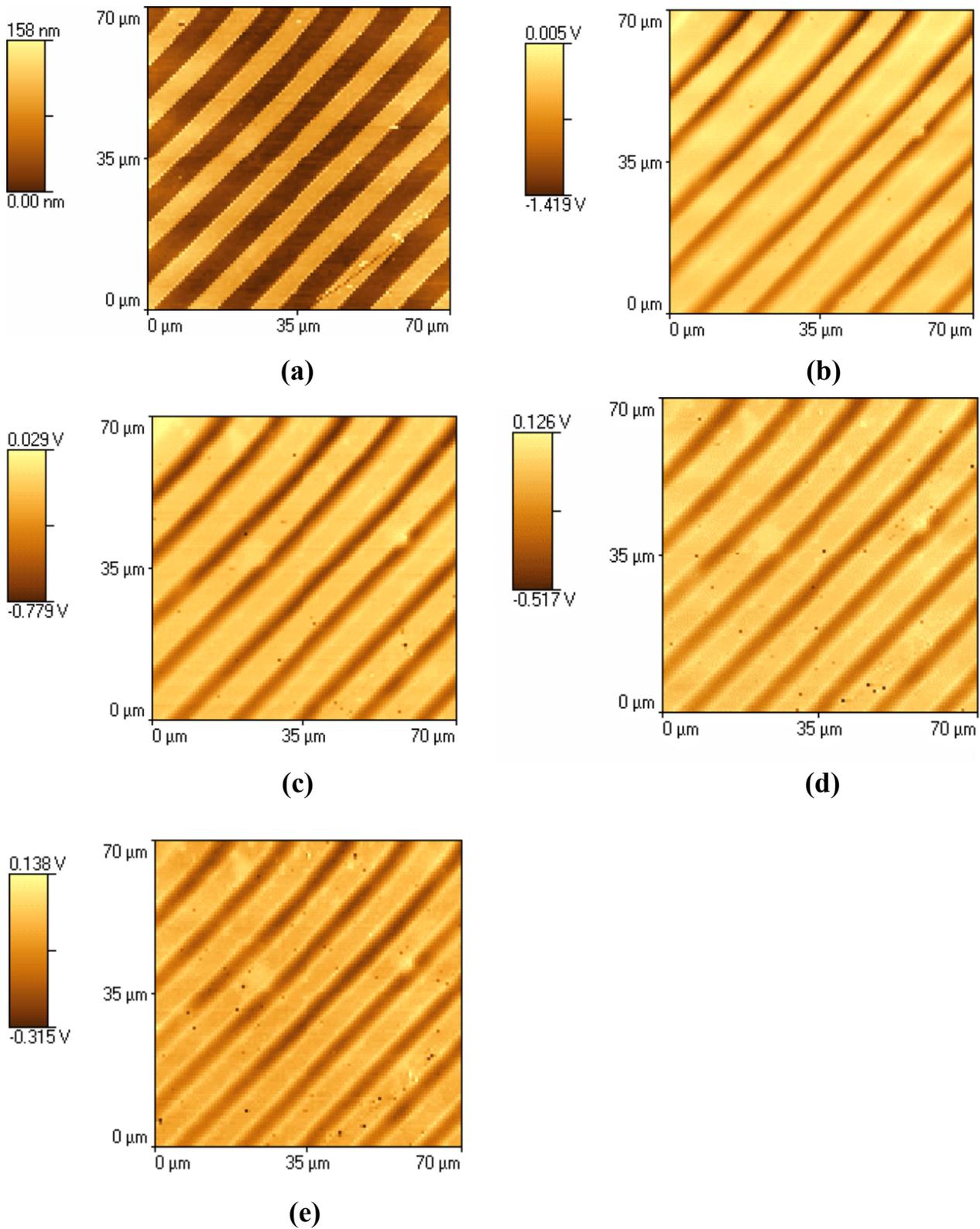


Figura 14. Imagens de AFM (a) e SEPM (b-e) de uma mesma área, de uma superfície de sílica com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados. Logo após os eletrodos serem aterrados foram adquiridas quatro imagens consecutivas de SEPM.

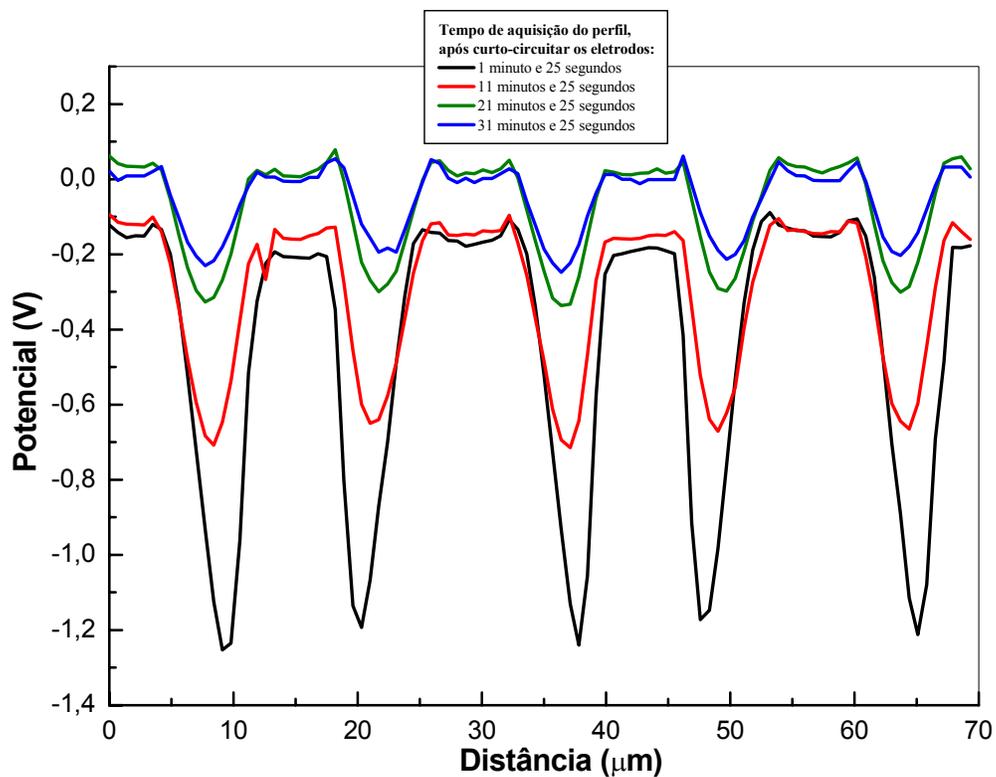


Figura 15. Perfis de linha referentes às quatro imagens consecutivas de SEPM, adquiridas quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi adquirido a 10 μm abaixo do topo de cada imagem.

Outros experimentos foram realizados usando conjuntos de eletrodos formados por trilhas paralelas com 8 μm de largura.

Os eletrodos foram conectados a uma fonte de tensão, sendo feitas imagens de SEPM, como estão apresentadas na Figura 16. Nas trilhas de ouro mais escuras foram aplicados -5V e as trilhas que estão mais claras foram mantidas aterradas (Figura 16a). A superfície de sílica está entre os eletrodos de ouro e apresenta valores de potenciais elétricos próximos aos dos eletrodos aterrados (portanto, positivos).

Depois de adquirir esta imagem, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e foi adquirida uma nova imagem, que está apresentada na Figura 16b. Nesta imagem, os eletrodos que estavam negativos anteriormente (Figura 16a) são cercados por domínios de potenciais elétricos menores que os apresentados por todos os eletrodos de ouro. A interface ouro-sílica apresenta uma diferença de potencial elétrico, ou seja, um acúmulo de cargas, quando comparado aos eletrodos de ouro. Este padrão se mantém durante toda a varredura da imagem, ou seja, durante um tempo de aquisição de 10 minutos. Esses domínios escuros na interface ouro-sílica não relaxam com o tempo, pois os experimentos foram realizados em uma umidade relativa baixa, 50 % RH. Os padrões de cargas formados sobre a superfície são fortemente influenciados pela umidade relativa, sendo rapidamente dissipados com o aumento da umidade.

Depois de adquirir a imagem com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados (Figura 16b). Os eletrodos foram novamente conectados a uma fonte de tensão, sendo obtida a imagem de SEPM que está apresentada na Figura 16c. As imagens foram adquiridas utilizando o mesmo procedimento descrito, porém variando a voltagem aplicada em um dos conjuntos de eletrodos, -3V e -1V respectivamente. Essa seqüência de imagens está apresentada na Figura 16 (c-f).

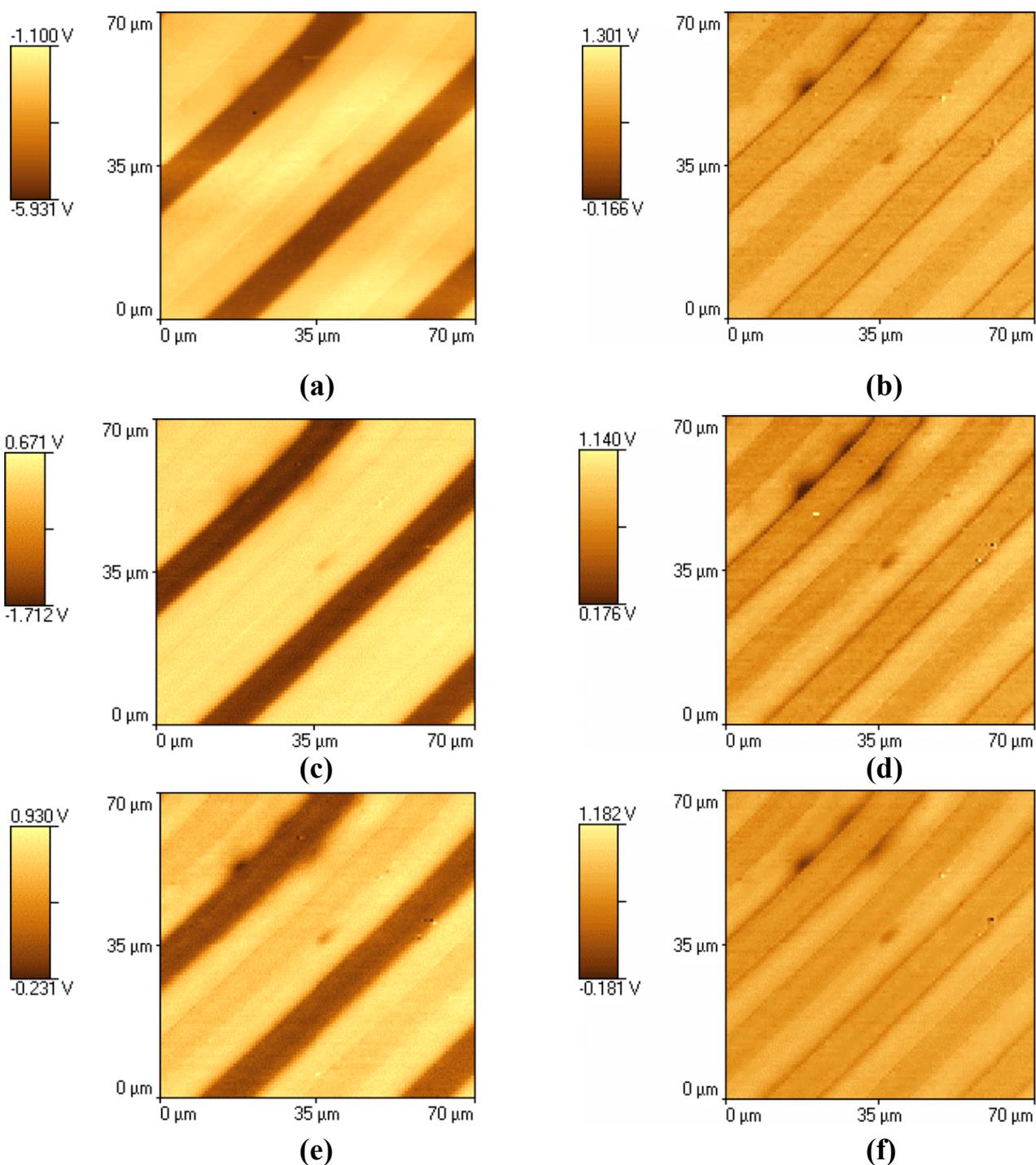
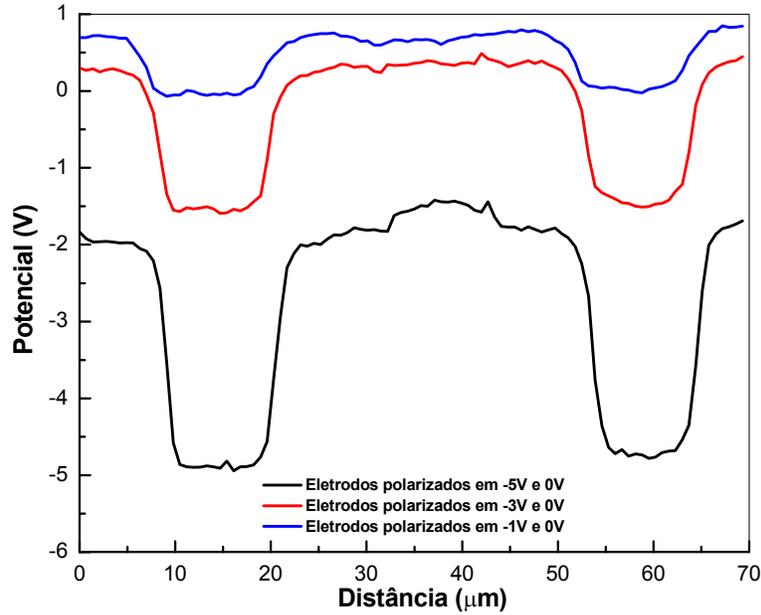


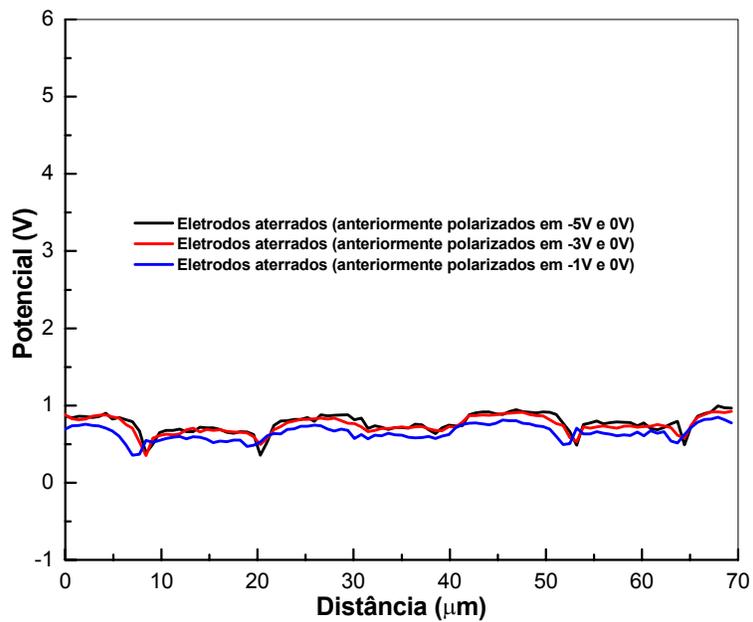
Figura 16. Imagens de SEPM de uma mesma área, para uma superfície de sílica, coberta por arranjos paralelos de eletrodos de ouro. **(a, c, e)** Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: -5V, -3V e -1V respectivamente. Os eletrodos positivos aparecem como trilhas mais claras enquanto que os eletrodos negativos são escuros. **(b, d, f)** Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados.

Os perfis de potenciais elétricos vs. posição (perfis de linha), referentes às imagens da Figura 16, estão apresentados na Figura 17. A superfície de sílica possui um gradiente de potencial elétrico não linear, independente da diferença de potencial aplicada (Figura 17a). Esta superfície possui um “ombro” de potencial elétrico que apresenta valores de potenciais próximos aos dos eletrodos positivos.

Os perfis de linha referentes às imagens com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados (Figura 16 b,d,f) foram obtidos e estão apresentados na Figura 17b. Toda a amostra (ouro-sílica) adquire um excesso de cargas positivas.



(a)



(b)

Figura 17. Perfis de linha referentes às imagens de SEPM da Figura 16. **(a)** Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: -5V, -3V e -1V respectivamente. **(b)** Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 26 μm abaixo do topo de cada imagem.

Depois de adquirir a última imagem da Figura 16, os eletrodos foram novamente conectados a uma fonte de tensão. Uma nova série de imagens foi adquirida utilizando o mesmo procedimento descrito, porém a voltagem aplicada em um dos conjuntos de eletrodos foi de +5V, +3V e +1V respectivamente (Figura 18). Os correspondentes perfis de potenciais elétricos em função da distância (perfis de linha) estão apresentados na Figura 19.

As Figuras 18 e 19 apresentam características semelhantes às observadas nas Figuras 16 e 17. O gradiente de potencial elétrico na sílica não é linear, ou seja, independente da diferença de potencial elétrico aplicado nos eletrodos de ouro são formados “ombros” sobre a superfície de sílica. Quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados a superfície de sílica apresenta uma diferença de potencial na interface ouro-sílica. Isso foi observado nas linhas escuras junto aos eletrodos negativos, após o aterramento. Essas observações são reprodutíveis não ocorrendo a relaxação desses domínios quando os experimentos foram realizados em uma umidade relativa baixa (50% RH).

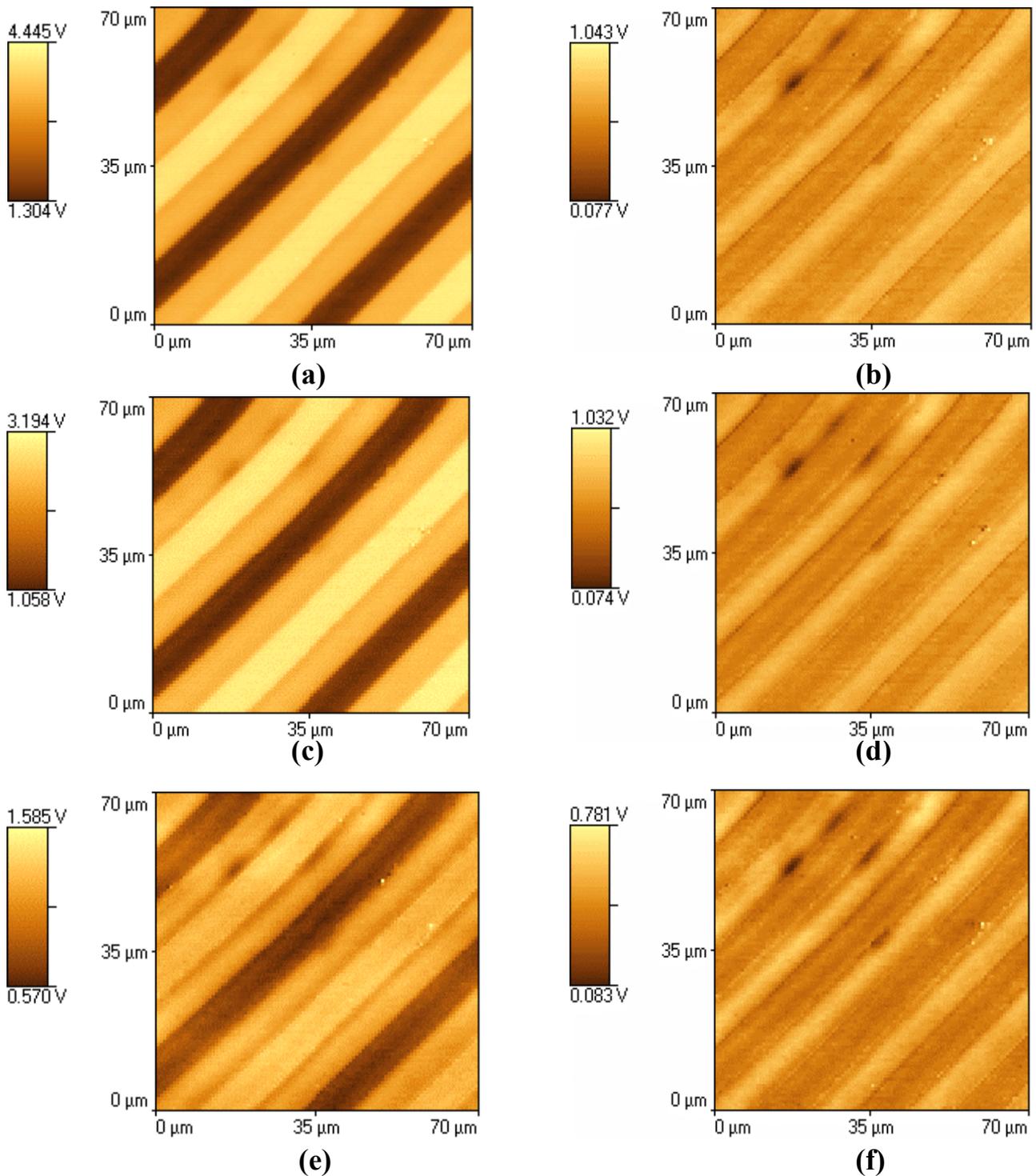
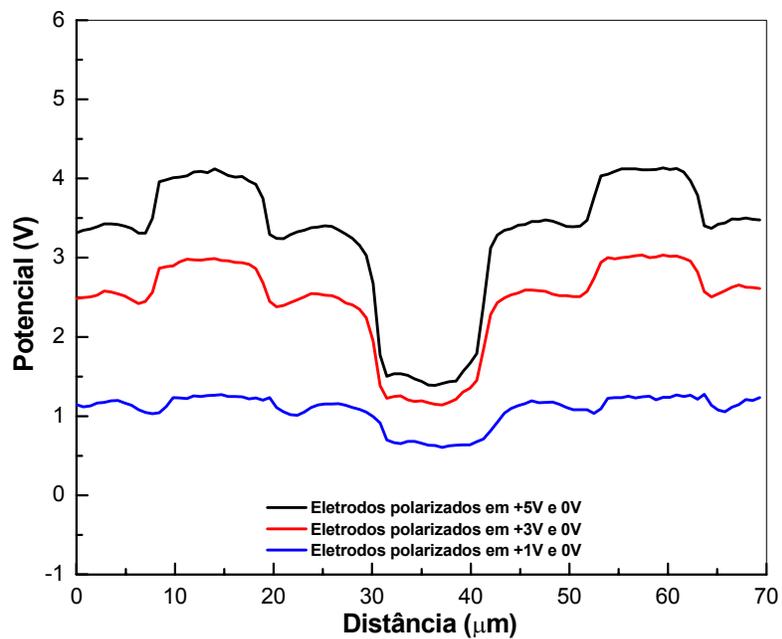
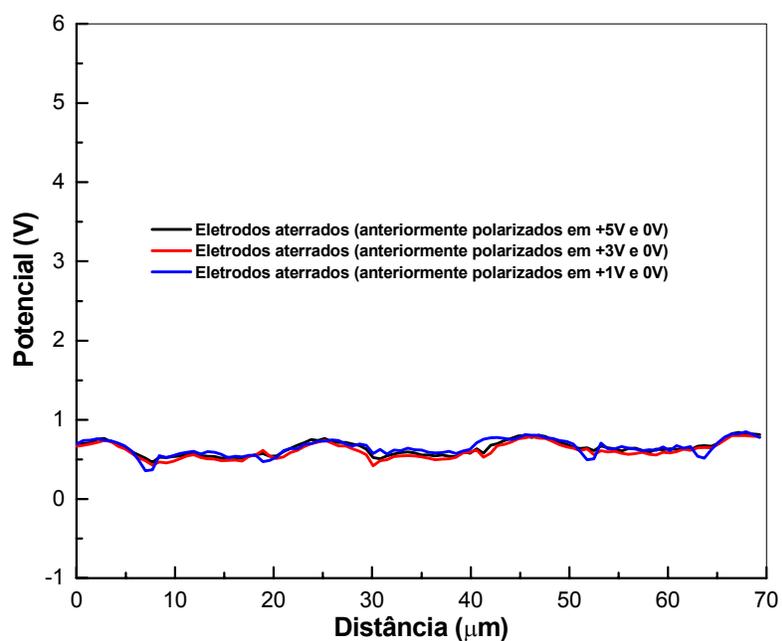


Figura 18. Imagens de SEPM de uma mesma área, para uma superfície de sílica, coberta por arranjos paralelos de eletrodos de ouro. **(a, c, e)** Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: +5V, +3V e +1V respectivamente. Os eletrodos positivos aparecem como trilhas mais claras enquanto que os eletrodos negativos são escuros. **(b, d, f)** Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados.



(a)



(b)

Figura 19. Perfis de linha referentes às imagens de SEPM da Figura 18. **(a)** Um conjunto de eletrodos foi aterrado e o outro polarizado: +5V, +3V e +1V respectivamente. **(b)** Todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Cada perfil foi traçado a 26 μm abaixo do topo de cada imagem.

4.2. Influência da umidade relativa sobre os padrões de potenciais elétricos na superfície de sílica.

A formação e a dissipação dos padrões de potenciais elétricos foram investigadas utilizando a SEPM sob controle ambiental. A Figura 20 apresenta uma imagem de SEPM sob umidade relativa controlada, utilizando atmosfera de argônio e temperatura constante. A imagem foi obtida sob duas condições de umidades relativas que correspondem a 50 e 70% respectivamente. Cada condição foi dividida em duas partes: Inicialmente os eletrodos foram polarizados alternadamente em +4,68V e 0V (parte superior) e finalizada quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados (parte inferior), como está indicado na Figura 20.

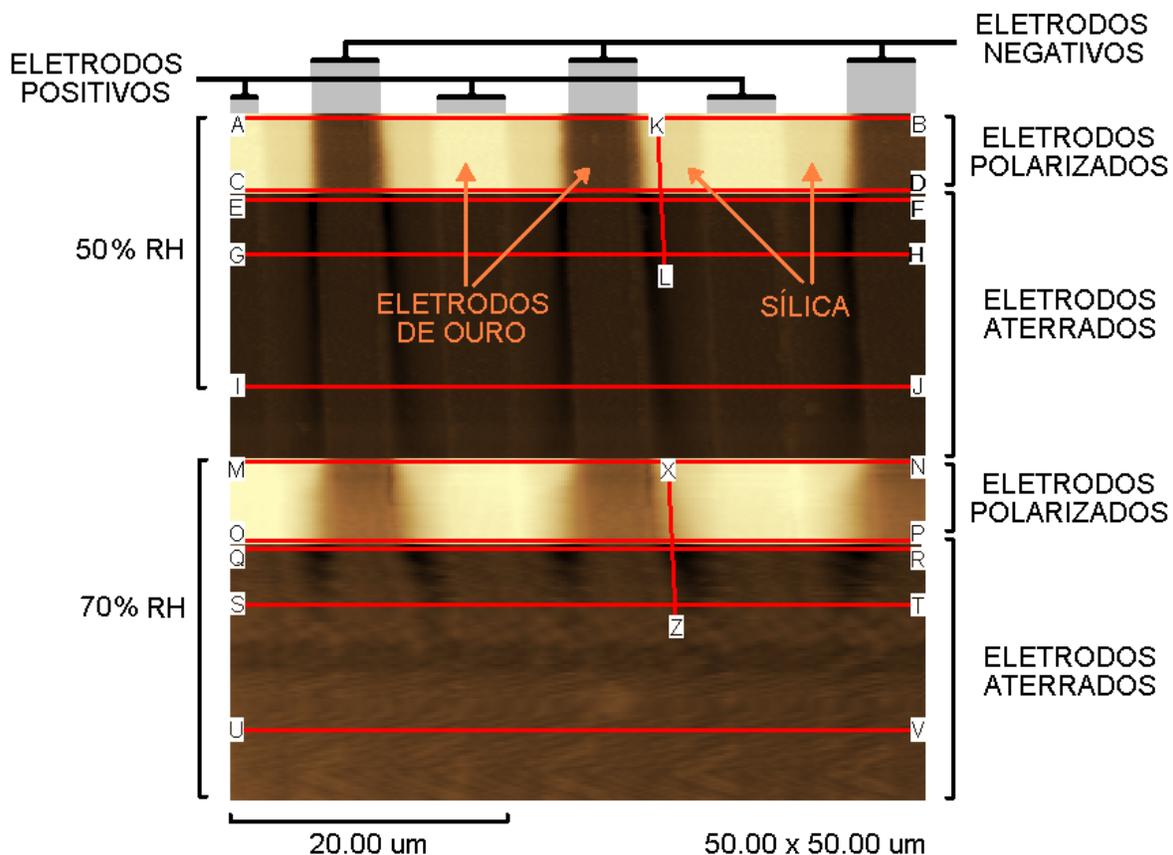


Figura 20. Imagem de SEPM de uma superfície de sílica, recoberta por eletrodos formados por faixas paralelas de ouro. A imagem foi obtida em uma temperatura de 25°C e sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente. Cada condição de umidade foi iniciada com os eletrodos polarizados alternadamente em +4,68V e 0V. Os eletrodos positivos aparecem como as trilhas de ouro mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. Logo após a polarização dos eletrodos foi iniciada a varredura da primeira linha no topo da imagem e as outras linhas foram varridas sucessivamente. Depois de 10 minutos todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados durante 35 minutos.

Quando os eletrodos são polarizados e a amostra é mantida sob umidade relativa de 50%, são observados padrões de potenciais elétricos estáveis sobre a superfície de sílica. Por outro lado, esses padrões são significativamente e rapidamente alterados quando a amostra foi submetida à umidade relativa de 70%.

No entanto, quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados a superfície de sílica apresenta um contraste de potencial elétrico, sob a umidade relativa de 50%. Com o aumento da umidade relativa para 70% os padrões formados desaparecem rapidamente.

Os correspondentes perfis de potenciais elétricos (perfis de linha) da Figura 20 foram obtidos e estão apresentados na Figura 21. Na Figura 21a as linhas AB e CD são muito semelhantes, mostrando que há apenas uma pequena alteração na distribuição dos potenciais elétricos, com o tempo sob umidade relativa de 50%. Por outro lado, a linha MN apresentada na Figura 21b (perfil adquirido logo após a polarização dos eletrodos em 70% RH) é bastante semelhante à linha AB, mas é significativamente diferente da linha OP (Figura 21b). Isto evidencia uma rápida alteração na distribuição de cargas elétricas na superfície da sílica, sob umidade relativa de 70%.

Os padrões observados quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados são mais complexos do que os padrões formados quando os eletrodos foram polarizados. A linha EF apresenta picos negativos, que são reduzidos na linha IJ (50% RH), conforme está apresentado na Figura 21c. Esses resultados são semelhantes aos observados nas Figuras 10 e 15. Observações análogas foram feitas nas linhas QR, ST e UV (Figura 21d) mostrando o decaimento dos picos negativos sobre a superfície de sílica com o tempo. Por outro lado, esses domínios de potenciais elétricos são dissipados rapidamente em 70% quando comparados a 50% RH.

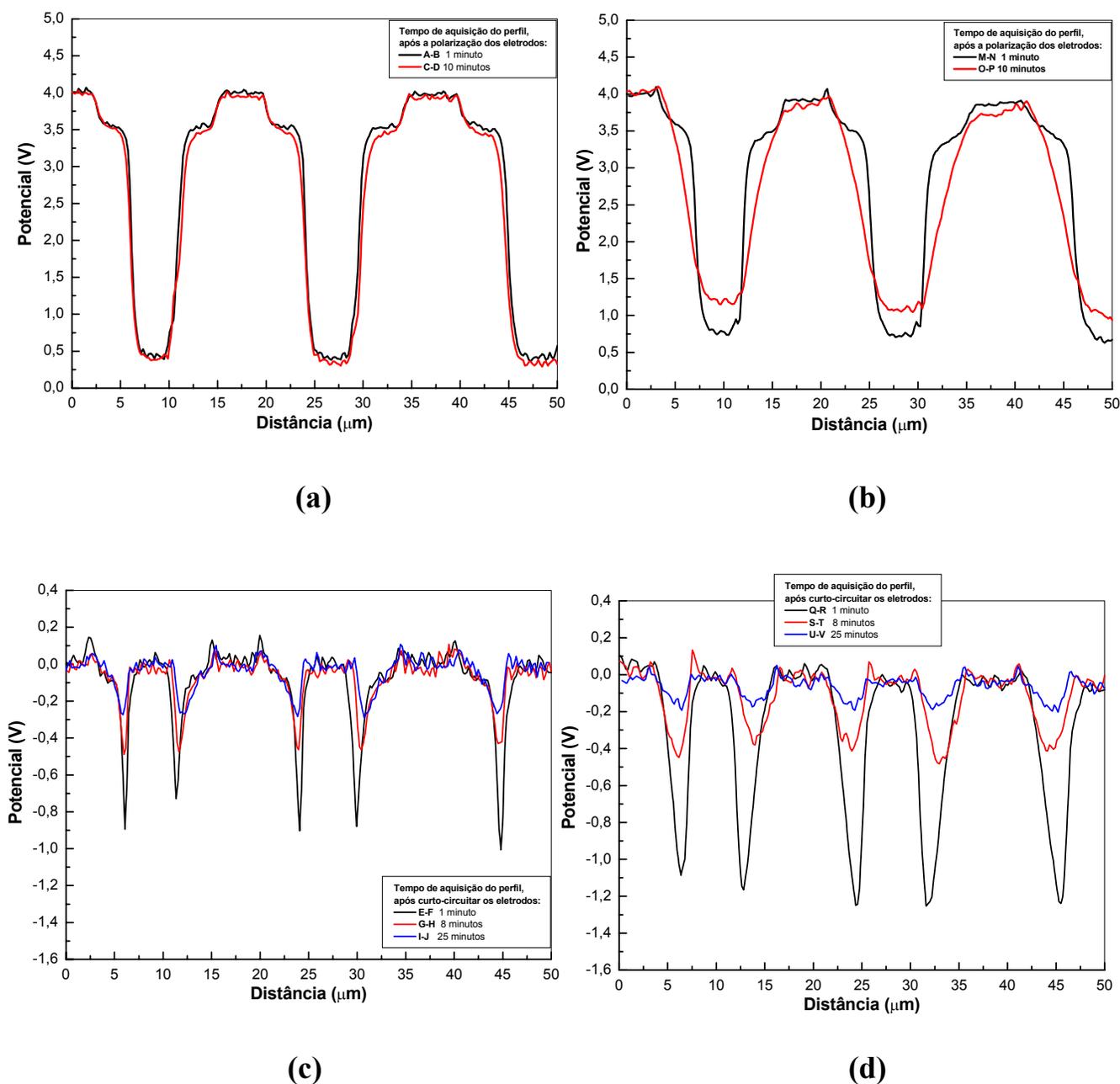


Figura 21. Perfis de linha horizontais referentes à imagem de SEPM da Figura 20. **(a)** e **(b)** Os perfis foram adquiridos quando os eletrodos estavam polarizados alternadamente em +4,68V e 0V, sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente. **(c)** e **(d)** As curvas foram adquiridas quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente.

Para verificar o decaimento dos potenciais elétricos em função da umidade relativa foram traçados perfis de linha nas verticais da imagem obtida na Figura 20, que estão apresentados na Figura 22. Os perfis de linha KL e XZ foram adquiridos em umidades relativas de 50 e 70% respectivamente. Os padrões de potenciais elétricos formados sobre a superfície de sílica diminuem rapidamente sob umidade relativa de 70%, como mostra o perfil XZ.

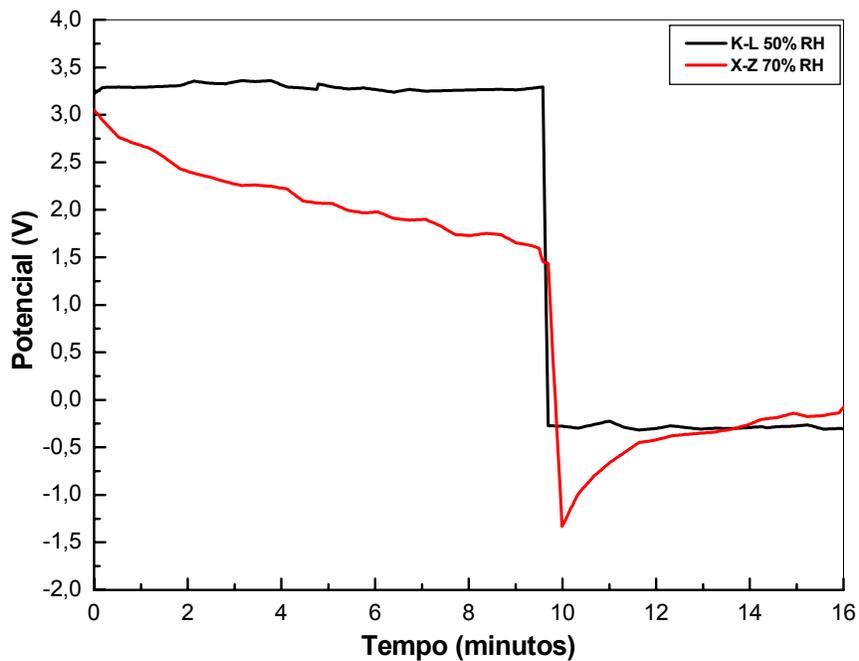
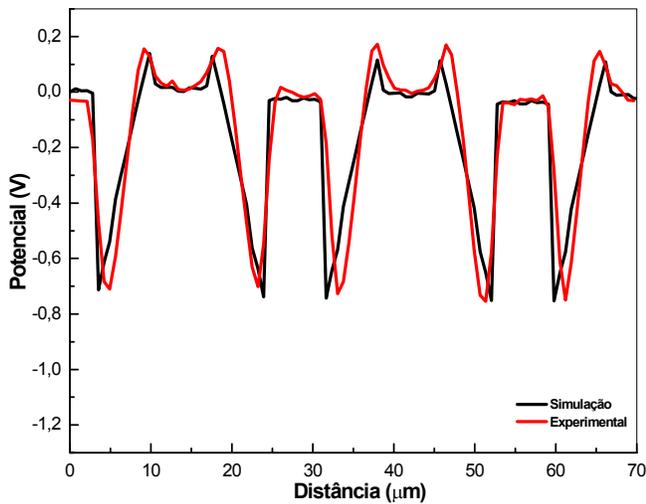
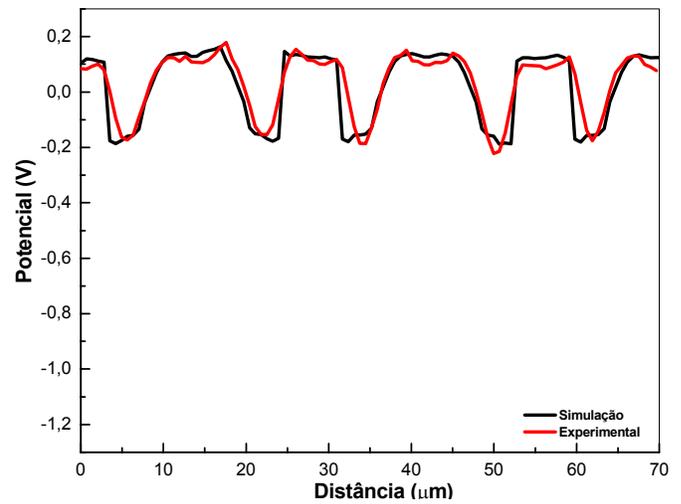


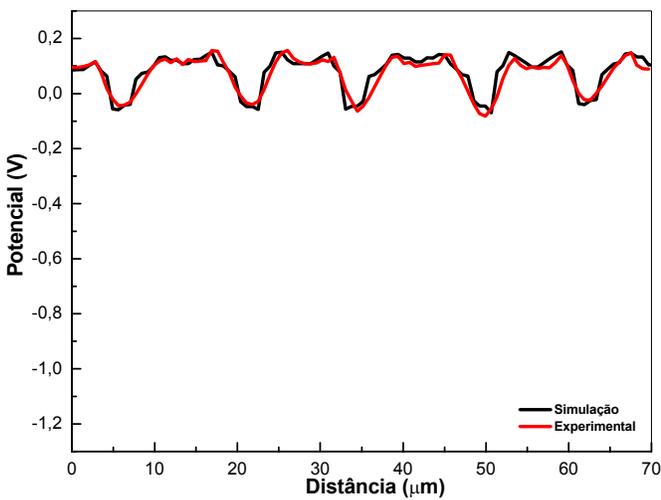
Figura 22. Cinética de decaimento dos potenciais elétricos. Dados obtidos a partir da Figura 20. Os perfis KL e XZ foram obtidos sob umidades relativas de 50 e 70% respectivamente.



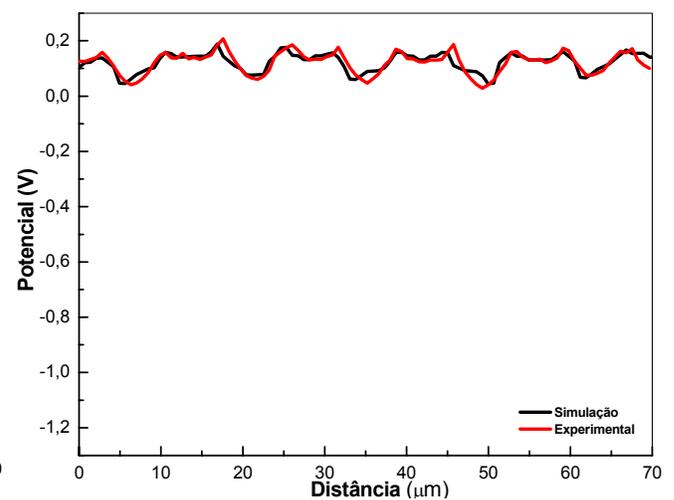
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24. Simulações dos potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas. Os cálculos são referentes aos perfis de linha da Figura 10. A curva em vermelho foi adquirida experimentalmente quando todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados. Os tempos de aquisição do perfil, após curto-circuitar os eletrodos foram: **(a)** 1 minuto e 25 segundos, **(b)** 11 minutos e 25 segundos, **(c)** 21 minutos e 25 segundos e **(d)** 31 minutos e 25 segundos. A curva preta representa a simulação do perfil em vermelho.

O número de cargas em cada pixel é ajustado por tentativa e erro com o objetivo de reproduzir o comportamento experimental. A comparação entre os resultados experimentais e os calculados é feita superpondo as curvas experimentais às curvas calculadas.

Para verificar o decaimento das cargas elementares com o tempo, foram calculadas as concentrações totais dos portadores. A dimensão geométrica da matriz é quadrada correspondendo a $4900 \mu\text{m}^2$.

As concentrações totais de cargas elementares por $4900 \mu\text{m}^2$ referentes aos perfis da Figura 24 (a-d) são: -2100, +330, +1030 e +1680 respectivamente. Logo, as concentrações médias dos portadores em $1 \mu\text{m}^2$ são: -0,43, +0,07, +0,21 e +0,34 respectivamente. Por outro lado, o excesso médio dos portadores de cargas sobre a superfície de sílica é sempre negativo.

5. DISCUSSÃO

5.1. Microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)

5.1.1. Modelo de eletrização da superfície de sílica

Os resultados apresentados nesta dissertação mostram que é possível produzir padrões reprodutíveis de potenciais elétricos em uma superfície de sílica, sob a influência de campos elétricos. Os experimentos foram realizados em condições e equipamentos diferentes, apresentando resultados semelhantes. Quando é aplicada uma diferença de potencial elétrico aos eletrodos de ouro, sobre a superfície de sílica, são formados “ombros” nas curvas de potenciais elétricos, que apresentam valores próximos aos dos eletrodos polarizados positivamente. Esse padrão formado sobre a superfície de sílica é reprodutível, sendo observado em todas as imagens de SEPM obtidas. Esse “ombro” é alterado com o tempo e em altas umidades relativas (70% RH), ele é dissipado rapidamente. Quando todos os eletrodos são curto-circuitados e aterrados observa-se a existência de um excesso de cargas negativas sobre a superfície de sílica que se formou quando os eletrodos estavam polarizados. Esses resultados são reprodutíveis, independentes da polarização dos eletrodos. Os domínios negativos formados sobre a sílica são dissipados com o tempo.

A partir dos resultados obtidos inicialmente foi proposto um modelo para o acúmulo de cargas na superfície de sílica³⁶. Esse modelo prevê que a cinética de formação e dissipação de cargas dependa fortemente da umidade relativa do ar e essa previsão foi posteriormente verificada em condições experimentais muito controladas, de umidade relativa, composição da atmosfera e temperatura.

O modelo é o seguinte: a superfície de sílica (Figura 25) adsorve água, formando grupos silanóis, que são ácidos de Brønsted⁵² e clusters de água com excesso de cargas positivas. A superfície de sílica adquire o excesso de portadores de cargas devido à

adsorção de íons presentes na atmosfera⁵³. A Figura 26 mostra a superfície de sílica com grupos silanóis e prótons positivos adsorvidos.

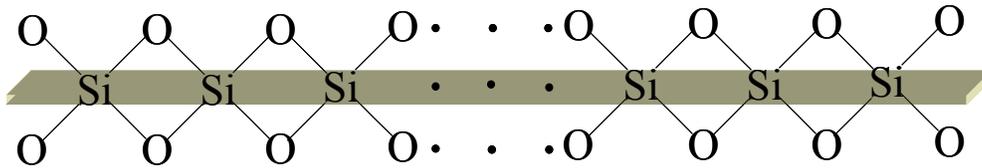


Figura 25. Superfície de sílica, na ausência de água atmosférica.

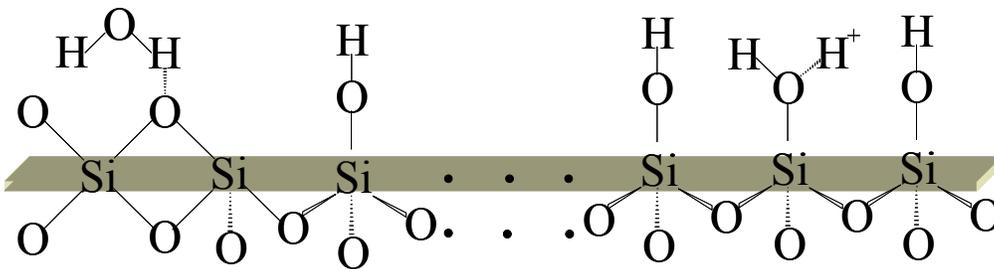


Figura 26. Grupos silanóis e prótons adsorvidos na superfície de sílica.

Quando os eletrodos são polarizados, prótons dos grupos silanóis e prótons adsorvidos são reduzidos no cátodo, devido à injeção de elétrons dos eletrodos negativos. Por outro lado, grupos hidroxilas são descarregados nos eletrodos positivos, como está apresentado na Figura 27a. Logo, os prótons são descarregados, ocorrendo o desprendimento de H₂ e os grupos hidroxilas são dissipados, formando O₂ e H₂O (Figura 27b). Quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados são formados grupos silicatos negativos e imobilizados e grupos adsorvidos sobre a superfície de sílica (Figura 27c).

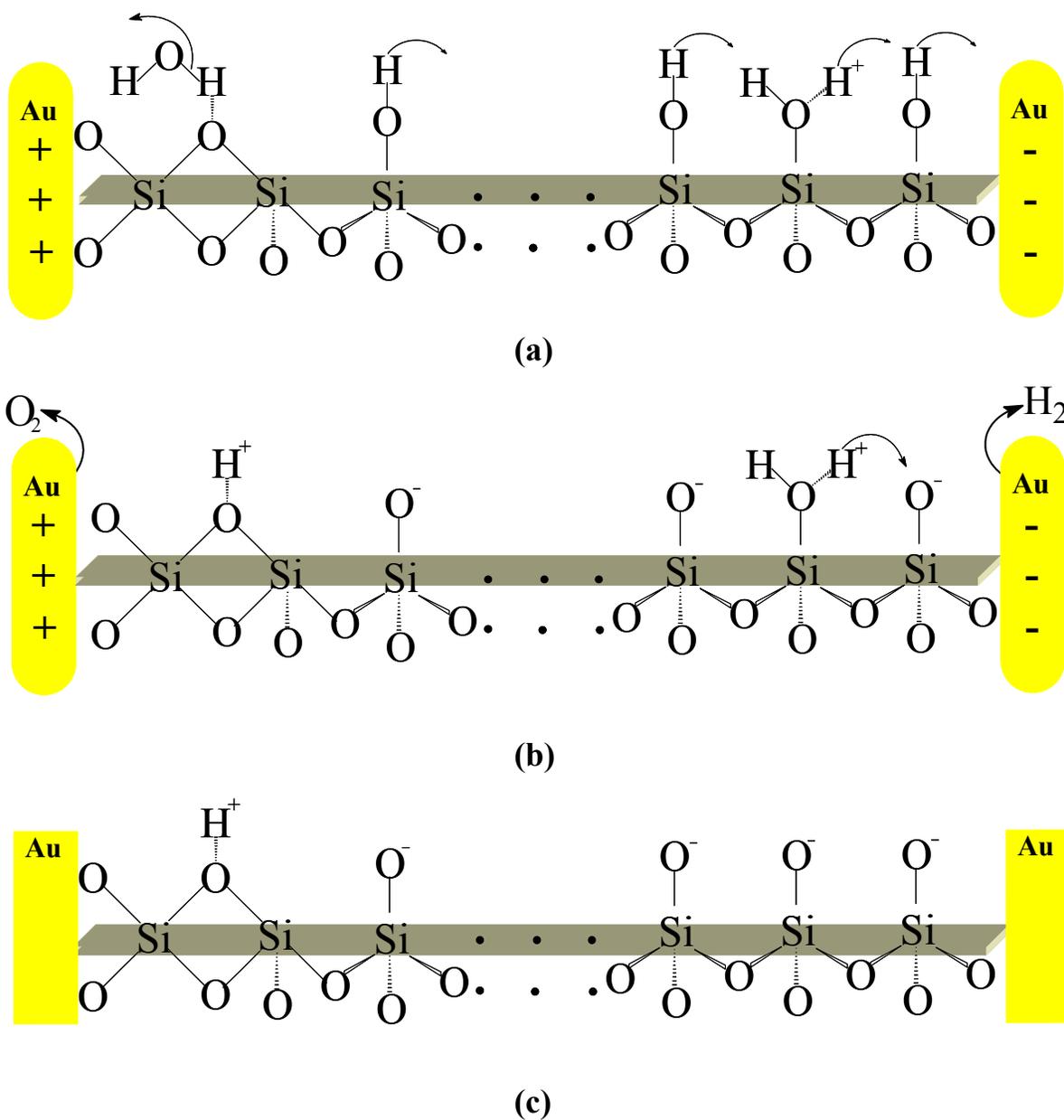


Figura 27. Modelo da eletrização da superfície de sílica quando os eletrodos estão polarizados. **(a)** Deslocamento de H^+ em direção aos eletrodos negativos e dissipação dos grupos hidroxilas nos eletrodos positivos. **(b)** Evolução de H_2 e O_2 . **(c)** Formação de grupos SiO^- e $SiOH^+$ quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados.

Portanto, a superfície de sílica adquire, durante a polarização dos eletrodos, um excesso de cargas negativas, devido à maior mobilidade de H^+ . A superfície de sílica vizinha aos eletrodos positivos torna-se mais negativa, devido à maior proximidade dos eletrodos.

Quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados, os domínios negativos e positivos de cargas desaparecem lentamente, ocorrendo um aumento nos potenciais elétricos sobre a superfície de sílica. Neste caso, os grupos SiO^- (silicatos) na superfície da sílica são neutralizados, devido à adsorção de íons presentes na atmosfera. Logo, clusters de água com excesso de íons positivos são adsorvidos nesta superfície⁵³.

O modelo proposto prevê que há uma grande influência da água em fase vapor, nos padrões de cargas formados sobre a superfície de sílica. Os resultados obtidos confirmam o modelo proposto³⁶, mostrando uma grande influência da umidade relativa sobre a velocidade de formação e dissipação dos padrões e sobre a densidade de cargas resultantes.

5.2. Simulação dos padrões de potenciais elétricos a partir de uma distribuição de cargas estáticas

Os padrões de cargas formados sobre a superfície da sílica e suas concentrações foram calculados, admitindo que os potenciais elétricos na amostra com todos os eletrodos curto-circuitados e aterrados são devidos a cargas elétricas localizadas na superfície. Esses cálculos não informam sobre a natureza dos portadores de cargas, mas eles permitem que as suas concentrações sejam estimadas, o que é essencial para planejar experimentos analíticos de identificação dos portadores de cargas.

A concentração total das cargas no mapa de potencial elétrico calculado (Figura 24a) é de -2100 unidades de cargas por $4900 \mu\text{m}^2$, logo o número médio de cargas elementares em $1 \mu\text{m}^2$ é de -0,43 unidades. A concentração de cargas na superfície de sílica é -2 unidades por $1 \mu\text{m}^2$.

Após 30 minutos de relaxação com os eletrodos curto-circuitados, a superfície da amostra (ouro-sílica) mostra um excesso de portadores de cargas positivos (Figura 24d). A concentração total das cargas no mapa de potencial elétrico calculado é de 1680 unidades de cargas por $4900 \mu\text{m}^2$. Logo, o número médio de cargas elementares em $1 \mu\text{m}^2$ é de 0,34 unidades. Na superfície de sílica o número médio de cargas elementares é -0,09 unidades em $1 \mu\text{m}^2$.

A comparação entre as densidades de cargas obtidas mostra que a polarização dos eletrodos causa três tipos de eventos: 1) a remoção de íons positivos adsorvidos sobre a sílica; 2) a remoção de prótons de grupos silanol; 3) a descarga de grupos hidroxilas da água adsorvida.

Entretanto, as concentrações superficiais de reagentes e produtos, nestes eventos, são sempre muito baixas, de maneira que a sua detecção analítica será uma tarefa difícil.

6. CONCLUSÃO

É possível gerar padrões de eletrização de superfícies de sílica, bem definidos e reprodutíveis.

A formação e a dissipação dos padrões de cargas na superfície de sílica são fortemente influenciadas pela umidade relativa.

Os padrões são interpretados usando um modelo baseado na quimisorção acompanhada de reações eletródicas, que provavelmente pode ser aplicado em muitos outros casos.

Os portadores de cargas negativas na superfície de sílica são grupos silicatos de mobilidade muito baixa. Os portadores de cargas positivos são íons adsorvidos da atmosfera.

7. APÊNDICE

7.1. Código fonte do programa C++

Autor: Renato Galembeck

```
#include <math.h>
#include <conio.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#define kar 9e9
#define carga_elementar 1.6019e-19
#define maxmem 32000000

int main ()

{
double sonda;
char arqc[80];
FILE *in;
double status;
double temp;
int LC;
int i;
int j;
int k;
int l;
double **cargas;
```

```

double **respostas;
double *VLA;
double LA;
double R;
double dx;
double dy;
FILE *out;
char arqf [80];
double soma;
double mem;
char tecla;

//clrscr();
//gotoxy(30,12);
//printf("Memoria RAM: ");
//scanf("%lf",&maxmem);

do{
clrscr();
gotoxy(10,2);
printf("CALCULO DE POTENCIAIS ELETRICOS");
gotoxy(7,4);
printf("CAUSADOS POR CARGAS ELETROSTATICAS");
gotoxy(5,7);
printf("Altura da sonda: ");
scanf("%lf",&sonda);
gotoxy(5,9);
printf("Qual o nome do arquivo com o mapa da distribuicao das cargas?\n  ");

```

```

scanf("%s",&arqc);
in=fopen(arqc,"r");
//verificando se o arquivo é válido
if (in==NULL)
{
printf("arquivo invalido %s\n", arqc);
exit(1);
}
//lendo a dimensão das matriz de cargas
status=fscanf(in,"%d", &LC);
if ( (status==NULL) && (status==EOF) )
{
printf("nao consigo ler %s\n", arqc);
exit(1);
}
//testando memória
if (LC*sizeof(double*) + LC*LC*sizeof(double) > maxmem)
{
printf("Memoria insuficiente. Tchau!!!\n");
exit(1);//programa abortado
}
mem = maxmem;
mem = maxmem - (LC*sizeof(double*) + LC*LC*sizeof(double));
//alocando memoria...
cargas = (double**) malloc (sizeof(double*) * LC);
if (cargas != NULL)
{
for (i=0;i<LC;i++)

```

```

    {
        cargas[i] = (double*) malloc (sizeof(double) * LC);
        if (cargas[i] == NULL)
        {
            printf("Nao posso alocar memoria \n");
            exit(1);
        }
    }
}

else//caso a memória seja insuficiente...
{
    printf("Nao posso alocar memoria \n");
    exit(1);
}

//leitura da matriz de cargas
soma = 0;
for(i=0;i<LC;i++)
    for(j=0;j<LC;j++)
    {
        status=fscanf(in, "%lf", &temp);
        cargas[i][j] = temp;
        soma = soma + cargas[i][j];
        if ((status==NULL) && (status==EOF))
        {
            printf("Arquivo invalido\n");
        }
    }
gotoxy(5,12);

```

```

printf("Somatorio das cargas desse arquivo: %e",soma);
fclose(in);//fechando pra não ficar aberto
gotoxy(5,14);
printf("Qual as dimensoes da amostra (em metros)?\n  Largura: ");
scanf("%lf",&LA);
printf("  Comprimento: %e",LA);
mem = mem - sizeof(double) * LC;
VLA = malloc (sizeof(double) * LC);
for(i=0;i<LC;i++)
{
    VLA[i] = ((LA)/(LC-1))*i;
}
//testando memória
if (LC*sizeof(double*) + LC*LC*sizeof(double) > mem)
{
    printf("Memoria insuficiente. Tchau!!!\n");
    exit(1);//programa abortado
}
mem = maxmem - (LC*sizeof(double*) + LC*LC*sizeof(double));
//alocando memoria...
respostas = (double**) malloc (sizeof(double*) * LC);
if (respostas != NULL)
{
    for (i=0;i<LC;i++)
    {
        respostas[i] = (double*) malloc (sizeof(double) * LC);
        if (respostas[i] == NULL)
        {

```

```

        printf("Nao posso alocar memoria \n");
        exit(1);
    }
}
}
else//caso a memória seja insuficiente...
{
    printf("Nao posso alocar memoria \n");
    exit(1);
}
gotoxy(5,18);
printf("Digite o nome do arquivo de respostas:\n  ");
scanf("%s",&arqf);
out=fopen(arqf,"w");
if (out==NULL)
{
    printf("arquivo invalido %s\n", arqf);
    exit(1);
}
gotoxy(32,21);
printf("calculando...");
for(i=0;i<LC;i++)
{
    fprintf(out,"%e", VLA[i]);
    fprintf(out," %e", VLA[i]);
    for(j=0;j<LC;j++)
    {
        soma = 0;

```

```

for(k=0;k<LC;k++)
    for(l=0;l<LC;l++)
        {
            dx = VLA[i] - VLA[k];
            dy = VLA[j] - VLA[l];
            R = sqrt((dx*dx)+(dy*dy)+(sonda*sonda));
            R = cargas[k][l]*carga_elementar*kar/R;
            soma = soma + R;
        }
    fprintf(out, " %e",soma);
}
fprintf (out,"\n");
}
fclose(out);
gotoxy(32,21);
printf("      ");
gotoxy(17,23);
printf("Sair = ESC      Nova conta = qualquer tecla");
tecla=getch();}
while(tecla!=27);
return 0;
}

```

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bailey, A. G. **The charging of insulator surfaces.** *Journal of Electrostatics* 51-52 (2001) 82-90.
- (2) Taylor, D. M.; Secker, P. E. **Industrial electrostatics: fundamentals and measurements.** Research Studies Press, England (1994) pg. 6.
- (3) Lungu, M. **Electrical separation of plastic materials using the triboelectric effect.** *Minerals Engineering* 17 (2004) 69-75.
- (4) Frenot, A.; Chronakis, I. S. **Polymer nanofibers assembled by electrospinning.** *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 64-75.
- (5) Crowley, J. M. **Fundamentals of applied electrostatics.** Laplacian Press, Morgan Hill, California, (1999) pg. 40-41.
- (6) Hogue, M. D.; Buhler, C. R.; Calle, C. I.; Matsuyama, T.; Luo, W.; Groop, E. E.; **Insulator-insulator contact charging and its relationship to atmospheric pressure.** *Journal of Electrostatics* 61 (2004) 259-268.
- (7) Németh, E.; Albrecht, V.; Schubert, G.; Simon, F. **Polymer tribo-electric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity.** *Journal of Electrostatics* 58 (2003) 3-16.
- (8) Chen, G.; Tay, T. Y. G.; Davies, A. E.; Tanaka, Y.; Takada, T. **Electrodes and charge injection in low-density polyethylene.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 8 (2001) 867-873.
- (9) Bigarré, J.; Hourquebie, P. **Characterization of charge trapping in insulating films by a scanning electron microscope.** *Journal Applied Physics* 85 (1999) 7443-7447.
- (10) Gressus, C. **Characterization of non-conducting materials: a promise of quality and productivity improvements in various industrial fields.** *Polymer International* 50 (2001) 756-772.
- (11) Berta, I. **Static control.** *Journal of Electrostatics* 63 (2005) 679-685.
- (12) <http://www.jci.co.uk/ControlStatic.html>. Último acesso dia 10/06/05.

- (13) Glor, M. **Electrostatic ignition hazards in the process industry.** *Journal of Electrostatics* 63 (2005) 447-453.
- (14) <http://www.esda.org/basics/part3.cfm>. Último acesso dia 10/06/05.
- (15) Cooper, D.; Linke, R. **ESD: Another kind of lethal contaminant?** *Data Storage* (1997) 1-5.
- (16) Murtomaa, M.; Savolainen, M.; Christiansen, L.; Rantanen, J.; Laine, E.; Yliruusi, J. **Static electrification of powders during spray drying.** *Journals of Electrostatics* 62 (2004) 63-72.
- (17) <http://www.emea.eu.int>. Último acesso dia 10/06/05.
- (18) Murtomaa, M.; Ojanen, K.; Laine, E.; Poutanen, J. **Effect of detergent on powder triboelectrification.** *European Journal of Pharmaceutical Science* 7 (2002) 195–199.
- (19) Giles, M. R. **Electrostatic hazards in liquids and relevance to process chemistry.** *Organic Process Research & Development* 7 (2003) 1048-1050.
- (20) <http://www.esdjournal.com>. Último acesso dia 10/06/05.
- (21) Galembeck, F.; Ramos, A. F.; Gouveia, R. F. **Eletricidade estática: onde ficam as cargas?** *Ciência Hoje* 35 (2004) 32-38.
- (22) Declaração de Carolyn Merritt, do **Chemical Safety and Hazard Investigation Board**, em *Chemical and Engineering News June 23* (2003) pg. 34.
- (23) Cheran, L. E.; Liess, H. D.; Thompson, M. **Scanning Kelvin microprobe in the tandem analysis of surface topography and chemistry.** *Analyst* 124 (1999) 961-970.
- (24) Keslerek, A. J.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. **Electric charge clustering and migration in latex films: a study by scanning electric potential microscopy.** *Langmuir* 17 (2001) 7886-7892.
- (25) Galembeck, A.; Costa, C. A. R.; Silva, M. C. V. M.; Souza, E. F.; Galembeck, F. **Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribution in dielectrics.** *Polymer* 42 (2001) 4845-4851.
- (26) Galembeck, F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, A.; Silva, M. C. V. M. **Supramolecular ionics: electric charge partition within polymers and others non-conducting solids.** *An. Acad. Bras. Cienc.* 73 (2001) 495-510.

- (27) Ramos, A. F. **Estudo da eletrização e do decaimento de potenciais eletrostáticos em polímeros isolantes.** *Dissertação de mestrado.* Instituto de Química – Unicamp. Março de 2005.
- (28) Chen, G.; Tanaka, Y.; Takada, T.; Zhong, L. **Effect of polyethylene interface on space charge formation.** *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 11 (2004) 113-121.
- (29) Sahli, S.; Bellel, A.; Ziari, Z.; Kahlouche, A.; Segui, Y. **Measure and analysis of potential decay in polypropylene films after negative corona charge deposition.** *Journals of Electrostatics* 57 (2003) 169-181.
- (30) Wang, N.; Zhou, Y.; Liu, H.; Gao, B.; Liang, X.; Guan, Z.; Takada, T. **Effect of crystallinity on the space charge properties of polyethylene.** *Journal of Electrostatics* 63 (2005) 649-656.
- (31) Davidson, J. L.; Williams, T. J.; Bailey, A. G.; Hearn, G. L. **Characterisation of electrostatic discharges from insulating surfaces.** *Journal of Electrostatics* 51-52 (2001) 374-380.
- (32) Castle, G. S. P.; Schein, L. B. **General model of sphere-sphere insulator contact electrification.** *Journal of Electrostatics* 36 (1995) 165-173.
- (33) Castle, G. S. P. **Contact charging between insulators.** *Journal of Electrostatics* 40-41 (1997) 13-20.
- (34) Schein, L. B. **Electrophotography and development physics.** Springer/Laplacian press, (1996) 2nd ed. *Apud* Castle, G. S. P. **Contact charging between insulators.** *Journal of Electrostatics* 40-41 (1997) 13-20.
- (35) Masuda, H.; Yasuda, D.; Ema, A.; Tanoue, K. **Effects of oxidization and adsorbed moisture on time change in tribo-electrification of powder particles.** *Kona* 22 (2004) 168-176.
- (36) Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. **Electrostatic patterning of a silica surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid.** *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 4631-4637.

- (37) Thomson, W.; (Lord Kelvin). **Contact electricity of metals.** *Philosophical Magazine* 46 (1898) 82-120. *Apud* Nonnenmacher, M.; O' Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. **Kelvin probe force microscopy.** *Applied Physics Letter* 58 (1991) 2921-2933.
- (38) Nonnenmacher, M.; O' Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. **Kelvin probe force microscopy.** *Applied Physics Letter* 58 (1991) 2921-2933.
- (39) Cheran, L. E.; Thompson, M. **Sub-micrometer imaging of metal surface corrosion by scanning Kelvin nanoprobe.** *The Analyst* 129 (2004) 406-409.
- (40) Thompson, M.; Cheran, L. E.; Zhang, M.; Chacko, M.; Huo, H.; Sadeghi, S. **Label-free detection of nucleic acid and protein microarrays by scanning Kelvin nanoprobe.** *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2005) 1471-1481.
- (41) Li, W.; Li, D. Y. **On the correlation between surface roughness and work function in copper.** *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005) 64708-64708-6.
- (42) Cheran, L. E.; McGovern, M. E.; Thompson, M. **Surface immobilized biochemical macromolecules studied by scanning Kelvin microprobe.** *Faraday Discussion* 116 (2000) 23-34.
- (43) Taylor, D. M.; Morris, D.; Cambridge, J. A. **Time evolution of the electric field at electrode interfaces with conducting polymers.** *Applied Physics Letters* 85 (2004) 5266-5268.
- (44) Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. **Atomic force microscopy.** *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930-933.
- (45) Braga, M.; Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. **Scanning electric potential microscopy imaging of polymer latex films** *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 3005-3011.
- (46) Braga, M.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. **Hydrophobic polymer modification with ionic reagents: polystyrene staining with water-soluble dyes.** *Langmuir* 19 (2003) 7580-7586.
- (47) Griffiths, D. J. **Introduction to electrodynamics.** (1999) 3rd ed., pg. 60.
- (48) O código C++ foi programado por Renato Galembeck.

(49) Smith, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais.** (1998) 3rd ed., pg. 203.

(50) Milazzo, G. **Electrochemistry.** (1963) 1st ed., pg. 68.

(51) Pépin, M. P.; Wintle, H. J. **Charge injection and conduction on the surface of insulators.** *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 5870-5879.

(52) Iler, R. K. **The chemistry of silica.** (1979) pg. 623.

(53) Suck, S. H.; Wetmore, A. E.; Chen, T. S.; Kassner, J. L. **Role of various water clusters in IR absorption in the 8-14 μm window region.** *Applied Optics* 21 (1982) 1610-1614.