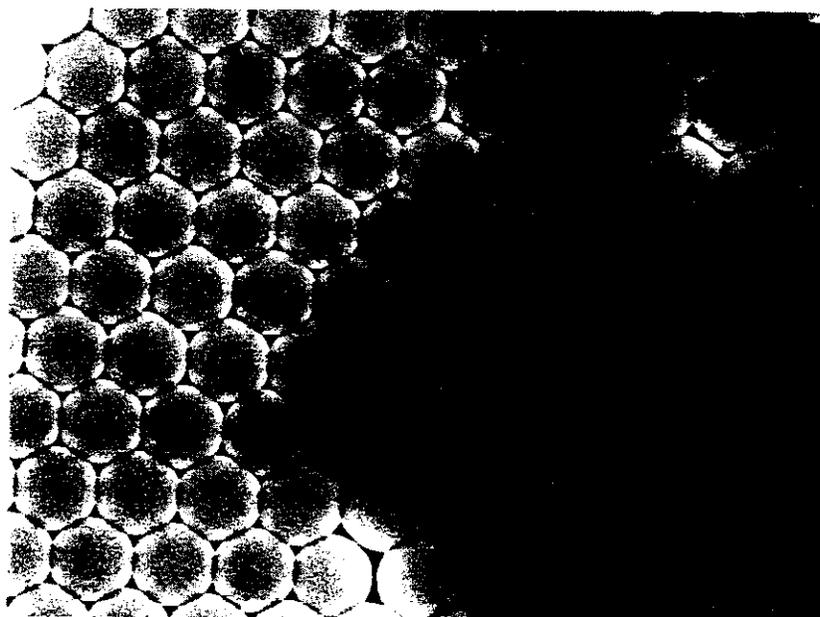


Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química

Tese de Doutorado



# Topoquímica de Filmes de Partículas de Látex de Poli(estireno-co-acrilamida)



Doutorando - Érico Teixeira Neto

Orientador - Prof. Dr. Fernando Galembeck

Setembro de 2003

UNIDADE	IIR
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	T235t
V	EX
TOMBO BC/	F. 503
PROC.	16/11/2004
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	1,00
DATA	19/01/2004
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

BIBID. 309722

T235t      Teixeira Neto, Érico.  
 Topoquímica de filmes de partículas de látex de poli(estireno-co-acrilamida) / Érico Teixeira Neto. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Fernando Galembeck

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

1. Látex de poli(estireno-co-acrilamida)  
 2. Filmes de partículas. 3. Microscopia.  
 4. Auto-ordenamento. I. Galembeck, Fernando.  
 II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

À minha família,  
meu avô Gabriel,  
meus pais Dilson e Nanci,  
e meu irmão Alessandro, Ana e Gabriel

e

à Laís,  
com muito carinho.

# *Agradecimentos*

Agradeço à Fapesp pela bolsa de estudos concedida e ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos e Pronex/Finep/MCT pelo financiamento.

Ao Prof. Fernando Galembeck pelo seu empenho na minha formação e pela sua contribuição ao projeto.

Aos colegas do grupo Alex, Amauri, André Herzog, Emerson, Juliane, Lay Theng, Leonardo, Mantovani, Márcia, Mauro e Melissa pela convivência.

Um agradecimento especial ao Carlos Costa pela minha iniciação nas técnicas de microscopia de sonda e pelas valorosas discussões decorrentes.

Ao Carlos Leite pela minha iniciação nas técnicas de microscopia eletrônica e pelas discussões sobre o tema.

Aos funcionários do Instituto de Química e em especial aos do laboratório do Prof. Galembeck, Ana, Duque, Fátima, Maria do Carmo e Michele pela cooperação.

Ao Prof. Dr. Gerd Kaupp por me receber na Alemanha.

# Curriculum Vitae

## **Érico Teixeira Neto**

Rua Lázaro Arruda, 189  
Recanto do Parque  
CEP - 13253-404  
Itatiba - SP

Telefone - 11 4524 8958  
e-mail - erico\_teixeira\_netto@yahoo.com.br

### **Formação Acadêmica**

- Doutorado em Química, na área de Físico-Química, título da tese: "Topoquímica de Filmes de Partículas de Látex de Poli(estireno-co-acrilamida)", período: agosto de 1999 a setembro de 2003. Bolsa de estudos FAPESP. Orientador Prof. Dr. Fernando Galembeck.
- Mestrado em Química, na área de Físico-Química, título da dissertação: "Estruturas de Fluxo em uma Câmara Cilíndrica de Fundo Rotatório: Construção, Caracterização e Experimentos com Soluções Poliméricas", período: agosto de 1997 a julho de 1999. Bolsa de estudos CNPq. Orientador Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.
- Superior em Química, na modalidade Bacharelado em Química Tecnológica, na UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas, concluído em dezembro de 1996.

### **Experiência de Pesquisa**

- Pesquisador visitante na Universidade de Oldenburg, na Alemanha, como parte do projeto de doutorado, título do projeto: "Aplicação da Técnica de SNOM para o Estudo da Morfologia de Filmes de Partículas do Látex PS-AAM.", período: maio a novembro de 2002. Financiado por uma bolsa da FAPESP. Supervisor Prof. Dr. Gerd Kaupp.
- Iniciação Científica, na área da Química dos Organometálicos, título do trabalho: "Síntese e Reatividade de 'Clusters' Carbonílicos de Ósmio", período: outubro de 1994 a fevereiro de 1996. Bolsa de estudos CNPq. Orientadora Profa. Dra. Maria Domingues Vargas.

### **Experiência de Ensino**

- Instrutor de Microscopia, Curso de Microscopia do Instituto do Milênio de Materiais Complexos, 20-24 de janeiro de 2003.
- Auxiliar Didático, Química Geral Experimental (QG-109), primeiro semestre de 1999.
- Auxiliar Didático, Química Inorgânica Experimental (QI-241), segundo semestre de 1998.

### **Publicações**

- **Teixeira-Neto, E.**, Kaupp, G., Galembeck, F., "Latex Particle Heterogeneity and Clustering in Films", submetido.
- **Teixeira-Neto, E.**, Kaupp, G., Galembeck, F., "Latex Serum Solute Detection by SEPM, SNOM and SC microscopy", submetido.
- Galembeck, F., Leite, C.A.P., da Silva, M.D.V.M., Keslerek, A.J., Costa, C.A.R., **Teixeira-Neto, E.**, Rippel, M.M., Braga, M., "Polymer Electrostatics: Detection and Speciation of Trapped Electric Charges by Electric Probe and Analytical Electron Microscopy", *Macromolecular Symposia* **189**, 15 (2002).
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Substrate Effect on Latex Particle Self-Arraying: a SEPM Study", *Colloids Surf. A* **207**, 147 (2002).

- **Teixeira-Neto, E.**, Costa C.A.R., Galembeck, F., "PS-AAM Latex Particle Shrinkage Under FESEM Image Acquisition Conditions", *Acta Microscopica*, **1A**, 249 (2001).
- Costa C.A.R., Radovanovic, E., **Teixeira-Neto, E.**, Gonçalves, M.C., Galembeck, F., "A Procedure for SPM Tip Recovery", *Acta Microscopica*, **1A**, 321 (2001).
- Sabadini, E., **Teixeira-Neto, E.**, "Vortex Breakdown Produced in a Cylindrical Rotating End Wall", *J. Visualization* **4**, 310 (2001).
- **Teixeira-Neto, E.**, Leite, C.A.P., Cardoso, A.H., Silva, M.C.V.M., Braga, M. and Galembeck, F., "Latex Fractionation by Sedimentation and Colloidal Crystallization: the Case of Poly(styrene-co-acrylamide)", *J. Colloid Interface Sci.* **231**, 182 (2000).
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Self-Arraying and Topochemistry of the Poly(styrene-co-acrylamide) Latex", *Acta Microscopica*, **9A**, 257 (2000).

### **Participação em Congressos**

- Galembeck, F., Silva, M.C.V.M., **Teixeira-Neto, E.**, Rippel, M.M., Costa, C.A.R., Leite, C.A.P., Valadares, L.F., Ramos, A.F., Rosseto, R., Zolezi, R., Murakami, M.M., "Nanodomínios Elétricos em Polímeros e outros Dielétricos", Livro de Resumos da 1ª Oficina sobre Nano Ciência e Tecnologia, Campinas, 2003, pg. 5.
- **Teixeira-Neto, E.**, Kaupp, G., Galembeck, F., " Distribuição de Solutos do Soro do Látex PS-AAM em Monocamadas de Partículas, Investigada por SNOM", Proceedings of the 26<sup>th</sup> Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, 2003, QC-012.
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "The Influence of the Fiber Probe Shape on the Optical Contrast Obtained by SNOM", 2<sup>nd</sup> Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, Búzios, 2003, tec05.
- **Teixeira-Neto, E.**, Costa, C.A.R., Galembeck, F., "PS-AAM Latex Particles Shrinkage Under FESEM Image Acquisition Conditions", 18<sup>th</sup> Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Águas de Lindóia, 2001.
- Costa, C.A.R., Radovanovic, E., **Teixeira-Neto, E.**, Gonçalves, M.C., Galembeck, F., "A Procedure for SPM Tip Recovery", 18<sup>th</sup> Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Águas de Lindóia, 2001.
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Topoquímica e Ordenamento das Partículas do Látex de Poli(Estireno-co-Acrilamida)", Proceedings of the 24<sup>th</sup> Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, 2001, QM-061.
- 1<sup>th</sup> Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, São Pedro, 2001, comparecimento.
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Topochemistry of the Poly(styrene-co-acrylamide) Latex", Technical Digest of the 6<sup>th</sup> International Conference on Frontiers of Polymer and Advanced Materials, 2001, Recife, 2001, p.76.
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Self-array Pattern and Topochemistry of a Copolymer Latex", Proceedings of the 7<sup>th</sup> Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais, São Pedro, 2000, p.257
- Sabadini, E., **Teixeira-Neto, E.**, "The Influence of Poly(ethylene oxide) on the Vortex Breakdown Studied by Flow Visualization", Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Symposium on Flow Visualization, Edinburgh, 2000, p. 258.
- **Teixeira-Neto, E.**, Galembeck, F., "Topoquímica do Látex de PS-AAM e seu Efeito Sobre o Ordenamento das Partículas", Proceedings of the 23<sup>th</sup> Reunião Anual SBQ, Poços de Caldas, 2000, QC-002.

# Resumo

Esta tese demonstra efeitos da microquímica de partículas de látex sobre a formação de filmes e monocamadas de partículas de poli(estireno-co-acrilamida) (PS-AAM) usando técnicas microscópicas. O látex foi fracionado por sedimentação sob gravidade produzindo três frações de partículas com propriedades morfológicas e químicas diferenciadas. A fração do fundo contém as partículas mais uniformes, que formam cristais coloidais e filmes macrocristalinos opalescentes. Três características principais dos filmes de partículas foram analisadas: (i) a heterogeneidade e segregação das partículas nos filmes; (ii) a distribuição de solutos do soro do látex sobre o substrato; e (iii) a anisotropia dos agregados bidimensionais de partículas e sua influência sobre a distribuição dos solutos do soro do látex. Foram usadas as seguintes técnicas de microscopia de varredura de sonda (SPM): microscopia de força atômica de não-contato (AFM), microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) e microscopia ótica de varredura em campo próximo (SNOM). Foram também usadas técnicas de microscopia eletrônica (EM) de transmissão (TEM), com aquisição de imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI), e de varredura (SEM), com aquisição de imagens de elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEI), e ainda de microscopia ótica de varredura confocal (SCM). A interação dos elétrons com as partículas do PS-AAM depositadas sobre mica foi modelada matematicamente para possibilitar a interpretação das imagens de BEI. Os principais resultados obtidos são os seguintes: (i) há diferentes tipos de partículas na fração do fundo do látex, que formam domínios de partículas distinguíveis dentro dos filmes; (ii) o crescimento dos agregados de partículas de uma sub-população é limitado pela agregação de partículas de outra sub-população; (iii) os solutos do soro do látex depositam-se sobre as partículas e o substrato, formando uma camada fina e uniforme de solutos ao redor dos agregados; (iv) os dipolos das partículas se orientam sobre o substrato anisotrópico de mica e essa orientação também influencia a deposição dos solutos do soro do látex ao redor das partículas, de maneira que tanto os agregados bidimensionais de partículas em submonocamadas quanto os depósitos de solutos são anisotrópicos.

# *Abstract*

This thesis presents the effects of latex particle microchemistry on the formation of particle films and monolayers of poly(styrene-co-acrylamide) (PS-AAM). The latex was fractionated by sedimentation under gravity yielding three particle fractions with differentiated morphological and chemical properties. The lower fraction contains the more uniform particles, which form colloidal crystals and opalescent macrocrystalline films. Three main particle film features were analyzed: (i) the particle heterogeneity and segregation within the films; (ii) the latex serum solutes distribution on the film substrate; and (iii) the 2-D particle aggregates anisotropy and its influence on the serum solutes distribution. The following scanning probe microscopy (SPM) techniques were used: non-contact atomic force microscopy (AFM), scanning electric potential microscopy (SEPM) and scanning near-field optical microscopy (SNOM). Electron microscopy (EM) techniques were also used: transmission electron microscopy (TEM), with the acquisition of electron spectroscopic images (ESI), and scanning electron microscopy (SEM), with the acquisition of secondary electron images (SEI) and backscattered electron images (BEI). Scanning confocal optical microscopy (SCM) was also used. The electron interactions with PS-AAM particles deposited on mica were mathematically modeled to allow BEI image interpretation. The main results obtained are the following: (i) there are different particle types in the latex lower fraction and these cluster within the films, forming distinguishable particle domains; (ii) the growth of aggregates formed by one particle sub-population is limited by the aggregation of particles from another sub-population; (iii) latex serum solutes are deposited on the particles and substrate, forming a thin uniform solute layer surrounding the aggregates; (iv) particle dipoles orient themselves on the anisotropic mica substrate and this orientation also influences the deposition of serum solutes around the particles, in such a way that both the 2-D particle sub-monolayers and the solute deposits surrounding particle aggregates are anisotropic.

# Índice

Capítulo 1 .....	1
1 - Introdução .....	1
1.1 - Látexes .....	1
1.2 - Análise das Partículas .....	2
1.3 - Filmes de Partículas de Látex .....	3
1.4 - Objetivos .....	5
Capítulo 2 .....	6
2 - Técnicas Analíticas .....	6
2.1 - Microscopias de Varredura por Sonda (SPM) .....	6
2.1.1 - Microscopia de Força Atômica de Não-contato (AFM) .....	6
2.1.2 - Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático (SEPM) .....	8
2.1.3 - Microscopia Ótica de Varredura em Campo Próximo (SNOM) .....	9
2.1.3.1 - Resolução dos Microscópios Óticos Convencionais .....	10
2.1.3.2 - Superando o Limite de Difração .....	12
2.1.3.2.1 - Ótica em Campo Próximo .....	13
2.1.3.2.2 - Sondas de Fibras Óticas Afiladas .....	17
2.1.3.2.2.1 - Fabricação das Sondas .....	17
2.1.3.3 - Microscopia de Força de Cisalhamento (ShFM) .....	20
2.1.3.3.1 - ShFM no SNOM DME Rasterscope 4000 .....	20
2.1.3.4 - Caminho Ótico no SNOM DME .....	23
2.2 - Microscopia de Varredura Confocal (SCM) .....	24
2.3 - Microscopias Eletrônicas .....	26
2.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	26
2.3.1.1 - Imagens de Elétrons Secundários (SEI) .....	27
2.3.1.2 - Imagens de Elétrons Retroespalhados (BEI) .....	27
2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	28
2.4 - Análise das Imagens .....	29
2.5 - Preparação de Amostras para Microscopia .....	31
2.6 - Determinação do Diâmetro Efetivo ou Médio das Partículas Dentro das Dispersões .....	31
2.7 - Determinação do Potencial Zeta ( $\zeta$ ) das Partículas .....	32
2.8 - Espectroscopia de Infravermelho .....	32
Capítulo 3 .....	33
3 - Látex de Poli(estireno-co-acrilamida) .....	33

3.1 - Fracionamento do Látex por Sedimentação e Cristalização Coloidal .....	33
3.1.1 - Introdução.....	33
3.1.2 - Parte Experimental.....	34
3.1.2.1 - Materiais .....	34
3.1.2.2 - Síntese do Látex.....	34
3.1.2.3 - Fracionamento por Sedimentação e Cristalização Coloidal .....	35
3.1.2.4 - Preparação de Filmes de Partículas .....	35
3.1.3 - Resultados.....	36
3.1.3.1 - Propriedades das Partículas Fracionadas.....	36
3.1.3.2 - Microscopia de Transmissão de Elétrons e Imagens Espectroscópicas Elementares .....	36
3.1.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura .....	40
3.1.3.4 - Espectroscopia de Infravermelho.....	43
3.1.4 - Discussão .....	44
3.1.5 - Sumário do Capítulo 3 .....	46
Capítulo 4 .....	48
4 - Heterogeneidade das Partículas de Látex e Segregação em Filmes.....	48
4.1 - Introdução.....	48
4.2 - Parte Experimental.....	49
4.2.1 - Separação em Gradientes de Densidade.....	49
4.3 - Resultados.....	51
4.4 - Discussão .....	59
4.5 - Conclusões .....	61
Capítulo 5 .....	62
5 - Detecção de Solutos do Soro do Látex .....	62
5.1 - Introdução.....	62
5.2 - Parte Experimental.....	63
5.2.1 - Separação do Soro do Látex PS-AAM .....	63
5.2.2 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	64
5.3 - Resultados.....	64
5.3.1 - Micrografias de AFM e SEPM .....	64
5.3.2 - Micrografias de ShFM e SNOM.....	66
5.3.3 - Micrografias de AFM e SCM .....	67
5.3.4 - Micrografias de FESEM .....	69
5.3.5 - Espectroscopia de Infravermelho.....	71
5.3.6 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	72
5.4 - Discussão .....	73
5.5 - Conclusões .....	75

Capítulo 6 .....	76
6 - Efeito do Substrato Sobre o Auto-ordenamento das Partículas e a Distribuição de Solutos do Soro do Látex .....	76
6.1 - Introdução .....	76
6.2 - Parte Experimental.....	77
6.2.1 - Orientação do Cristal de Mica .....	77
6.3 - Resultados .....	78
6.3.1 - Efeito do Substrato Sobre o Auto-ordenamento das Partículas de Látex .....	78
6.3.2 - Efeito do Substrato Sobre a Distribuição de Solutos do Soro do Látex .....	85
6.4 - Discussão .....	87
6.5 - Conclusões .....	88
Capítulo 7 .....	90
7 - Conclusões Gerais .....	90
Apêndice .....	92
Análise do Contraste nas Imagens de BEI e Simulação do Retroespalhamento de Elétrons .....	92
8.1 - Variação do Contraste em Função da Energia do Feixe de Elétrons.....	92
8.2 - Simulação de Retroespalhamento de Elétrons.....	97
Referências .....	106

# *Lista de Siglas e Abreviaturas*

AAM - Acrilamida

AC - Corrente Alternada

AFM - Microscopia de Força Atômica de Não-contato

BEI - Imagens de Elétrons Retroespalhados

BSC - Coeficiente de Retroespalhamento de Elétrons

*ca.* - cerca

EELS - Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

EM - Microscopia Eletrônica

ESI - Imagem Espectroscópica Eletrônica

*et al.* - e colaboradores

FESEM - Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

MFFT - Temperatura Mínima de Formação de Filme

PCS - Espectroscopia de Correlação de Fótons

PS-AAM - Látex de Poli(estireno-co-acrilamida)

SCM - Microscopia de Varredura Confocal

SEI - Imagens de Elétrons Secundários

SEM - Microscopia de Varredura de Elétrons

SEPM - Microscopia de Varredura de Potencial Elétrico

ShFM - Microscopia de Força de Cisalhamento

SNOM - Microscopia Ótica de Varredura em Campo Próximo

SPM - Microscopia de Varredura de Sonda

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

$T_g$  - Temperatura de Transição Vítrea

# Capítulo 1

## 1 - Introdução

### 1.1 - Látexes

Os látexes são dispersões de partículas poliméricas em meio aquoso, com diâmetros típicos variando de 30 nm a 1000 nm e formato quase-esférico<sup>1</sup>. Os látexes são amplamente utilizados na produção de filmes plásticos, elastômeros, couro artificial, têxteis impermeáveis, tintas, adesivos, papel, pneus, e em aplicações biomédicas e biotecnológicas<sup>2</sup>. Os látexes são importantes sistemas modelo para o estudo da formação de filmes pelo auto-ordenamento das partículas em sistemas coloidais<sup>3</sup>.

A técnica de polimerização em emulsão<sup>4</sup> é usada para a obtenção de látexes homo- e copoliméricos sintéticos. O uso dessa técnica é muito interessante por não apresentar os problemas ambientais e tecnológicos geralmente associados a outras técnicas de polimerização e uso de materiais poliméricos. O processo de copolimerização é bastante complexo devido à presença de dois ou mais tipos de monômeros com diferentes comportamentos físico-químicos em meio aquoso e as características dos produtos dependem do modo de operação do reator de polimerização<sup>5</sup>. Isso leva a uma marcante heterogeneidade das partículas, que se manifesta na sua distribuição de tamanho, em sua morfologia, em sua composição química, na distribuição e natureza das cargas e grupos superficiais, bem como na associação entre esses fatores.

O uso da técnica de polimerização em emulsão<sup>6</sup> permite a produção de uma grande variedade de partículas copoliméricas com morfologias estruturadas. A síntese de látexes copoliméricos produz partículas que combinam as propriedades de dois ou mais monômeros diferentes, permitindo o planejamento das propriedades físicas e químicas das partículas obtidas, assim como a dos

materiais produzidos com elas. A especificidade morfológica das partículas é um fator que pode ser otimizado na síntese de látexes, dando origem a partículas com distribuição de domínios químicos diferenciada, como copolímeros de mesma composição monomérica mas com diferentes propriedades físico-químicas. Entre as distribuições morfológicas possíveis de serem obtidas estão: tipo caroço-e-casca, tipo framboesa e redes interpenetrantes. O conhecimento das propriedades físico-químicas das partículas e das distribuições morfológicas dos diferentes domínios químicos dentro das partículas é importante tanto para a otimização dos processos de síntese quanto para o domínio das propriedades dos materiais produzidos com as partículas.

## 1.2 - *Análise das Partículas*

A análise das propriedades das partículas e das distribuições químicas heterogêneas entre elas é particularmente problemática pois requer a separação de partículas com composição química, densidade, formato e tamanho muito próximos. Poucos autores se aplicaram à criação e validação de técnicas para essa finalidade, exceto no caso da heterogeneidade de tamanho e densidade das partículas<sup>7,8</sup>. As técnicas de caracterização convencionais, como as espectroscopias de infravermelho e RMN, fornecem apenas informações médias sobre o sistema, pois as medidas são feitas em amostras contendo um grande número de partículas, em dispersão ou coaguladas<sup>9</sup>. O uso da técnica de centrifugação em gradientes de densidade permite, quando associada às técnicas espectroscópicas de IV e RMN, a determinação da distribuição de composição química e da heterogeneidade das partículas de látex.

As técnicas de microscopia eletrônica e de sonda são amplamente utilizadas para a observação de partículas coloidais, fornecendo informações sobre seu tamanho e formato<sup>10,11</sup>, deformação<sup>12</sup> e coalescência, auto-ordenamento bidimensional e dados topoquímicos<sup>13</sup>. A microscopia eletrônica analítica de transmissão, acoplada à espectroscopia de raio-X ou de perda de energia de elétrons, permite a observação da distribuição dos constituintes

químicos<sup>14,15,16</sup> dentro de partículas individuais ou entre elas. A microscopia de varredura de elétrons também permite a obtenção de informações sobre a coalescência<sup>17</sup> e deformação<sup>18</sup> das partículas, formação de macrocristais bi- e tridimensionais<sup>19</sup> assim como sobre a heterogeneidade química<sup>20</sup> das partículas. As técnicas de varredura de sonda têm permitido a observação da distribuição de potenciais elétricos dentro de partículas e filmes<sup>21</sup>, observação do intumescimento das partículas *in-situ*<sup>22</sup>, distribuição de domínios duros e moles<sup>23</sup> assim como vários tipos de observações morfológicas<sup>24</sup>.

### 1.3 - Filmes de Partículas de Látex

As partículas coloidais se organizam em meio aquoso formando cristais coloidais e filmes macrocristalinos quando secas abaixo da Tg ou da MFFT<sup>24</sup>. A formação de macrocristais de partículas de látex é um tópico que vem recebendo atenção contínua<sup>25,26,27</sup> não apenas pelo interesse intrínseco em sistemas auto-organizados<sup>28,29,30</sup> mas também pelo seu uso potencial para a fabricação de materiais dotados de propriedades óticas peculiares<sup>31,32,33</sup>, em dispositivos para o armazenamento de dados, assim como para uso em membranas, como padrões de calibração para microscopia e padrões para microlitografia<sup>34,35</sup>. Os seguintes fatores são importantes para sua formação<sup>36</sup>: as partículas devem ser paucidispersas em tamanho e composição química; elas devem ser mutuamente repulsivas a distâncias intermediárias, com superfícies hidrofílicas e elas devem sofrer deformação plástica sob atração capilar.

A formação de filmes de partículas discretas pelo auto-ordenamento das partículas ocorre em duas etapas, segundo Denkov *et al.*<sup>37</sup>. Na etapa 1, a altura da superfície da gota da dispersão diminui devido a evaporação da água, até ficar menor que o diâmetro das partículas. As forças capilares agem então entre as partículas, criando um agregado bidimensional de partículas que é um núcleo para o crescimento de um filme macrocristalino. Na etapa 2, a evaporação subsequente da água nas áreas ordenadas do núcleo leva a um fluxo convectivo de partículas para a borda do núcleo, que vai agregando partículas e crescendo. A água é

puxada das regiões vizinhas ao agregado para manter seu nível e compensar a perda evaporativa na região central do agregado. Esse fluxo de água para dentro do agregado carrega consigo mais partículas, que tornam-se parte da estrutura do núcleo, formando um filme de partículas ordenadas. Este processo em dois estágios é chamado auto-ordenamento convectivo<sup>38</sup> de partículas e é ilustrado no diagrama esquemático da Figura 1.

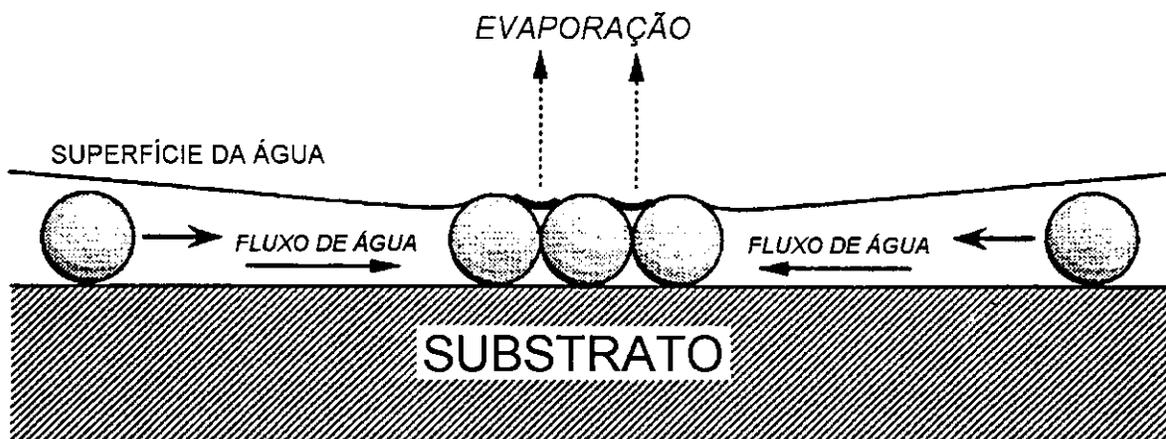


Figura 1 - Diagrama esquemático ilustrando o ordenamento das partículas movido pelo fluxo de água para regiões de evaporação rápida, em filmes de partículas. Adaptado da ref. 23.

O processo de formação de filmes de látex tem sido objeto de um grande número de estudos teóricos<sup>39,40</sup> e experimentais<sup>41,42,43</sup>. Entretanto, a influência dos diferentes tipos de partículas de uma preparação de látex sobre as características de auto-ordenamento e a perfeição do ordenamento das partículas nos filmes obtidos não foram explorados e permanecem questões em aberto na literatura.

Neste laboratório, foi demonstrado que látexes de poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) e de poli(estireno-co-acrilamida) formam filmes macrocristalinos opalescentes com grande facilidade, sem o uso de quaisquer dispositivos especiais<sup>44</sup>.

## 1.4 - Objetivos

O objetivo desta tese é a observação e interpretação de características morfológicas de macrocristais e sub-monocamadas de um látex copolimérico de  $T_g$  elevada, associando-as às propriedades microquímicas das partículas. Objetivos secundários são a avaliação do potencial de uso de técnicas microscópicas na elucidação de propriedades de filmes de látex e da coerência entre as informações fornecidas pelas diferentes técnicas.

# Capítulo 2

## 2 - Técnicas Analíticas

### 2.1 - Microscopias de Varredura por Sonda (SPM)

As técnicas de SPM<sup>45</sup> permitem a investigação de propriedades locais da superfície de materiais pela medida da interação entre uma sonda afilada e a superfície. Para se formar a imagem, a sonda é varrida a uma pequena distância da superfície do material enquanto a força de interação entre a sonda e a superfície do material é medida. A varredura da sonda sobre a superfície, ou vice-versa, é feita por um piezo-elemento xyz que desloca a sonda ponto a ponto no plano xy, formando linhas paralelas enquanto mantém a distância entre a sonda e a superfície constante, deslocando-se no eixo z. A imagem adquirida consiste de uma matriz quadrada de pontos onde cada elemento é o valor da propriedade local medida. Essa matriz de pontos é então convertida em uma imagem que é um mapa da propriedade na área varrida. A resolução e o tamanho da imagem são determinados pelo número de pontos medidos e pela distância entre os pontos.

#### 2.1.1 - Microscopia de Força Atômica de Não-contato (AFM)

Na técnica de AFM<sup>46</sup>, a variação no potencial aplicado ao piezo-elemento xyz para manter a distância entre a sonda e a superfície constante é convertida em unidades métricas, permitindo a obtenção de mapas topográficos da superfície de materiais. Na Figura 2 é mostrado um diagrama esquemático dos componentes de um microscópio de AFM, descritos abaixo.

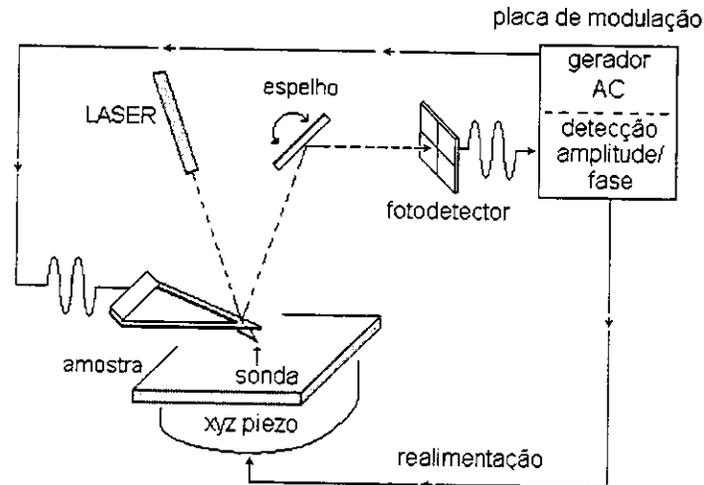


Figura 2 - Diagrama esquemático dos componentes de um microscópio de força atômica de não-contato.

Na AFM, a sonda é oscilada em sua frequência de ressonância por um piezo-elemento em direção normal à superfície do material a ser investigado e é então deslocada em direção à superfície da amostra. O gradiente de forças entre a sonda e a superfície da amostra (forças de van der Waals) modifica a frequência de oscilação da sonda. Quando a sonda fica muito próxima da amostra ( $\sim 10$  nm) essa interação resulta em forças atrativas que diminuem sua frequência de oscilação e quando a sonda se afasta há uma diminuição das forças atrativas ocasionando o aumento da sua frequência de oscilação. As mudanças na amplitude ou na fase da oscilação da sonda durante a varredura, resultantes das interações entre a sonda e a amostra, são medidas em um fotodetector através da reflexão de um feixe de laser na superfície da sonda. A medida das variações da amplitude de vibração da sonda é utilizada em uma malha fechada de realimentação para controlar a distância entre a sonda e a amostra, mantendo constante o gradiente de forças durante a aquisição da imagem. As imagens de AFM mostradas nesta tese foram adquiridas usando um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010.

### 2.1.2 - Microscopia de Varredura de Potencial Eletrostático (SEPM)

A técnica de SEPM fornece informações sobre o campo eletrostático local da superfície da amostra. O princípio utilizado para medir a diferença de potencial entre a sonda e a amostra é análogo ao método do capacitor vibrante, ou método de Kelvin<sup>47</sup>, onde a oscilação da distância entre duas placas paralelas, na frequência  $\omega$ , resulta em uma corrente  $i(t)$  dada por :

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

onde  $V_{pc}$  é a diferença de potencial de contato entre as duas placas, e  $\Delta C$  é a variação da capacitância.

Para determinar o valor de  $V_{pc}$ , é aplicado um potencial adicional até anular o campo elétrico entre as placas e zerar a corrente  $i(t)$ . No SEPM a força eletrostática é analisada, ao invés da corrente: para cada ponto da imagem, um potencial adicional é aplicado entre a sonda e a amostra até que o campo elétrico entre elas se anule. Este potencial corresponde ao potencial de superfície.

As sondas usadas para SEPM são de Si recoberto por um material condutor, geralmente platina. Um sistema padrão de aquisição de imagens por AFM é utilizado para a aquisição da imagem topográfica da superfície e, simultaneamente, é inserido um sinal elétrico AC na sonda em uma frequência cerca de 10 kHz abaixo da frequência de ressonância da ponteira (entre 40 e 70 kHz), como esquematizado na Figura 3.

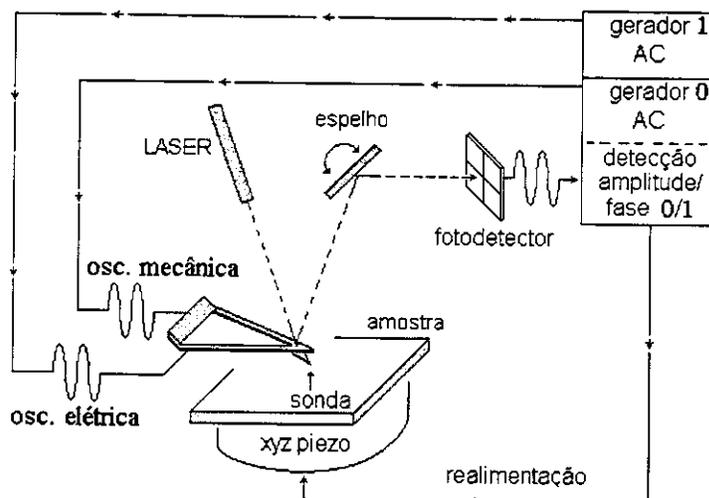


Figura 3 - Diagrama esquemático dos componentes de um microscópio de varredura de potencial eletrostático.

O campo elétrico gerado pela interação entre o sinal elétrico AC da sonda e o potencial eletrostático da amostra perturbam a frequência de vibração da sonda. Um amplificador tipo “lock-in” mede a vibração da sonda na frequência do sinal elétrico AC inserido na sonda enquanto a varredura é feita e detecta a perturbação na fase de oscilação da sonda causada pelo potencial eletrostático local da superfície da amostra. Aplicando-se um potencial DC à sonda, de valor igual ao potencial eletrostático da superfície, o SEPM minimiza o campo elétrico entre a sonda e a superfície da amostra e mantém a frequência de oscilação da sonda constante. A imagem é formada pelo potencial DC aplicado à sonda a cada ponto, construindo-se assim um mapa dos gradientes locais de potencial elétrico na área da amostra varrida. As imagens de SEPM mostradas nesta tese foram adquiridas usando um microscópio Topometrix Discoverer TMX 2010.

### 2.1.3 - Microscopia Ótica de Varredura em Campo Próximo (SNOM)

O uso da técnica de SNOM<sup>48</sup> permite a aquisição de imagens óticas com maior resolução espacial que a obtida pelos microscópios óticos convencionais. Nessa variante das técnicas de varredura de sonda (SPM), uma sonda de

diâmetro inferior à metade do comprimento de onda da luz ( $\lambda/2$ ) é varrida sobre a superfície da amostra a uma distância sonda/amostra inferior a  $\lambda/2$ . A imagem é construída ponto a ponto, medindo-se a intensidade local de luz refletida, com resolução espacial determinada pelo diâmetro da sonda e pela distância sonda/amostra. O posicionamento e deslocamento precisos da sonda relativamente à superfície da amostra são cruciais para o trabalho com sucesso em SNOM.

Uma característica especial da SNOM é a sua sensibilidade à composição química das amostras<sup>49</sup>, permitindo a aquisição de informações locais sobre a superfície do material, através das suas propriedades de reflexão. É também possível a aquisição de espectros óticos<sup>50</sup> e vibracionais, com resolução espacial muito superior à obtida com os sistemas óticos convencionais<sup>51</sup>.

Nos itens seguintes será feita a descrição detalhada dos princípios da técnica de SNOM tal como são aplicados ao microscópio de SNOM DME Rasterscope 4000, usado neste projeto durante um estágio de pesquisa no laboratório do Prof. Dr. Gerd Kaupp, na Universidade de Oldenburg, na Alemanha.

### 2.1.3.1 - Resolução dos Microscópios Óticos Convencionais

Nos microscópios óticos convencionais, a detecção da luz espalhada ou transmitida pela amostra é feita usando-se uma objetiva circular com diâmetro muito maior que o comprimento de onda da luz usada ( $\gg \lambda$ ), posicionada a uma distância  $\gg \lambda$  da amostra, ou seja, em *campo distante* à amostra<sup>52</sup>.

O poder de resolução espacial dos microscópios óticos pode ser determinado quantitativamente aplicando o critério de Rayleigh, pelo qual dois objetos pontuais de mesmo brilho são considerados exatamente resolvidos quando estiverem separados por uma distância ( $\Delta x$ ) na qual o máximo principal de intensidade de um dos objetos coincide com o primeiro mínimo do outro, como está ilustrado na Figura 4.

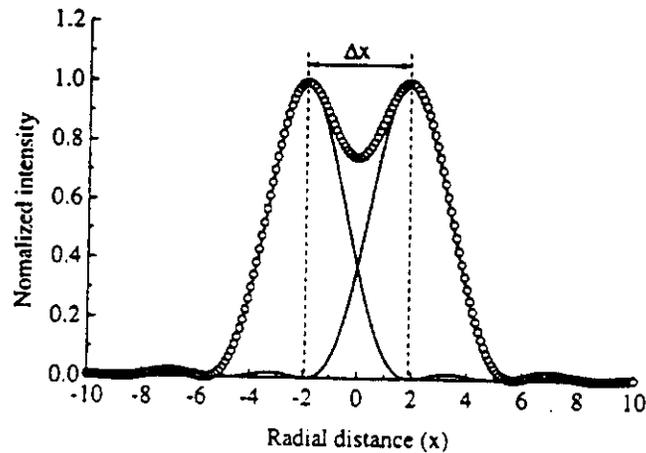


Figura 4 - "Line-scan" através de dois objetos pontuais monocromáticos exatamente resolvidos de acordo com o critério de Rayleigh. Linhas sólidas: intensidades geradas por dois objetos pontuais separados, observados através de uma objetiva circular de microscópio. Círculos abertos: distribuição de intensidade óptica total dos dois objetos<sup>58</sup>.

Cada um dos picos de intensidade na Fig. 4 (linhas sólidas) pode ser considerado como o corte radial através do padrão de difração de um objeto pontual, observado por uma objetiva circular de microscópio e livre de aberração. O padrão de distribuição de intensidades no plano de observação é caracterizado pelo padrão de Airy, no qual a intensidade,  $I(x)$ , é dada por:

$$I(x) = \left| \frac{2J_1(x)}{x} \right|^2 \quad (2)$$

onde  $J_1(x)$  é uma função de Bessel de primeira ordem. Como mostra a Fig. 4, a intensidade dos anéis brilhantes diminui rapidamente com seu raio e normalmente apenas o primeiro ou os dois primeiros anéis são brilhantes o bastante para serem visíveis a olho nú. No caso do critério de Rayleigh, a diminuição na intensidade total (círculos abertos), à meia distância entre os objetos, corresponde a 74% da intensidade máxima.

As dimensões do padrão de Airy dependem do diâmetro e do ângulo de convergência,  $\theta$ , da objetiva do microscópio. O ângulo de convergência é normalmente dado em termos da abertura numérica (NA) da objetiva,

$$NA = n \sin \theta \quad (3)$$

onde  $n$  é o índice de refração do meio onde a luz se propaga.

O poder de resolução de um microscópio convencional usando iluminação coerente é determinado pelo comprimento de onda da luz usada ( $\lambda$ ) e pela abertura numérica da objetiva usada ( $NA$ ). Assim, satisfazendo o critério de Rayleigh, a distância mínima na qual dois objetos pontuais são distinguíveis é:

$$\Delta x = \frac{0,82\lambda_0}{NA} = \frac{0,82\lambda_0}{n\sin\theta} \quad (4)$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da luz no vácuo.

A resolução espacial máxima obtida nos microscópios óticos convencionais é determinada então pelo padrão de difração da luz, detectada em *campo distante*, e é de aproximadamente  $\lambda/2$ . A obtenção de imagens óticas com resolução superior a  $\sim\lambda/2$ , e portanto de objetos menores que  $\lambda/2$ , somente é possível pelo uso de outra abordagem para a detecção da luz visível espalhada ou transmitida pelo objeto.

### 2.1.3.2 - Superando o Limite de Difração

A idéia da obtenção de imagens óticas com resolução de distâncias inferiores ao comprimento de onda da luz visível foi proposta por E.H. Synge<sup>53</sup> em 1928. As condições descritas por ele para que este experimento pudesse ser realizado incluem: (i) uma amostra plana, com variações topográficas menores que 10nm; (ii) uma fonte de luz com diâmetro menor que 10nm, (iii) posicionada a uma distância menor que 10nm da superfície da amostra; (iv) a movimentação, em passos de 10nm, da amostra em relação à fonte de luz; (v) a detecção da luz transmitida através da amostra e a reconstrução gráfica da intensidade de luz medida ponto a ponto, formando a imagem ótica. Synge chamou a atenção, no seu artigo, para as maiores dificuldades que impediam a realização deste experimento: (i) a obtenção de uma fonte de luz suficientemente brilhante, (ii) e com diâmetro inferior a 10nm; (iii) o posicionamento desta fonte em relação ao plano e em direção normal à amostra, a distâncias inferiores a 10nm; (iv) a obtenção de amostras planas, com variações topográficas menores que 10nm.

Os obstáculos para a obtenção de imagens óticas com resolução superior a  $\lambda/2$  foram superados, seguindo-se ao desenvolvimento dos microscópios de

varredura por tunelamento<sup>54</sup> em 1982. Destes foi adaptado o sistema de posicionamento da amostra em relação à sonda<sup>55</sup>, e das sondas de fibra ótica afiladas<sup>56</sup> em 1991, as quais oferecem transmissão ótica adequada à realização desta forma de microscopia ótica<sup>57</sup>.

### 2.1.3.2.1 - Ótica em Campo Próximo

A abordagem sugerida por Synge inclui a detecção da luz usando-se objetivas com diâmetro da ordem de 10nm, posicionadas a distâncias da ordem de 10nm da amostra, ou seja, em *campo próximo* à amostra. Nessas condições, a luz visível tem comportamento diferente do observado em *campo distante*<sup>58</sup>. O conceito da ótica em *campo próximo* pode ser introduzido de várias formas, seguindo-se duas abordagens principais: uma macroscópica e uma microscópica, que tratam do meio compreendido pela sonda e pelo objeto. Na descrição macroscópica os materiais são considerados sólidos contínuos, empregando conceitos como a constante dielétrica,  $\epsilon$ . Na análise microscópica o sistema não é considerado contínuo, e a sonda e o objeto são considerados grupos de centros de espalhamento discretos, sendo cada um deles caracterizado por uma certa polarizabilidade,  $\alpha$ .

A introdução da ótica em *campo próximo*, nesta tese, será feita usando-se a abordagem microscópica (ótica de Fourier)<sup>59</sup>, analisando-se o campo elétrico difratado por um objeto espacialmente limitado e fino. Este campo elétrico difratado é gerado pela iluminação do objeto em questão por uma fonte de luz coerente (laser) e pode ser descrito como uma superposição de ondas planas. A sua análise leva à interpretação deste campo elétrico em termos de ondas propagantes e ondas evanescentes.

Um objeto infinitamente fino e espacialmente limitado descrito por sua reflectância ou transmitância,  $f(x,y) \in G$ , pode ser expresso na forma de uma integral de Fourier bidimensional,

$$F(u,v) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(x,y,0) \exp[-i2\pi(ux + vy)] dx dy \quad (5)$$

$$= \int \int_G f(x,y,0) \exp[-i2\pi(ux + vy)] dx dy \quad (6)$$

onde,

$$\tilde{f}(x, y, 0) = \begin{cases} f(x, y, 0), & \text{se } (x, y) \in G \\ 0, & \text{outros} \end{cases} \quad (7)$$

Na equação (6),  $u$  e  $v$  são as frequências espaciais do objeto. Como o objeto considerado tem tamanho finito, a função espectral,  $F(u, v)$ , contém todas as frequências possíveis variando de zero até infinito.

Se uma onda plana de amplitude unitária, propagando-se na direção positiva de  $z$ , atinge perpendicularmente o objeto, o campo complexo logo acima do objeto pode ser representado por,

$$E(x, y, z = 0) \equiv f(x, y, 0) \quad (8)$$

que pode ser reescrito usando a equação (6),

$$E(x, y, z = 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, v) \exp[j2\pi(ux + vy)] du dv \quad (9)$$

No meio espaço direito ( $z > 0$ ), qualquer campo eletromagnético refletido pelo objeto pode ser representado como uma superposição de ondas planas expressas em termos das suas amplitudes,  $B(k_x, k_y)$ , e projeções do vetor de onda  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ ,

$$E(x, y, z > 0) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B(k_x, k_y) \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] dk_x dk_y \quad (10)$$

onde

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2, \quad \text{Im } k_z > 0 \quad (11)$$

A restrição  $\text{Im } k_z > 0$  garante um decaimento exponencial do campo, no meio espaço direito.

No plano  $z = 0$ , o campo expresso pela equação (9) deve coincidir com o campo dado pela equação (10), que alternativamente pode ser escrito como,

$$F(u, v) = B(k_x = 2\pi u, k_y = 2\pi v) \quad (12)$$

A equação (9) pode então ser considerada como o espectro angular do objeto no campo  $E(x, y, z = 0)$  dado por,

$$F\left(\frac{k_x}{2\pi}, \frac{k_y}{2\pi}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E(x, y, z=0) \exp[-i(k_x x + k_y y)] dx dy \quad (13)$$

Finalmente, usando a equação (10), o espectro angular à distância  $z$  do objeto pode ser obtido como,

$$F\left(\frac{k_x}{2\pi}, \frac{k_y}{2\pi}, z > 0\right) = F\left(\frac{k_x}{2\pi}, \frac{k_y}{2\pi}\right) \exp\left[i\left(\sqrt{k^2 - k_{\parallel}^2}\right)z\right] \quad (14)$$

onde,

$$k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (15)$$

A equação (14) revela que a possibilidade de propagação de cada componente da onda plana é fortemente dependente das projeções planas dos vetores de onda, i.e.  $k_x$  e  $k_y$ . Esse fato é facilmente demonstrado deixando-se  $k_{\parallel}^2 < k^2$ , pelo qual as ondas são capazes de propagarem do objeto em direção ao detector. No caso de  $k_{\parallel}^2 > k^2$ , as ondas são fortemente atenuadas na direção positiva de  $z$  e não são capazes de atingir o detector colocado no *campo distante* ao objeto. Isso corresponde a  $k_{\parallel}^2 > \left(\frac{F}{c}\right)^2$ , forçando  $k_{\perp} = k_z$  a ser puramente imaginário. O caso limite,  $k_{\parallel}^2 = k^2$ , corresponde à propagação das ondas planas no plano do objeto, i.e. na direção normal ao eixo  $z$ , não contribuindo para o fluxo de energia na direção  $z$ .

Deve-se atentar para a dependência da estrutura do objeto sobre as projeções planas. Exceto por um coeficiente,  $k_x$  e  $k_y$  são proporcionais às frequências espaciais do objeto (veja a equação (12)). Para as ondas evanescentes isso significa que quanto maiores as frequências espaciais, mais rápido é o decaimento na direção  $z$ , para o qual,

$$k_{\parallel} \gg k \Rightarrow k_z \approx ik_{\parallel} \Rightarrow \exp[ik_z z] = \exp[iik_{\parallel} z] = \exp[-k_{\parallel} z] \quad (16)$$

fornece uma taxa de decaimento de  $\approx \frac{1}{k_{\parallel}}$ . Consequentemente a detecção de ondas evanescentes, e portanto das frequências espaciais altas do objeto, implica que um detector suficientemente pequeno seja colocado em uma região onde a

magnitude do campo evanescente não seja desprezível, o que é tipicamente observado a apenas alguns nanômetros do objeto.

Este problema foi teoricamente estudado por O. Keller *et al*<sup>60</sup>. que calcularam a interação entre o campo de um dipolo pontual (amostra) e um objeto dipolar (detetor) representado por uma linha de dipolos. O campo total irradiado pelo dipolo pontual pode ser escrito como,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mu_0\omega^2\mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot [\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{local}] \quad (17)$$

onde  $\mu_0$  é a permissividade do vácuo,  $\omega$  é a frequência angular da luz e  $\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{local}$  representa a polarização dipolar induzida pelo campo local  $\mathbf{E}_{local}$  no objeto dipolar com polarizabilidade  $\boldsymbol{\alpha}$ . Na equação (17),  $\mathbf{r}$  é o vetor que indica o ponto de observação.

O tensor  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  é o chamado propagador direto de campo, descrevendo a propagação do campo no espaço livre. No caso de um dipolo pontual,  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  assume a forma diática,

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{r}) = & \frac{1}{4\pi} \left[ \left( -\frac{1}{r} - \frac{ic_0}{\omega r^2} + \frac{c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{U} \right] \exp\left(\frac{i\omega r}{c_0}\right) + \\ & + \frac{1}{4\pi} \left[ \left( \frac{1}{r} + 3\frac{ic_0}{\omega r^2} - 3\frac{c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{nn} \right] \exp\left(\frac{i\omega r}{c_0}\right) \quad (18) \end{aligned}$$

onde  $c_0$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\mathbf{U}$  é o tensor unitário e  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário na direção de observação, i.e. na direção de  $\mathbf{r}$ . Como pode ser observado na equação (18), termos proporcionais a  $1/r$ , a  $1/r^2$  e a  $1/r^3$  contribuem para o campo total propagador. Entretanto somente o termo proporcional a  $1/r$  contribui para a energia irradiada em *campo distante*. Os dois componentes de ordem superior, proporcionais a  $1/r^2$  (*campo médio*) e  $1/r^3$  (*campo próximo*) dominam a região próxima ao objeto dipolar.

O campo total propagador dado pela equação (18) pode ser decomposto<sup>61</sup> em uma parte homogênea (propagante),  $\mathbf{G}_h(\mathbf{r})$ , e uma não-homogênea (evanescente),  $\mathbf{G}_i(\mathbf{r})$ . Essa decomposição do campo total propagador,  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ , fornece para  $\mathbf{G}_i$ ,

$$\mathbf{G}_i(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi} \left[ \left( -\frac{1}{2r} + \frac{c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{U} + \left( -\frac{1}{2r} - 3 \frac{c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{nn} \right] \quad (19)$$

A parte homogênea da  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  pode ser obtida por  $\mathbf{G}_h = \mathbf{G} - \mathbf{G}_i$ , fornecendo o campo propagador,  $\mathbf{G}_h$ , onde as contribuições em *campo próximo*, proporcionais a  $1/r^3$ , não estão presentes. Como mostra a equação (19), a parte do campo propagador representando as ondas evanescentes contém não apenas os termos de *campo próximo*, mas também termos de *campo distante*. Portanto, para se superar o limite de difração às observações em *campo distante*, é necessária a implementação de um sistema de detecção que contenha uma sonda dipolar e que esteja posicionado muito próximo à amostra, sendo assim capaz de detectar principalmente os termos de *campo próximo* em  $\mathbf{G}_i(\mathbf{r})$ , suprimindo a influência dos termos de *campo distante*.

#### 2.1.3.2.2 - Sondas de Fibras Óticas Afiladas

A literatura relata várias tentativas para se detectar e guiar a informação contida nas ondas evanescentes até um detetor posicionado em campo distante à amostra<sup>48</sup>. Como foi observado na equação (14), e indiretamente na equação (19), uma sonda dipolar pequena e espacialmente limitada introduzida no campo evanescente da amostra é capaz de converter parte deste campo em um campo propagante. Uma sonda capaz de fazer esta conversão é a fibra ótica afilada mono-modo, proposta por Betzig *et al.*<sup>62</sup>, cuja ponta tem diâmetro de poucas dezenas de nanômetros.

##### 2.1.3.2.2.1 - Fabricação das Sondas

As sondas de fibras óticas afiladas são fabricadas por um processo combinado de aquecimento e estiramento das fibras óticas<sup>63</sup> usando um instrumento programável, o estirador de micropipetas Modelo P-2000 da Sutter Instruments, esquematizado na Figura 5. Este instrumento usa um laser de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) de 10 W focalizado sobre a fibra, para provocar o seu amolecimento. A força de estiramento é aplicada longitudinalmente à fibra por um

solenóide, sendo a sua intensidade controlada pela corrente aplicada ao solenóide. Durante o estágio, as sondas foram fabricadas usando-se fibras óticas padrão (F-SF, Newport Corp.) mono-modo a 488nm, com 125 $\mu$ m de diâmetro.

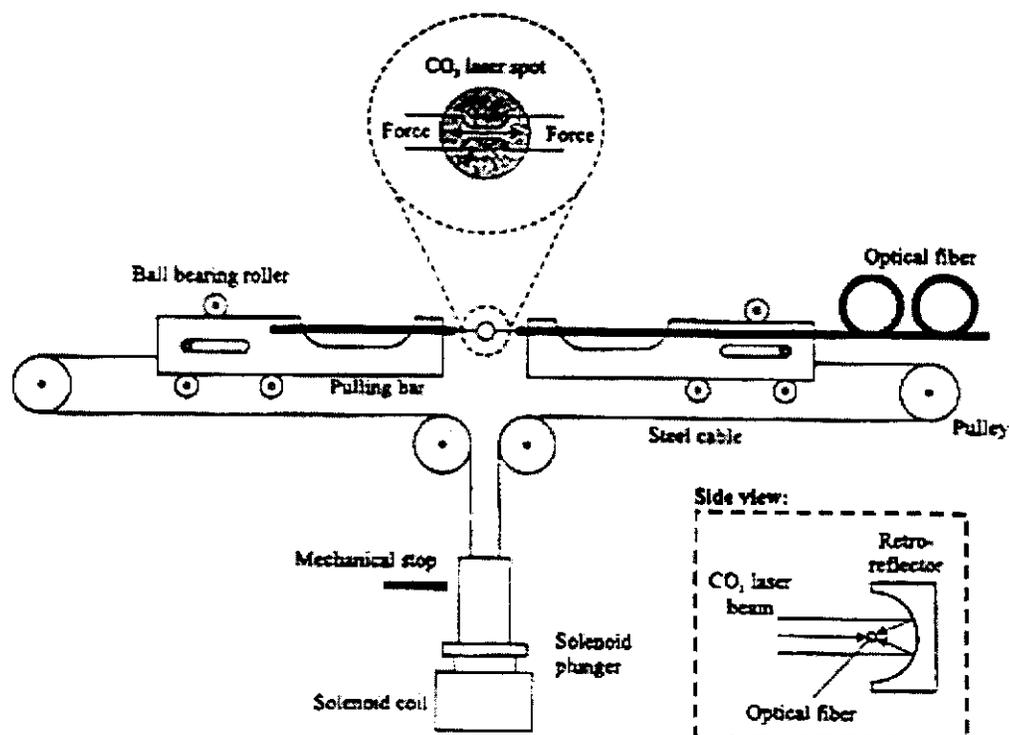


Figura 5 - Diagrama esquemático do estirador de micropipetas da Sutter Instruments Modelo P-2000<sup>58</sup>.

Os parâmetros programáveis no estirador de micropipetas são: (i) "Heat", controla a potência do laser de CO<sub>2</sub>; (ii) "Filament", controla a área da fibra iluminada pelo laser; (iii) "Velocity", controla o desligamento do laser; (iv) "Delay", controla o tempo de espera entre o desligamento do laser e a aplicação do estiramento; (v) "Pull", controla a força do estiramento.

As sondas são fabricadas cortando-se pedaços de ~1 m de fibra ótica e raspando-se ~2 cm da sua capa polimérica com um lâmina manual a ~15 cm da sua ponta. A fibra é então fixa ao estirador de micropipetas, pelos fixadores específicos do instrumento, com sua região desencapada no caminho do feixe de laser. A fibra, fixa no estirador, suporta uma massa e portanto fica tensionada na direção das forças, no esquema da Fig. 5. O processo começa pelo acionamento

do laser de CO<sub>2</sub>, com a potência escolhida ("Heat"), seguido pelo estiramento da fibra, que ocorre devido ao aquecimento e fusão da área da fibra escolhida ("Filament"). Quando os pontos da fibra fixados ao instrumento atingem a velocidade programada ("Velocity"), o laser é desligado até que o tempo de espera selecionado ("Delay") se complete. Então o solenóide aplica a força programada ("Pull"), e rompe a fibra.

Muitos programas foram testados e foi observado que o formato das sondas obtidas varia muito. Dois conjuntos de parâmetros foram testados para a obtenção reproduzível de sondas com formato adequado da região afilada, na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros (unidades arbitrárias) usados para a obtenção das sondas e caracterização do formato das sondas obtidas.

	Heat	Filament	Velocity	Delay	Pull	Ângulo do cone	Raio da ponta (nm)
A	500	5	45	126	180	6,3°	16,7
B	850	0	45	140	200	5,8°	13,3

A Figura 6 mostra as sondas A e B, obtidas usando-se os respectivos programas.

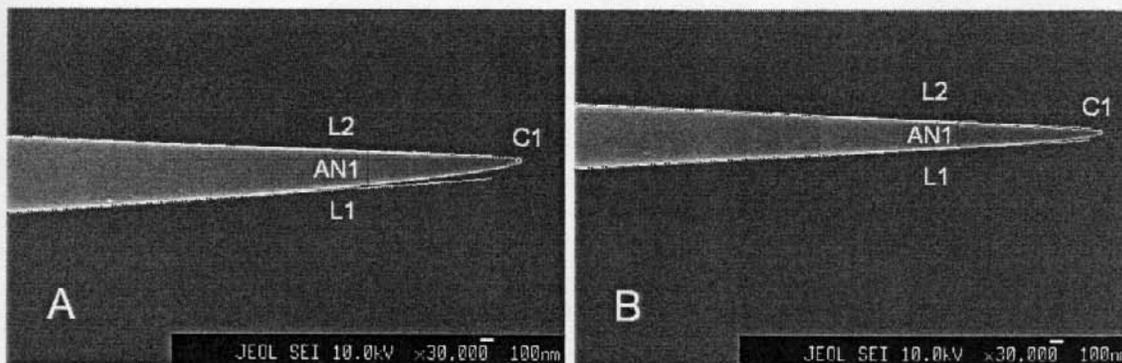


Figura 6 - Ponta das sondas de fibras óticas afiladas A e B obtida no instrumento Sutter Instruments Modelo P-2000.

O programa B foi usado para a fabricação das sondas, já que estas sondas tem menores raio da ponta e ângulo do cone. As características de transmissão da luz convertida pela sonda até o detetor são determinadas pelo formato da sua região afilada. Quanto mais afilado, melhor o contraste ótico obtido nas imagens

de *campo próximo*<sup>64</sup>. Além disso, as sondas B têm maior estabilidade mecânica e portanto permitem condições de aquisição de imagens mais estáveis.

### 2.1.3.3 - Microscopia de Força de Cisalhamento (ShFM)

Um problema central na aquisição de imagens óticas em *campo próximo* é o controle da distância entre a sonda e a amostra<sup>65</sup>. O uso das sondas de fibra ótica afiladas permite várias abordagens para este controle, e o método mais amplamente utilizado é a microscopia de força de cisalhamento (ShFM)<sup>66</sup>. O princípio da ShFM é: uma sonda de fibra ótica afilada é mecanicamente excitada (vibrada) na sua frequência de ressonância mecânica com amplitude de ~5 nm (veja o diagrama esquemático da Figura 8, Item 2.1.3.3.1). A amostra aproxima-se então da sonda em direção normal e, a uma distância de poucos nanômetros (~10 nm) da superfície, a amplitude de oscilação da sonda é diminuída devido à influência das forças atrativas de van der Waals. A amplitude de oscilação é monitorada pelo microscópio e comparada à amplitude obtida sem a influência da amostra. A diferença resultante alimenta o piezo z, que mantém constante a distância entre a sonda e a amostra.

A natureza das forças envolvidas na diminuição da amplitude de oscilação da sonda é um assunto bastante controverso e várias possibilidades foram propostas, entre elas a existência de uma camada de contaminação sobre a amostra<sup>67,68</sup> e o contato intermitente entre a sonda e a amostra<sup>69</sup>.

#### 2.1.3.3.1 - ShFM no SNOM DME Rasterscope 4000

O SNOM DME Rasterscope 4000<sup>58</sup> usado opera na configuração "reflection-back-to-fiber" onde a sonda de fibra ótica afilada é usada para simultaneamente iluminar a superfície da amostra e detectar os campos evanescentes gerados, convertendo-os em campos propagantes e guiando-os até o detetor. A principal vantagem desta configuração é o sistema ótico fonte/detetor auto-alinhado<sup>70</sup>. O SNOM adquire simultaneamente as imagens ótica e de ShFM (topografia) da área

amostrada. O controle da distância sonda/amostra e a geração das imagens de ShFM no SNOM DME é descrito a seguir.

Existem vários sistemas óticos<sup>71,72</sup> e não-óticos<sup>73,74</sup> para a detecção das mudanças na amplitude da vibração da sonda por ShFM. O SNOM DME usa o método ótico "beam diffraction sensing method" (BDSM), proposto por Shchemelinin *et al.*<sup>75</sup>. O sistema ótico usado no SNOM DME está esquematizado no diagrama da Figura 7. Uma fonte de luz laser ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ) é focalizada a 20-30  $\mu\text{m}$  da ponta da sonda afilada e, no seu lado oposto, um fotodetector mede a intensidade ótica gerada pela difração do laser na ponta da sonda. A intensidade medida é proporcional à amplitude de vibração da sonda e é usada como "feedback" para o piezo z posicionar a amostra a uma distância constante da sonda, mantendo a amplitude da vibração da sonda constante.

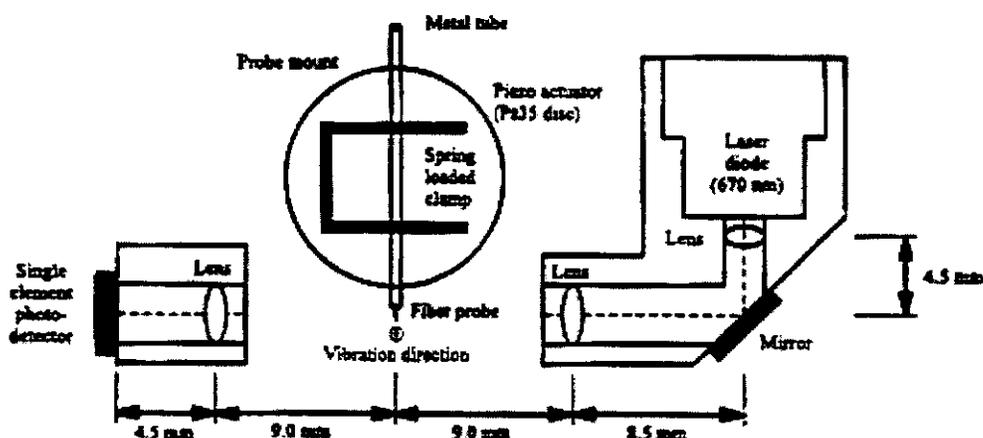


Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema ótico usado para ShFM no SNOM DME<sup>58</sup>.

A fibra ótica afilada é mecanicamente excitada por um disco piezo elétrico com espessura de 0,5mm, como está indicado na Figura 8. A fibra, montada através de um tubo de aço inox e colada com cola acrílica, é fixa por um clipe metálico para se obter a estabilidade mecânica necessária ao sistema.

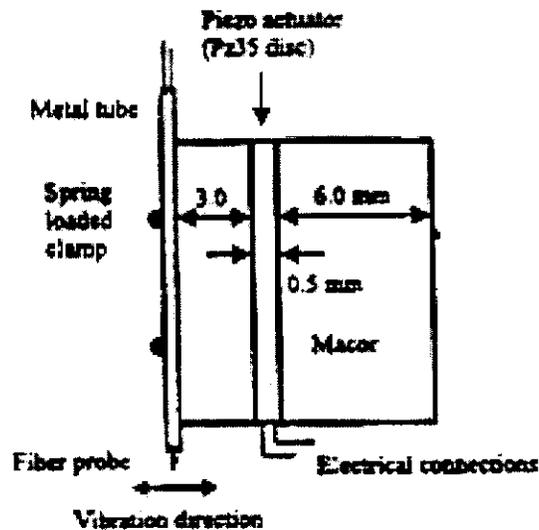


Figura 8 - Diagrama esquemático da montagem da fibra ótica no disco piezo elétrico<sup>58</sup>.

Uma curva de aproximação típica, ou seja, a diminuição da amplitude de vibração da fibra em função da distância sonda/amostra, obtida pelo SNOM DME sobre sílica é mostrada na Figura 9. Como pode ser visto, a diminuição da amplitude de vibração começa a distâncias sonda/amostra de ~5nm.

Em condições típicas de aquisição de imagens, as amostras são varridas com uma taxa de diminuição da amplitude de vibração da sonda de 50%, o que corresponde, sobre a sílica, a uma distância de trabalho de ~1nm. É importante enfatizar que as interações sonda/amostra, responsáveis pela diminuição da amplitude de vibração da sonda, dependem fortemente da amostra e das condições ambientes, como a umidade<sup>58</sup>.

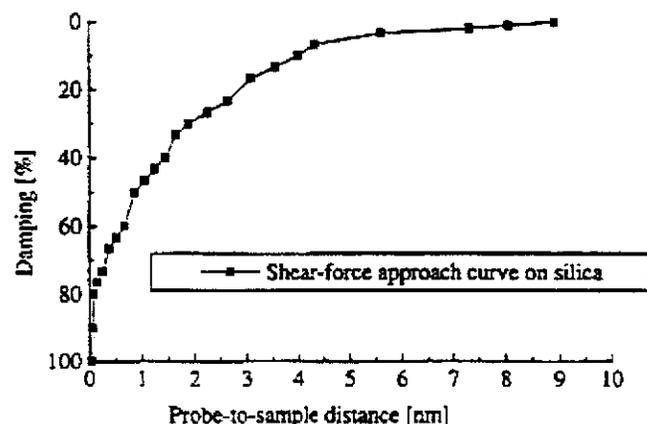


Figura 9 - Curva de aproximação sonda/amostra sobre sílica<sup>58</sup>.

### 2.1.3.4 - Caminho Ótico no SNOM DME

O diagrama esquemático da Figura 10 mostra o caminho ótico do SNOM DME<sup>58</sup>.

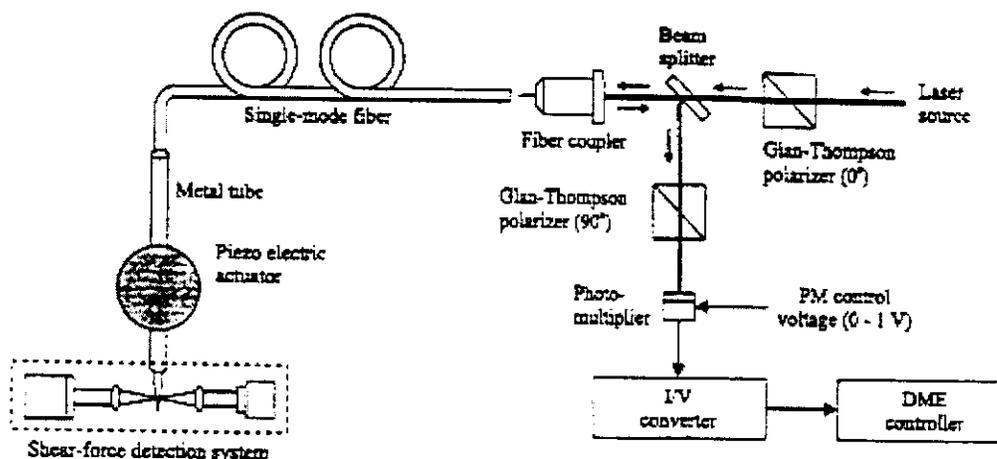


Figura 10 - Diagrama esquemático do caminho ótico no SNOM DME<sup>58</sup>.

Uma fonte de luz laser de Ar ( $\lambda = 488\text{nm}$ ) foi usada para se iluminar a amostra no SNOM DME. A luz laser linearmente polarizada passa através de um polarizador tipo Glan-Thompson com seu eixo ótico orientado em paralelo à fonte. A luz incide então em um "beam splitter" 50:50 e é focalizada para dentro da fibra por um "fiber coupler". A luz é transmitida pela fibra até a região afilada, onde a maior parte da luz é desviada para fora da fibra através das suas paredes. Uma pequena parte da luz incidente é espalhada pela ponta da fibra óptica afilada em *campo próximo* à amostra. Os campos evanescentes gerados pela amostra são então convertidos em campos propagantes pela ponta da sonda e são transmitidos em direção contrária (à luz incidente) pela fibra. O mesmo "beam splitter" direciona a luz proveniente da superfície da amostra para uma fotomultiplicadora posicionada perpendicularmente à direção da luz incidente. A luz passa então por outro polarizador tipo Glan-Thompson, mas com eixo ótico orientado perpendicularmente à polarização da fonte, antes de atingir a fotomultiplicadora. Assim a luz polarizada proveniente de reflexões na lente focalizadora ("fiber coupler"), na face da fibra óptica onde a luz é focalizada e na

ponta da sonda é eliminada e não é detectada pela fotomultiplicadora. A luz proveniente da superfície da amostra é totalmente despolarizada e metade da intensidade de luz proveniente dos campos evanescentes é descartada no sistema de detecção ótica com polarização cruzada. As imagens são formadas pelas mudanças na intensidade destes campos, causadas por variações locais na reflectância da superfície da amostra em *campo próximo* à ponta da sonda.

Durante a aproximação sonda/amostra, o sinal ótico detectado pela fibra tem comportamento oscilatório, com período igual a  $\lambda/2$  da luz incidente, como está mostrado na Figura 11.

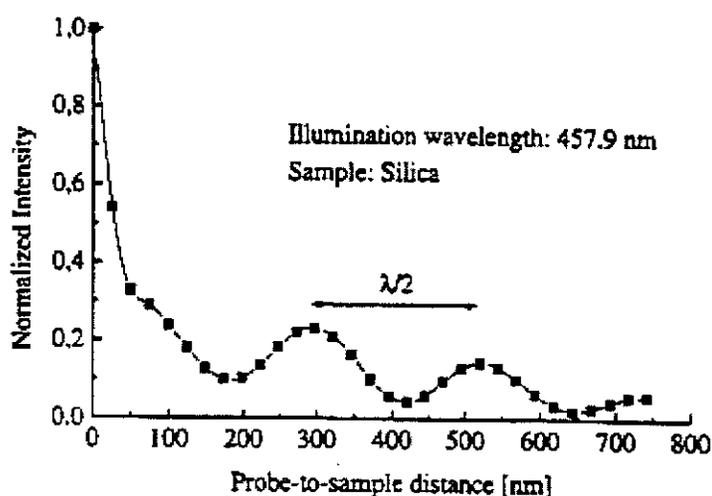


Figura 11 - Sinal ótico detectado durante a aproximação sonda/amostra<sup>58</sup>.

Este comportamento oscilatório ocorre devido à detecção de luz em *campo distante* à amostra, durante a aproximação. A distâncias menores que 50nm, os componentes detectados em *campo próximo* à amostra dominam o sinal ótico total, tornando possível a obtenção de imagens com resolução espacial melhor que a imposta pelo limite de difração da luz.

## 2.2 - Microscopia de Varredura Confocal (SCM)

No SCM<sup>76</sup>, uma fonte de luz laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) pontual ilumina uma pequena área da amostra, e um detetor pontual detecta luz somente desta mesma área. O termo confocal é empregado para indicar que ambas lentes (coletora e

objetiva) são focalizadas sobre o mesmo ponto da amostra. A imagem é construída varrendo-se o ponto de luz sobre o plano focal da amostra. Na configuração ótica do SCM, todas as estruturas que estão fora de foco são suprimidas na formação da imagem, pois um diafragma ("pinhole") localizado sobre o detetor faz com que ele atue como um detetor pontual. Os raios de luz que estão fora de foco são eliminados pelo "pinhole" (veja as linhas pontilhadas na Figura 12).

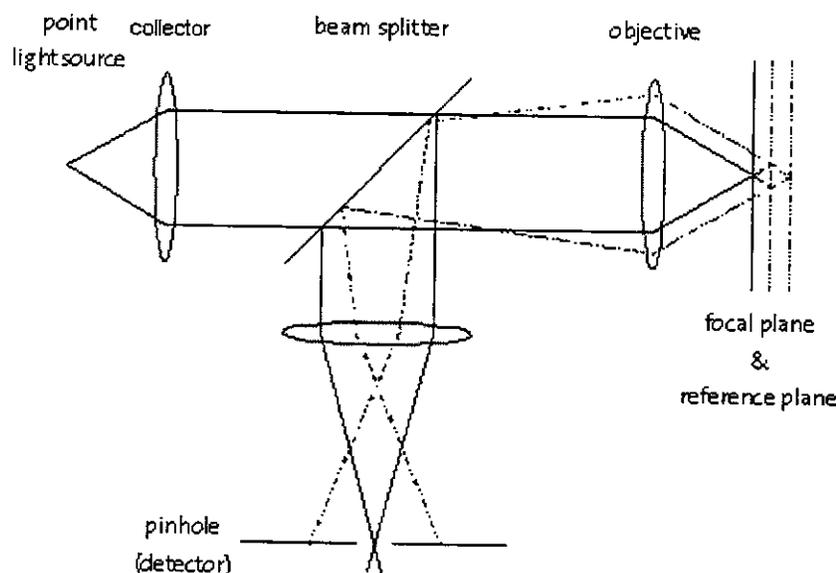


Figura 12 - Diagrama esquemático do caminho ótico do SCM<sup>77</sup>.

A resolução obtida é melhor que a dos microscópios óticos comuns. Para construir uma imagem completa, a amostra é movimentada ponto a ponto com o ponto de luz sobre o seu plano focal. A luz refletida pela superfície da amostra passa pelo pinhole de detecção e a intensidade de luz refletida é medida ponto a ponto. A imagem é então formada pelo microscópio no monitor do computador.

A SCM mede a reflectividade local da superfície da amostra, assim como a SNOM. Entretanto, com SNOM, essa medida é feita em campo próximo (a uma distância entre a objetiva e a amostra inferior a  $\lambda/2$ ) e com SCM a medida é feita em campo distante (distância entre a objetiva e a amostra  $\gg \lambda$ ). A SNOM permite então a obtenção de imagens com maior resolução espacial que as obtidas usando-se SCM, que são limitadas pela difração da luz. Um diagrama com a

comparação entre a resolução ótica espacial obtida entre as técnicas de SNOM, SCM e microscopia ótica convencional é mostrado na Figura 13.

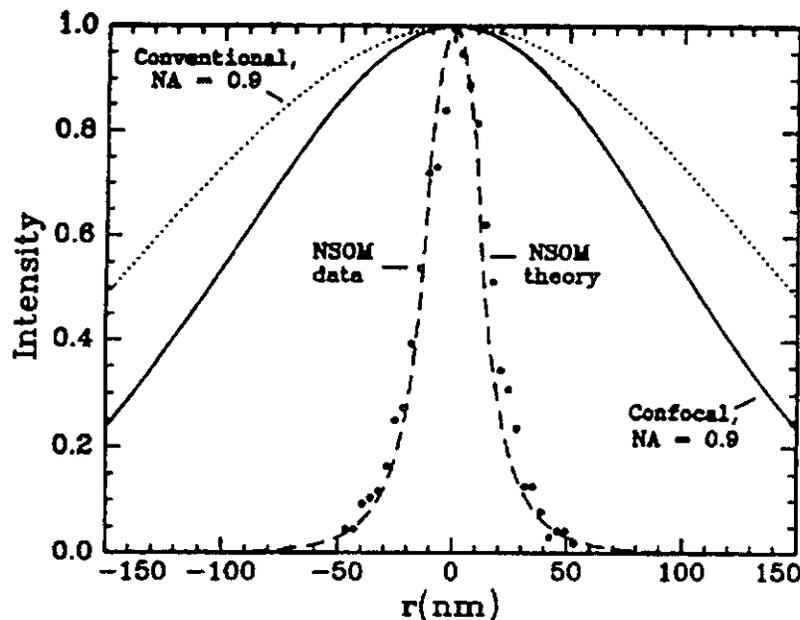


Figura 13 - Comparação entre a resolução ótica obtida pelas técnicas de microscopia ótica convencional, confocal e SNOM<sup>58</sup>.

As imagens de SCM mostradas nesta tese foram adquiridas usando um microscópio WITec CRM-200, durante uma visita ao fabricante de microscópios WITec GmbH, na cidade de Ulm, na Alemanha.

## 2.3 - Microscopias Eletrônicas

### 2.3.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A interação de um feixe de elétrons com uma amostra coberta por um filme condutor (p.e. carbono) provoca a emissão de elétrons secundários (SE), elétrons retro-espalhados (BE), raios-X, além de outros fenômenos<sup>78</sup>. Na técnica de SEM, um feixe de elétrons (energia típica entre 5 e 25 keV) é focalizado e varrido sobre a superfície da amostra. As diferentes espécies eletrônicas emitidas pela interação entre os elétrons e a amostra são quantificadas ponto a ponto durante a varredura

por detectores específicos para cada tipo de espécie. As imagens geradas no FESEM JEOL JSM-6340F tem 1280 x 1024 pontos. As imagens geradas no SEM JEOL T-300 tem 1336 x 1000 pontos. As imagens resultantes são interpretadas como mapas da capacidade local de emissão de SE ou BE, p.e., pela superfície da amostra.

### 2.3.1.1 - *Imagens de Elétrons Secundários (SEI)*

A capacidade de uma amostra em emitir SE é função principalmente da topografia da sua superfície. Regiões da superfície da amostra em ângulo com o feixe de elétrons incidente tem grande capacidade de emissão de SE. Os SE são detectados por um detetor tipo Everhart-Thornley, que é formado por um coletor com potencial elétrico de 250 V ("Faraday cage") para defletir a trajetória dos elétrons secundários gerados na superfície do material e atraí-los em direção ao cintilador, que transforma os elétrons em luz que é detectada pela fotomultiplicadora. O detector de elétrons fica posicionado em ângulo em relação à direção de varredura do feixe de elétrons e portanto características da amostra voltadas em direção ao detetor aparecerão mais brilhantes na imagem.

### 2.3.1.2 - *Imagens de Elétrons Retroespalhados (BEI)*

A emissão de BE pela superfície de uma amostra depende do número atômico médio local da amostra<sup>79</sup>, da sua topografia e do ângulo de incidência dos elétrons sobre amostras cristalinas. Pontos com maior número atômico médio aparecerão mais brilhantes na imagem, assim como as regiões da superfície da amostra em degrau ou em ângulo com o feixe de elétrons incidente.

Os elétrons retroespalhados são detectados no FESEM JEOL JSM-6340F por um par de detectores com formato de semicircunferências montados simetricamente ao eixo do feixe de elétrons incidente, como mostrado no diagrama esquemático da Figura 14.

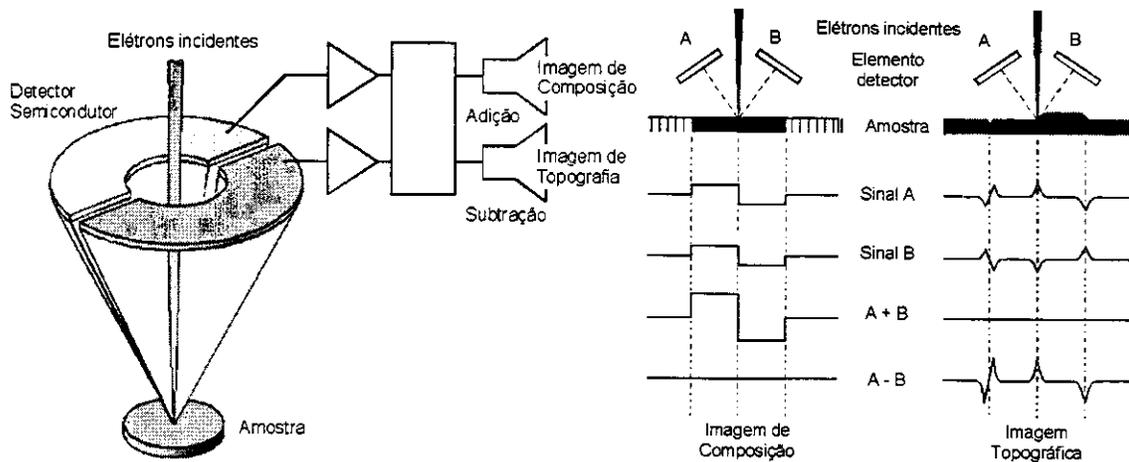


Figura 14 - Diagrama esquemático dos detectores de elétrons retroespalhados e modos de detecção dos elétrons retroespalhados para a construção da imagem.

Este tipo de detector permite dois modos de aquisição de imagens: de composição e de topografia. A imagem de composição é obtida pela soma dos sinais dos detectores (A+B, Fig. 14), enquanto que a de topografia é obtida pela subtração dos sinais (A-B, Fig. 14). Dessa maneira o FESEM resalta as características da composição ou da topografia da superfície da amostra na imagem.

### 2.3.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

No TEM, as imagens são formadas fazendo-se incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, recolhendo os elétrons transmitidos ou espalhados e focalizando-os em uma câmera. Entre os tipos de imagens que podem ser obtidas estão as imagens de: campo claro, de campo escuro, de difração, de perda de energia e as imagens espectroscópicas eletrônicas (ESI)<sup>80</sup>. Foi usado um TEM Carl Zeiss CEM 902 com espectrômetro de energia tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer inserido na coluna, operando com aceleração dos elétrons de 80 kV.

Quando os elétrons do feixe primário passam através da amostra, a interação com os elétrons dos diferentes elementos resulta em perdas de energia características. Um sistema de prisma/espelho eletrostático deflete os elétrons com diferentes energias para diferentes ângulos de modo que apenas elétrons

com energias bem definidas podem ser selecionados, usando uma janela de energia de 15 eV. Se apenas os elétrons que sofreram espalhamento elástico ( $\Delta E = 0$  eV) são selecionados, uma imagem de transmissão com reduzida aberração cromática é obtida. Quando elétrons monocromáticos inelasticamente espalhados são selecionados, imagens espectrocópicas eletrônicas (ESI) são formadas, nas quais o contraste depende da flutuação local de concentração de um elemento particular escolhido. Áreas brilhantes correspondem a domínios ricos no elemento selecionado. Foi observada a inversão do contraste nas imagens adquiridas das partículas do PS-AAM em  $\Delta E = 0$  eV e  $\Delta E = 50$  eV, mostrando que elas não são excessivamente espessas para o uso da técnica de ESI-TEM<sup>81</sup>.

As imagens ESI foram obtidas para os elementos relevantes encontrados no látex PS-AAM, usando elétrons monocromáticos correspondentes às bordas K do carbono (284 eV), K do oxigênio (532 eV), L<sub>3</sub> do enxofre (165 eV), L<sub>3</sub> do potássio (294 eV) e L<sub>3</sub> do sódio (31 eV). As imagens foram adquiridas usando uma câmera MTI-Dage SIT-66, com 512 x 480 pontos. O método das duas janelas foi usado para a subtração do "background" das imagens.

## 2.4 - Análise das Imagens

As micrografias adquiridas pelas técnicas de microscopia usadas neste projeto foram analisadas usando-se o software ImagePro Plus 4.0 (Media Cybernetics). A distribuição de brilho nas imagens adquiridas foi investigada medindo-se "line-scans" do perfil do nível de tons de cinza e histogramas de áreas de interesse das imagens. As imagens analisadas foram rotacionadas para que regiões de interesse dos agregados de partículas ficassem em posição horizontal ou vertical na imagem, permitindo a obtenção de perfis de regiões das imagens que aparecem delimitadas por linhas desenhadas nas imagens. Nestes perfis, os quadrados desenhados sobre as linhas nas imagens marcam o seu início. Este software também foi usado para a realização de medidas de comprimento nas imagens.

Foram obtidas imagens de AFM tridimensionais usando o software SPMLab 4.0 (TopoMetrix Inc.), que permitiram melhor visualização do contraste das imagens bidimensionais originais. Foi feita uma tentativa de se usar o software MeX 4.0.1 (Alicona Imaging GmbH) para a obtenção de imagens de SEI tridimensionais, na Figura 15. Para a reconstrução tridimensional de uma imagem de SEI, os parâmetros de entrada para o software MeX são duas imagens de SEI adquiridas da mesma área da amostra, com inclinação eucêntrica de 1 e 7 graus entre as imagens.

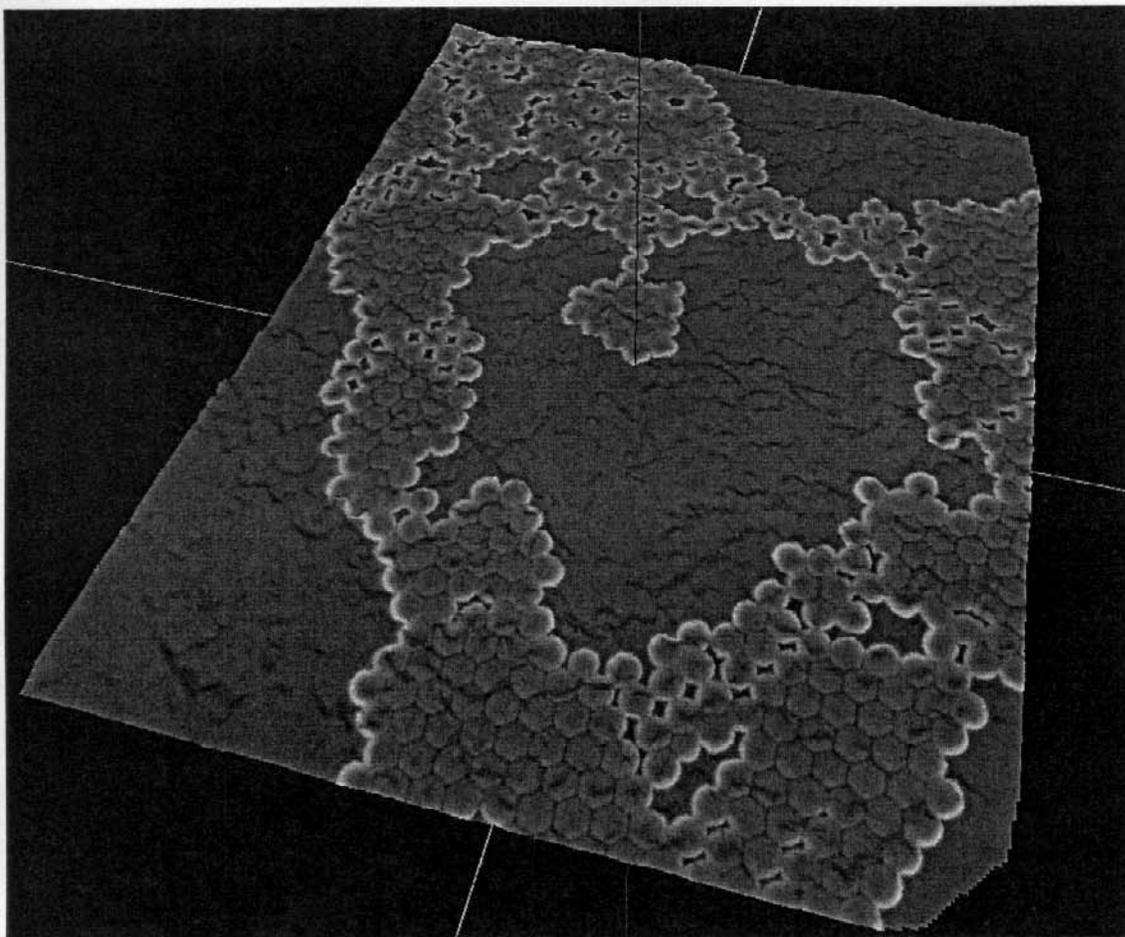


Figura 15 - Imagem tridimensional de sub-monocamada de partículas do PS-AAM depositadas sobre mica.

Pode-se observar que o algoritmo do software MeX não foi capaz de identificar os pontos correspondentes em ambas as imagens para a reconstrução tridimensional da imagem, gerando inclusive uma textura irreal sobre a superfície

do substrato plano de mica e também sobre as partículas. Portanto as imagens de entrada do sistema investigado, formado por partículas do PS-AAM sobre mica, não contém textura estruturada adequada à obtenção das imagens de SEI tridimensionais usando o software MeX 4.0.1, que por essa razão deixou de ser usado sistematicamente.

## *2.5 - Preparação de Amostras para Microscopia*

As amostras de filmes macrocristalinos de partículas do látex PS-AAM para as microscopias usadas neste projeto foram preparadas pela secagem, à temperatura ambiente, de 500  $\mu\text{L}$  da dispersão do PS-AAM, contendo 1% de sólidos, sobre o substrato. As amostras de sub-monocamadas de partículas do PS-AAM foram preparadas pela secagem, à temperatura ambiente, de 100  $\mu\text{L}$  da dispersão do PS-AAM, contendo 0,1% de sólidos, sobre o substrato. Lamínulas de vidro limpas e secas e lâminas de mica recém clivadas foram usadas como substrato. As lâminas de substrato com as partículas depositadas e secas foram então coladas sobre porta-amostras adequados para cada tipo de microscópio. Para a aquisição de imagens de SEM, as amostras foram cobertas com uma camada de carbono em um instrumento Bal-Tec MD 020.

As amostras para aquisição de imagens no TEM foram preparadas pela secagem, à temperatura ambiente, de 100  $\mu\text{L}$  da dispersão do PS-AAM, contendo 0,1% de sólidos, sobre filmes de parafina suportados sobre telas de cobre (Ted Pella).

## *2.6 - Determinação do Diâmetro Efetivo ou Médio das Partículas Dentro das Dispersões*

O diâmetro médio efetivo das partículas das frações do látex PS-AAM dentro das dispersões foi determinado através da técnica de espectroscopia de correlação de fótons<sup>82</sup> (PCS) em um aparelho ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.). O instrumento ZetaPlus usa um laser de estado sólido ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ , 12 mW). A luz

espalhada é medida em um ângulo fixo de 90° e a dispersão é mantida à temperatura constante de 25 °C. As dispersões diluídas foram colocadas em cubetas de acrílico adequadas para as análises.

## 2.7 - Determinação do Potencial Zeta ( $\zeta$ ) das Partículas

O potencial zeta das partículas de látex foi determinado através da técnica de espalhamento de luz eletroforético<sup>83</sup>, usando o aparelho ZetaPlus (Brookhaven Inst. Corp.). A luz espalhada foi medida em um ângulo fixo de 15° e à temperatura constante de 25 °C. As amostras foram preparadas em cubetas de acrílico pela diluição das frações do látex PS-AAM em KCl 10<sup>-3</sup>M, com fração volumétrica inferior a 10<sup>-4</sup>.

## 2.8 - Espectroscopia de Infravermelho

Espectros de infravermelho das frações do látex PS-AAM e dos solutos secos do soro do látex foram obtidos no espectrofotômetro Bomem MB Series 102. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas, usando KBr como sólido dispersante. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Foram feitas 32 varreduras da faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> para cada espectro adquirido.

## Capítulo 3

### 3 - Látex de Poli(estireno-co-acrilamida)

#### 3.1 - *Fracionamento do Látex por Sedimentação e Cristalização Coloidal*

##### 3.1.1 - *Introdução*

Em um trabalho recente deste laboratório<sup>84</sup>, foi descoberto que o látex de poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) (PS-HEMA) forma macrocristais facilmente<sup>85</sup> e que a qualidade destas estruturas ordenadas de partículas pode ser melhorada pelo fracionamento do látex<sup>86</sup>. Essa descoberta foi combinada com outros resultados, mostrando que as partículas de látex são dipolos<sup>87</sup> ou multipolos elétricos, que estão todos alinhados nos domínios do macrocristal e portanto são relevantes para a interação entre as partículas e seu auto-ordenamento. Isso significa que aumentar a homogeneidade das partículas pela exclusão de partículas "impuras", que diferem da distribuição média de tamanhos e de composições químicas das partículas, é uma abordagem possível e conveniente para a fabricação de cristais coloidais e macrocristais altamente ordenados.

Estes resultados prévios foram todos obtidos com um único tipo de látex e sua generalização requer a verificação do comportamento observado para outros látexes. Por esta razão um látex de poli(estireno-co-acrilamida), previamente sintetizado e fracionado neste laboratório, foi examinado quanto à distribuição topoquímica das partículas e habilidade para a formação de macrocristais, o que é descrito neste Capítulo.

## 3.1.2 - Parte Experimental

### 3.1.2.1 - Materiais

A água foi duplamente destilada, usando vidraria Pyrex, e deionizada por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore). O estireno (da Estireno do Brasil) foi destilado sob pressão reduzida em atmosfera de nitrogênio antes do seu uso. Acrilamida (BDH Laboratory Reagents, grau reagente) e o iniciador persulfato de potássio (Moura, grau reagente) foram usados como recebidos.

### 3.1.2.2 - Síntese do Látex

O látex foi preparado pela copolimerização em emulsão sem surfactante de estireno (S) e acrilamida (AAM) segundo procedimento similar ao desenvolvido por Tamai *et al.*<sup>5</sup>. As quantidades de reagentes usadas foram: água, 225,0 g; estireno, 25,70 g; acrilamida, 3,00 g; persulfato de potássio, 0,1258 g; e 1 M HCl, 250  $\mu$ L. A conversão dos monômeros foi de 76% e o conteúdo de sólidos foi de 8,6%, como determinado gravimetricamente<sup>88</sup>.

A polimerização foi conduzida em um reator de vidro tipo kettle de 500 mL, adaptado com condensador, termômetro, agitador tipo pá de vidro e uma entrada de gás provendo um fluxo constante de nitrogênio. A temperatura do frasco kettle foi mantida constante a  $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  usando um banho de água termostatizado. O reator foi carregado com a água e os monômeros e foi aquecido à temperatura mencionada. Após 30 minutos purgando o sistema com nitrogênio enquanto o mesmo era agitado, o iniciador persulfato de potássio dissolvido em 5 mL de água foi adicionado à mistura reacional. A reação de polimerização foi conduzida a  $70^{\circ}\text{C}$  por 10 horas sob agitação constante de 300-350 rpm. O produto da reação foi filtrado em uma peneira de aço de 200 mesh, para a remoção de coágulos de látex. Para remover monômeros que não reagiram, produtos de oxidação e eletrólitos não desejados, o látex resultante foi dialisado com água com duas trocas diárias durante um período de 35 dias. A condutividade do dialisado atingiu

2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e permaneceu inalterada nos dias seguintes. Os tubos de diálise (membranas Visking da Sigma, corte 12000 Daltons) foram fervidos em grande quantidade de água destilada antes do uso.

### 3.1.2.3 - *Fracionamento por Sedimentação e Cristalização Coloidal*

Seguindo sua síntese, 200 mL do látex foram armazenados em um recipiente fechado de vidro. Após poucos meses, uma camada espessa opalescente era facilmente observável no fundo do recipiente. A cor da luz refletida mudava de maneira marcante com o ângulo de observação. Os domínios mostrando uma cor uniforme se estendiam por muitos milímetros, evidenciando a formação de cristais coloidais macroscópicos. A camada opalescente no fundo do recipiente era separada por uma interface bem definida de uma camada leitosa opaca acima dela. Uma segunda interface era observada, entre a camada leitosa e uma dispersão translúcida no topo do recipiente. Os experimentos descritos neste Capítulo foram feitos usando amostras coletadas 45 meses após o látex ter sido preparado e estocado, em três alíquotas coletadas cuidadosamente em diferentes alturas do recipiente. Foram usadas seringas adaptadas com longas agulhas de vidro para evitar a contaminação mútua entre o líquido das três camadas do látex. O peso do líquido coletado das respectivas camadas foram: topo, 12,35 g; meio, 82,76 g; e fundo, 21,83 g.

### 3.1.2.4 - *Preparação de Filmes de Partículas*

Foram preparados filmes de partículas espalhando-se 100  $\mu\text{L}$  das dispersões das diferentes frações do látex sobre a superfície de lâminas de vidro, deixando-as evaporar à temperatura ambiente.

### 3.1.3 - Resultados

#### 3.1.3.1 - Propriedades das Partículas Fracionadas

As dispersões de partículas das frações do látex obtidas foram analisadas e seus conteúdos em sólidos, diâmetro das partículas, potencial zeta e capacidade de formação de filmes opalescentes das respectivas frações estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração, diâmetro efetivo das partículas, potencial zeta e capacidade de formação de filmes opalescentes das frações de látex analisadas.

Fração do látex	Topo	Meio	Fundo
Concentração (m/m%)	0.8	0.9	31.4
Diâmetro efetivo (nm)	385 ± 5	384 ± 6	457 ± 8
Potencial zeta (mV)	-29.0 ± 0.9	-31.3 ± 0.7	-35.8 ± 0.4
Formação de filmes opalescentes	Não	Não	Sim

As partículas das frações do látex obtidas diferem entre si: o diâmetro efetivo das partículas variam por ca. 20% da fração do topo até a do fundo e seus potenciais zeta também aumentam por ca. 20% do topo para o fundo. Apenas as partículas da fração do fundo do PS-AAM formam filmes macrocristalinos opalescentes.

#### 3.1.3.2 - Microscopia de Transmissão de Elétrons e Imagens Espectroscópicas Elementares

A Figura 16 apresenta imagem de campo claro e mapas de distribuição elementar da fração do fundo do látex PS-AAM.

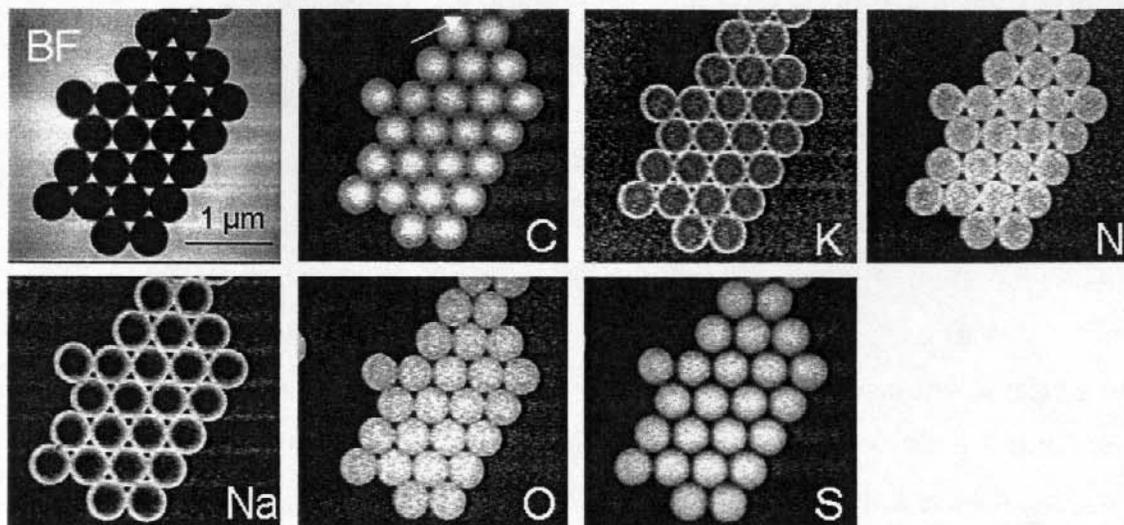


Figura 16 - Micrografias de campo-claro (BF) e mapas elementares (identificados pelos respectivos símbolos dos elementos) da fração do fundo do PS-AAM.

As partículas da fração do fundo são muito uniformes, tanto em relação aos seus diâmetros quanto na distribuição dos seus elementos constituintes; algumas observações são destacadas:

- 1) No mapa elementar de carbono, as partículas tem seus centros mais brilhantes que suas cascas, como esperado considerando que este é o elemento predominante no látex e que as partículas são quase-esféricas.
- 2) O nitrogênio está distribuído em todas as partes das partículas, mas a intensidade do seu sinal é maior na borda das partículas do que no seu centro, mostrando que segmentos de cadeia ricos em poliacrilamida são achados na superfície das partículas, como esperado, mas também no seu interior. Conseqüentemente, estas partículas são do tipo caroço-e-casca, mas tanto o caroço quanto a casca contém unidades repetitivas de estireno e acrilamida, em diferentes proporções.
- 3) A distribuição de oxigênio é similar a de nitrogênio, mas o oxigênio está distribuído mais uniformemente pelas partículas, não se observando acúmulo tão pronunciado quanto o de nitrogênio na casca.
- 4) O enxofre se concentra mais no interior das partículas do que na sua borda. O único mapa elementar no qual as partículas não parecem tocar suas vizinhas é o

mapa de enxofre, mostrando uma diminuição da concentração deste elemento na casca das partículas.

5) Potássio e sódio encontram-se distribuídos formando anéis na casca das partículas, com espessura na faixa de 40-80 nm. O sódio presente nas partículas é um contaminante proveniente das paredes do reator de vidro usado na síntese. O potássio também é observado no interior das partículas, de maneira mais pronunciada que o sódio. Conseqüentemente, o particionamento dos contra-íons alcalinos entre a superfície e o interior das partículas não é idêntico.

O padrão de ordenamento dessas partículas, como observado nas micrografias, é excelente e não há objetos visíveis depositados sobre o substrato. Há uma única exceção no topo do campo, indicado por uma seta na imagem de carbono, que é atribuída à deposição de solutos poliméricos não-particulados e seus contra-íons nesta região.

A imagem de campo-claro e os mapas de distribuição elemental obtidos de uma amostra da fração do meio do PS-AAM estão na Figura 17.

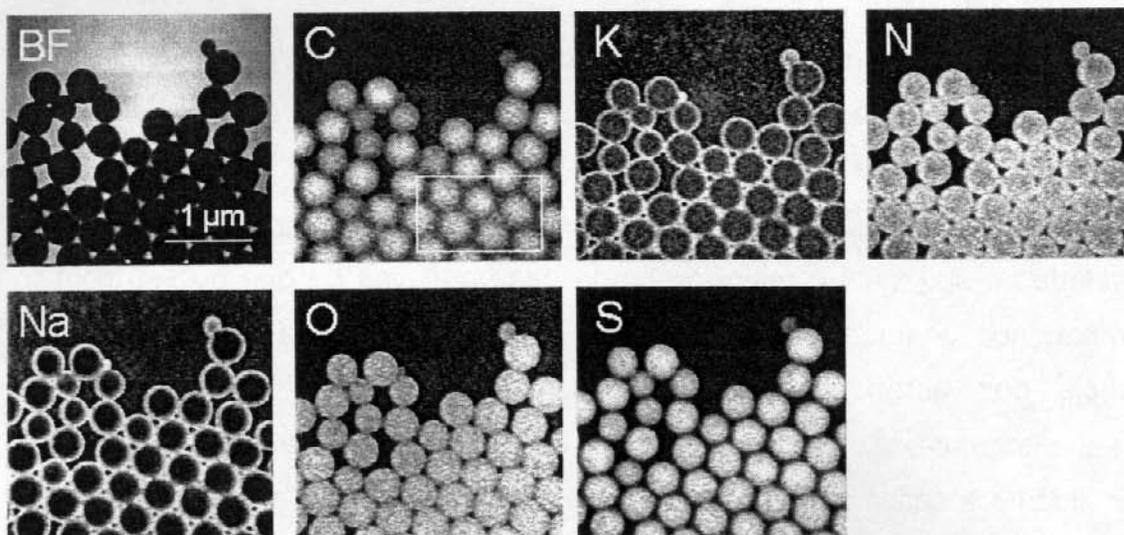


Figura 17 - Micrografias de campo-claro (BF) e mapas elementares (identificados pelos respectivos símbolos dos elementos) da fração do meio do PS-AAM.

Muitas das características das partículas mostradas são similares às da fração do fundo, mas também pode-se observar grandes diferenças entre elas:

1) O tamanho e o formato das partículas é menos uniforme.

2) Os espaços entre as partículas na região delimitada pelo retângulo branco desenhado no mapa elementar de carbono são preenchidos com material não-particulado, visível tanto na imagem de campo-claro como em todos os mapas elementares, incluindo enxofre.

3) As partículas menores são muito mais hidrofílicas que as maiores: elas aparecem mais brilhantes nos mapas de nitrogênio, oxigênio, sódio e potássio, e muito menos nos mapas de carbono e enxofre. Essas partículas são então mais ricas em poliacrilamida que as maiores.

A Figura 18 mostra micrografia de campo-claro e mapas de distribuição elementar das partículas da fração do topo do PS-AAM.

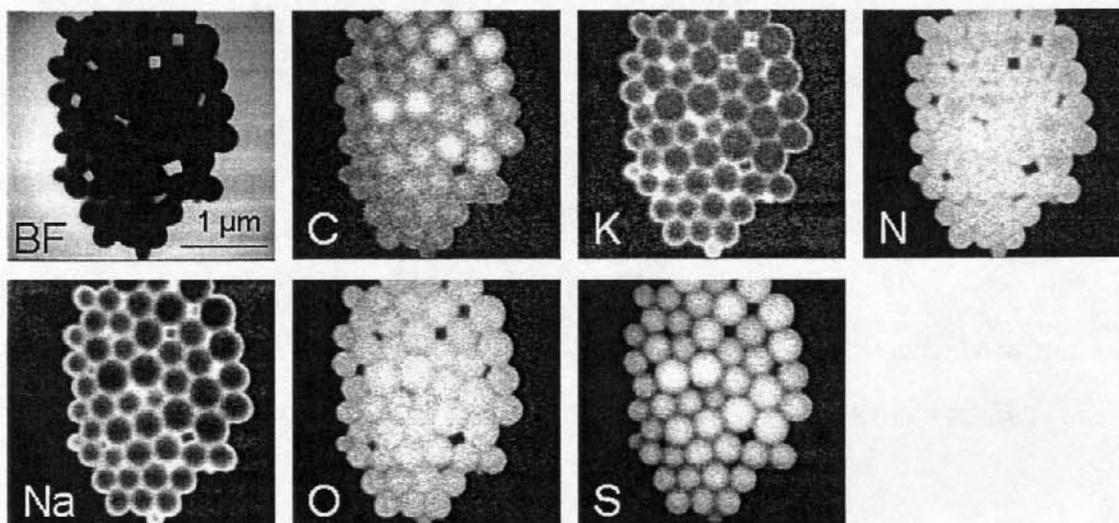


Figura 18 - Micrografias de campo-claro (BF) e mapas elementares (identificados pelos respectivos símbolos dos elementos) da fração do topo do PS-AAM.

As imagens mostram uma grande disparidade de tamanho entre as partículas. Na imagem de campo-claro, não se observa claramente a separação entre as partículas individuais, mas elas aparecem distintas nos mapas de sódio, potássio e enxofre. A presença de brilho entre as partículas do agregado nos mapas de carbono, nitrogênio e oxigênio mostra que há muito material não-particulado nos interstícios entre as partículas. O centro das partículas maiores aparece mais brilhante nos mapas de carbono e enxofre, o que é esperado considerando que as partículas são quase-esféricas, entretanto o centro destas

partículas é escuro nos mapas de potássio, sódio e nitrogênio, evidenciando sua alta hidrofobicidade.

Observou-se, durante a aquisição das séries de imagens eletrônicas espectroscópicas, que as partículas encolhem quando são sujeitas ao feixe de elétrons intenso do microscópio, sob vácuo. A Figura 19 mostra mapas elementares de oxigênio obtidos durante (Fig. 19a) e após (Fig. 19b) a aquisição de uma série de micrografias de ESI.

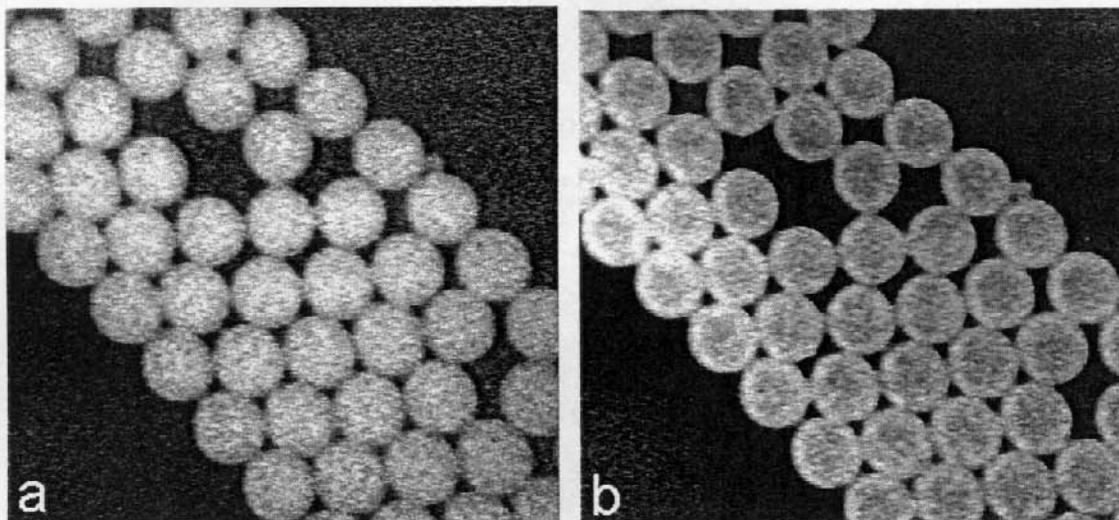


Figura 19 - Mapas elementares de oxigênio obtidos durante (a) e após (b) a aquisição de uma série de mapas elementares.

A distribuição de oxigênio das partículas muda após a exposição ao feixe de elétrons do TEM e fica similar à distribuição de nitrogênio, com mais brilho na casca das partículas do que no seu interior. Isso mostra que as partículas são intumescidas com água e que parte dessa água persiste através dos estágios de preparação da amostra, mas ela pode ser eliminada pelo aquecimento com o feixe, sob vácuo.

### 3.1.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias de elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEI) da Figura 20 mostram sub-monocamadas de partículas da fração do fundo do PS-AAM.

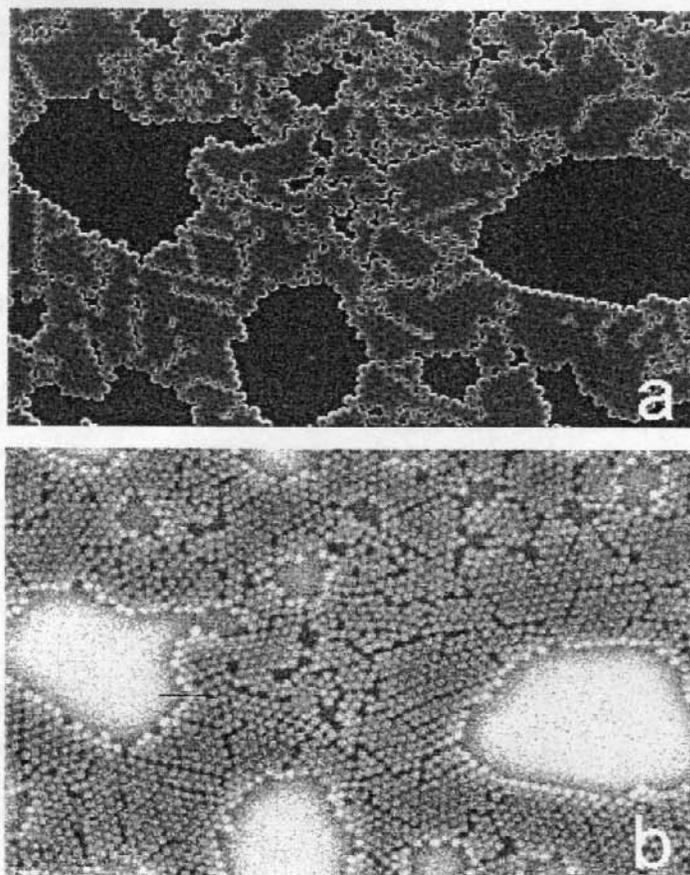


Figura 20 - Micrografias de SEM, modos SEI (a) e BEI (b) de sub-monocamadas de partículas da fração do fundo do PS-AAM.

A imagem de SEI (Fig. 20a) mostra um macrocristal bidimensional defeituoso, formado por partículas hexagonalmente empacotadas de tamanho uniforme. A imagem de BEI (Fig. 20b) mostra ainda que as partículas dentro dos domínios ordenados são mais escuras que aquelas nas bordas ou defeitos do cristal bidimensional; conseqüentemente há uma diferença entre os seus números atômicos médios. Mesmo nos domínios bem ordenados, os interstícios entre as partículas são mais escuros que seu centro, o que confirma a natureza caroço-e-casca dessas partículas, evidenciada nas imagens de ESI-TEM da Fig. 16. Pode-se observar também na imagem de BEI que o substrato é brilhante em várias regiões onde não há partículas. Isso é consistente com a presença de soluto não-particulado depositado sobre o substrato, com maior número atômico médio que o material das partículas.

Imagens de SEI da superfície de fratura de macrocristais secos da fração do fundo do PS-AAM estão na Figura 21 (a e b).

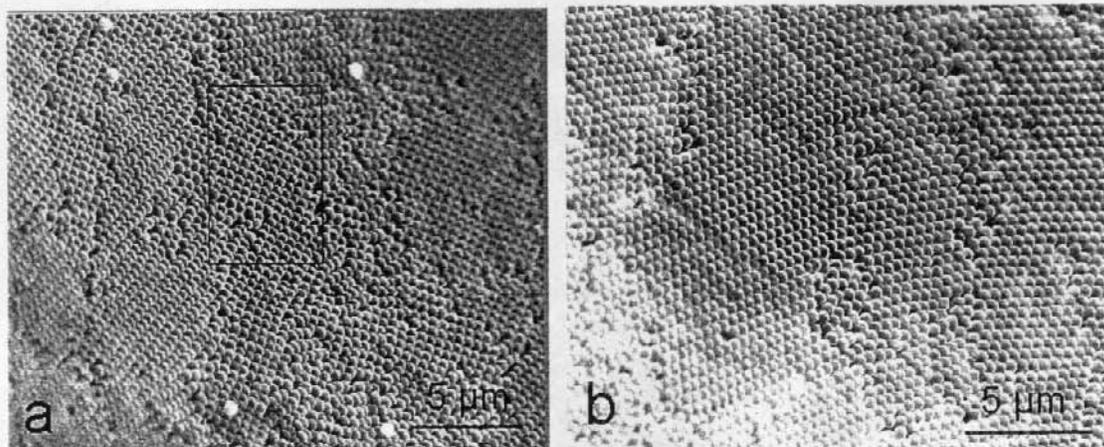


Figura 21 - Micrografias de SEM, modo SEI, de uma superfície de fratura de um macrocristal seco de partículas da fração do fundo do PS-AAM.

As micrografias mostram o auto grau de ordenamento das partículas, assim como áreas defeituosas. A Fig. 21a mostra um domínio com partículas tetragonalmente ordenadas (na área dentro do retângulo preto desenhado na imagem), mas partículas com ordenamento hexagonal predominam na maior parte dos campos examinados.

Uns poucos campos de sub-monocamadas de partículas da fração do fundo do látex apresentam interessantes agregados de partículas em cadeias lineares, como os mostrados na Figura 22 (a e b). Há algumas partículas altamente deformadas nestas cadeias de partículas devido ao aquecimento sob o feixe de elétrons, especialmente aquelas nas posições mais internas das cadeias.

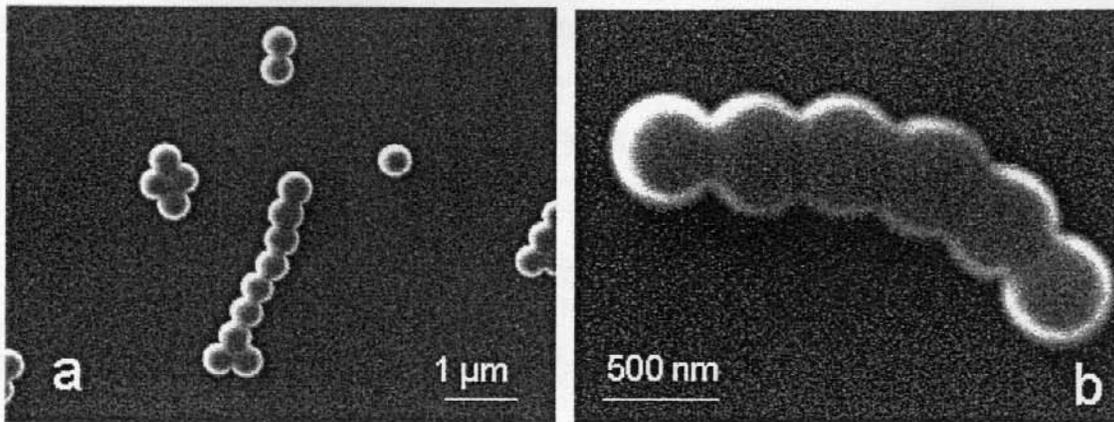


Figura 22 - Micrografias de SEM, modo SEI, de agregados lineares de partículas da fração do fundo do PS-AAM.

#### 3.1.3.4 - Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho das partículas das frações do PS-AAM obtidas por sedimentação sob gravidade são apresentados na Figura 23.

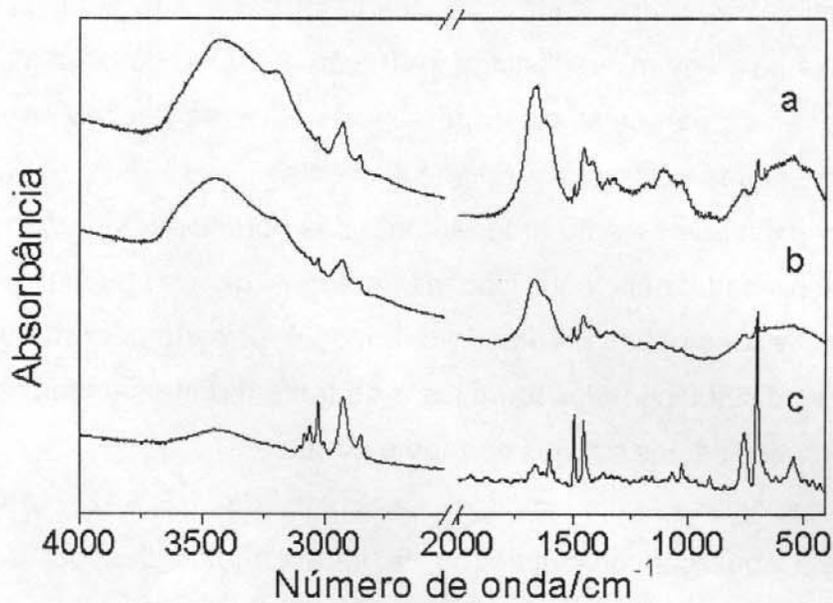


Figura 23 - Espectros de infravermelho das frações estudadas do PS-AAM: (a) topo, (b) meio e (c) fundo.

O espectro da fração do fundo (Fig. 23c) é bastante diferente dos espectros das frações do topo (Fig. 23a) e do meio (Fig. 23b), particularmente a respeito da

intensidade das absorções em  $3190\text{ cm}^{-1}$  (estiramento N–H),  $1654\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O) e  $1420$  e  $1105\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C–N), todos devidos à poliacrilamida. A absorção em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento O–H da água adsorvida às partículas. A intensidade dessa absorção nos espectros mostra que as partículas da fração do topo são mais intumescidas com água que as partículas da fração do fundo. A razão entre as absorbâncias em  $1654$  e  $1493\text{ cm}^{-1}$  (deformação  $\phi$ -R, do anel aromático do poliestireno) nas frações do PS-AAM são respectivamente 4,1 (topo), 2,8 (meio) e 0,32 (fundo). As frações do topo e do meio são então muito mais ricas em poliacrilamida que a fração do fundo.

### 3.1.4 - Discussão

A preparação do látex PS-AAM analisada é composta por populações de partículas diferenciadas, tanto em relação ao tamanho das partículas quanto à sua composição química. O fracionamento do PS-AAM por sedimentação sob gravidade permitiu a separação de três frações da dispersão de partículas original com propriedades físico-químicas distintas. A fração do fundo do látex é a que tem maior concentração de partículas na dispersão e, dentre as frações investigadas, é única que forma filmes macrocristalinos opalescentes.

A maior capacidade de auto-ordenamento das partículas da fração do fundo também foi determinada pela aquisição de imagens de campo-claro e mapas elementares das frações obtidas. A fração do fundo é formada por uma população de partículas com distribuições topoquímica e de tamanho mais uniformes que as populações de partículas das frações do topo e do meio.

A heterogeneidade química das partículas do PS-AAM também foi determinada pela aquisição de espectros de infravermelho das partículas, que mostraram que a fração do fundo tem menor proporção de poliacrilamida em sua composição do que as outras frações. O diâmetro médio das partículas da fração do fundo, determinado por PCS, também é maior que o das outras frações.

A fração do fundo do PS-AAM ainda apresenta evidências de heterogeneidade entre suas partículas, como pôde ser determinado examinando-

se micrografias de SEI da superfície de fratura de filmes macrocristalinos. Estas micrografias mostram domínios bem ordenados, com ordenamento tetragonal e hexagonal; os domínios tetragonais são menos frequentes. A capacidade de ordenamento heterogênea das partículas nesses domínios pode ser atribuída às suas distintas propriedades morfológicas e topoquímicas.

A análise de imagens de SEI e BEI de sub-monocamadas de partículas demonstrou que o crescimento dos cristais bidimensionais é limitado pela agregação de partículas diferenciadas nas bordas das monocamadas de partículas. Estas partículas heterogêneas têm maior número atômico médio (são mais brilhantes na imagem de BEI) que as partículas que formam as monocamadas e se ordenam hexagonalmente.

As evidências reportadas neste Capítulo confirmam que a formação de macrocristais se beneficia de um alto nível de uniformidade química e morfológica das partículas, mas também é tolerante a heterogeneidades menores. A detecção das partículas heterogêneas e sua influência na formação dos filmes de partículas estão discutidas no Capítulo 4.

Na imagem de BEI da Fig. 20 também pode-se observar que o substrato é mais brilhante que as partículas, evidenciando a deposição de solutos não-particulados com número atômico médio mais alto que o das partículas sobre o substrato. Nas imagens de ESI de todas as frações do PS-AAM observa-se a presença dos solutos depositados sobre as partículas e os espectros de infravermelho das três frações também mostram que há uma quantidade facilmente detectável de polímero não-particulado rico em poliacrilamida dissolvido nas dispersões, principalmente nas frações do topo e do meio. A distribuição dos solutos do soro do látex sobre as partículas e o substrato em filmes de partículas foi determinada usando-se as técnicas de microscopia de SEPM, SNOM, SCM e BEI e esses resultados estão descritos no Capítulo 5.

O exame de sub-monocamadas de partículas da fração do fundo do PS-AAM usando SEI também permitiu a observação de agregados lineares em cadeia. Este tipo de estrutura ordenada não é frequente nas amostras e sua formação é uma indicação de anisotropia nas forças de interação entre as

partículas. As partículas no interior dos agregados lineares são altamente deformadas, enquanto as partículas dos finais das cadeias não se deformam tanto quanto as partículas do seu interior. A deformação das partículas pode ser um resultado da adesão capilar, mas também pode ser um efeito do feixe de elétrons sobre as partículas. Em qualquer caso, a deformação anisométrica dessas partículas é mais uma evidência da anisotropia das partículas. Nós podemos então argumentar que o crescimento das cadeias depende de dois fatores: um suprimento de partículas anisotrópicas adequadas e uma escassez de partículas com a capacidade de se ligarem às extremidades das cadeias e não agir como sítios de ligação, interrompendo o crescimento da cadeia.

A observação de agregados lineares é um resultado promissor; se sua formação é realmente devida à associação de partículas fortemente anisotrópicas e se sua obtenção e purificação for conseguida, será possível a produção de macrocadeias bem definidas, contribuindo para o entendimento de sistemas auto-ordenados de partículas, tais como macrocristais e corpos anisotrópicos feitos com elas<sup>89</sup>. A anisotropia das partículas e a influência do substrato sobre o ordenamento das partículas e a distribuição dos solutos estão discutidas no Capítulo 6.

As imagens ESI de oxigênio da Fig. 19 mostram que as partículas diminuem de tamanho durante a aquisição das séries de imagens eletrônicas. A diminuição de tamanho está associada a mudança na distribuição de oxigênio das partículas; estas mudanças foram então atribuídas à perda de água pelas partículas sob ação do feixe de elétrons e sob vácuo. Esta é uma observação importante pois o encolhimento das partículas pode mudar a forma dos agregados de partículas e sua distribuição topoquímica, introduzindo portanto artefatos na interpretação das imagens obtidas pelas técnicas de microscopia eletrônica.

### 3.1.5 - Sumário do Capítulo 3

O fracionamento do látex é uma abordagem possível e conveniente para a melhora da qualidade de cristais coloidais e macrocristais de partículas. No caso do PS-AAM, isso fornece uma grande fração de partículas com maior

uniformidade química e morfológica que a preparação original. As partículas da fração do fundo do PS-AAM ainda apresentam heterogeneidades morfológicas e topoquímicas detectáveis, discutidas no Capítulo 4. O PS-AAM tem uma quantidade detectável de solutos não-particulados dissolvidos no soro do látex. A natureza química dos solutos e sua distribuição sobre as partículas e o substrato em filmes de partículas estão discutidas no Capítulo 5. Foi observada a formação de agregados lineares de partículas em sub-monocamadas da fração do fundo do PS-AAM. Isso é uma indicação da anisotropia das forças de interação entre as partículas, que influi no padrão de auto-ordenamento das partículas e na distribuição dos solutos do soro do látex, discutidos no Capítulo 6. Observou-se que as partículas encolhem durante a aquisição de imagens eletrônicas, sob vácuo, com consequente mudança na distribuição topoquímica de oxigênio das partículas, resultado atribuído à perda de água pelas partículas.

## Capítulo 4

### 4 - Heterogeneidade das Partículas de Látex e Segregação em Filmes

#### 4.1 - Introdução

O problema da heterogeneidade química das partículas de látex foi levantado há poucos anos atrás e desde então significativas diferenças químicas foram encontradas entre as partículas de qualquer látex que tenha sido analisado usando-se técnicas adequadas<sup>90</sup>. A centrifugação em gradientes de densidade tem sido particularmente importante não apenas para demonstrar a existência de diferentes frações dentro de muitos tipos diferentes de látexes, mas também como uma técnica preparativa para produzir frações de látex altamente homogêneas<sup>91</sup>.

Nos casos dos látexes de poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxietila) (PS-HEMA) e poli(estireno-co-acrilamida) (PS-AAM), a simples cristalização coloidal seguida pela decantação dos cristais de látex também leva a separação de frações de látex bem diferenciadas. A natureza coloidal dos látexes torna possível a obtenção de frações de partículas ainda mais homogêneas, pelo uso de ferramentas de separação com maior poder de resolução.

Dada a existência de diferentes populações de partículas dentro de um látex, uma nova questão pode ser levantada: podem as partículas similares agregarem-se dentro da dispersão líquida e formar domínios separados dentro de um coágulo ou filme de látex? A agregação de sub-populações de partículas dentro do látex é prevista, considerando que se espera que a força de atração de van der Waals entre as partículas seja maior para partículas com composição química quase-idêntica do que para partículas com grandes diferenças químicas,

porque as constantes de Hamaker para as primeiras também serão mais similares que para as últimas<sup>92</sup> em um meio aquoso.

A observação da agregação de partículas de acordo com suas similaridades químicas dentro de uma dispersão de látex é experimentalmente mais difícil do que em coágulos ou filmes secos, por causa da mobilidade das partículas dentro da dispersão e também porque há mais técnicas analíticas com alto poder de resolução espacial adequadas para sólidos do que para líquidos. Entretanto, mesmo entre líquidos há a possibilidade de separação de fase coloidal<sup>93,94,95,96</sup> dentro da dispersão, que cria grandes diferenças locais na concentração das partículas, independente de quaisquer heterogeneidades químicas. A separação de fase coloidal depende dos potenciais entre as partículas, conseqüentemente partículas de diferentes sub-populações devem sofrer separação de fase em diferentes condições.

Este Capítulo apresenta evidências de microscopia sobre a agregação de partículas dentro de filmes de PS-AAM auto-ordenados, mostrando que partículas com diâmetro e composição química similares encontram-se agregadas e separadas em domínios diferenciados.

## *4.2 - Parte Experimental*

### *4.2.1 - Separação em Gradientes de Densidade*

Os experimentos foram realizados depositando-se alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  da dispersão da fração do fundo do PS-AAM no topo de gradientes lineares pré-formados de sacarose<sup>97</sup>, preparados misturando-se água e sacarose 20% m/m, seguido por centrifugação a 5 krpm por 4 horas em uma centrífuga Sorvall RC3B. As densidades das bandas obtidas foram determinadas adquirindo-se fotografias dos tubos com uma câmera digital e medindo-se o perfil da intensidade de luz espalhada sobre o eixo do tubo nas fotografias com o software Image-Pro Plus 4.0. Após a centrifugação, as bandas foram cuidadosamente coletadas usando seringas com longas agulhas de vidro para se evitar a mistura das bandas obtidas.

As partículas das bandas separadas foram então redispersas em água deionizada e dialisadas por ultrafiltração<sup>98</sup> a 3 krpm usando celas de acrílico com membranas de acetato de celulose, para a remoção da sacarose remanescente do gradiente.

### 4.3 - Resultados

A Figura 24 mostra imagens de SEI de uma sub-monocamada de partículas da fração do fundo do látex PS-AAM.

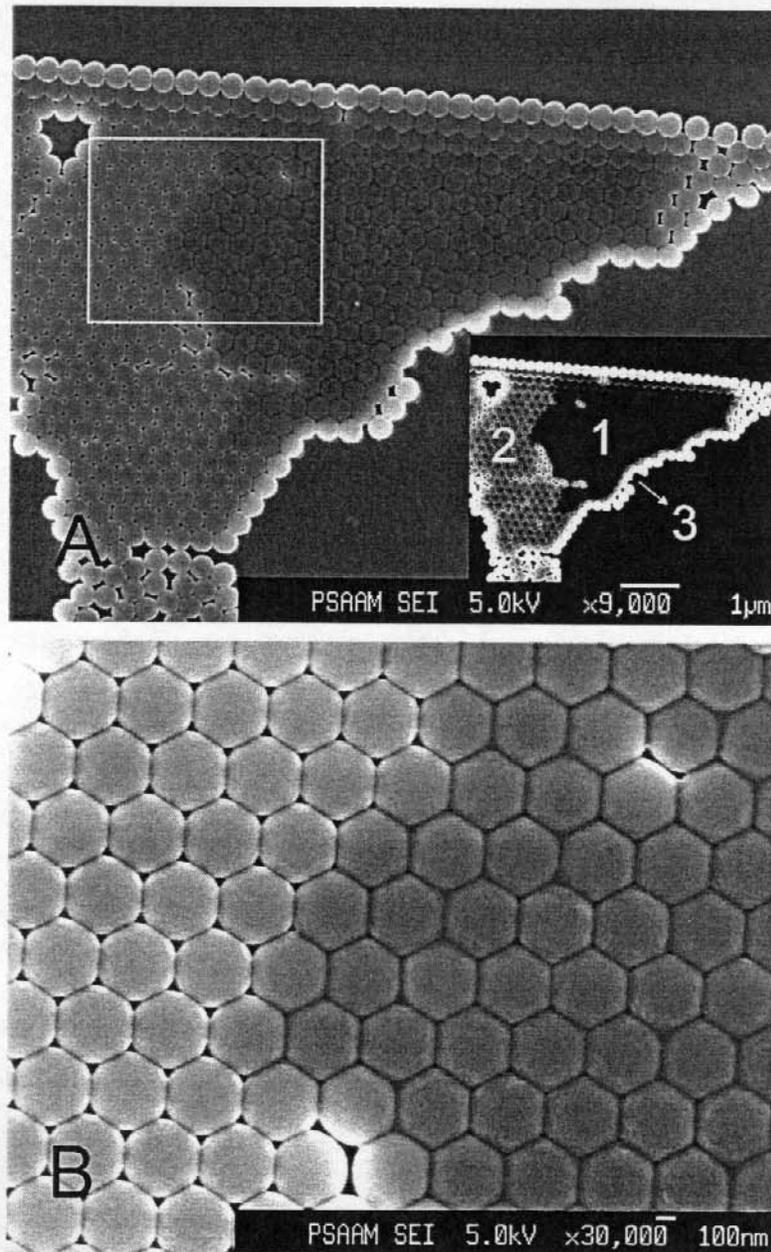


Figura 24 - (A) Micrografia de SEM, modo SEI, de uma sub-monocamada de partículas da fração do fundo do PS-AAM. (B) Ampliação da área delimitada pelo retângulo branco desenhado na imagem (A). A inserção na imagem (A) é uma cópia de alto contraste da micrografia, mostrando a posição dos domínios descritos no texto.

Na Fig. 24A é possível identificar pelo menos três domínios formados por diferentes tipos de partículas:

- 1) Partículas com empacotamento hexagonal denso mais escuras que suas vizinhas, que ocupam uma área média por partícula de  $0,142 \mu\text{m}^2$  no plano da imagem;
- 2) Partículas densamente empacotadas com uma projeção circular distorcida no plano da imagem e área média por partícula de  $0,145 \mu\text{m}^2$ , uniformemente mais brilhantes que as anteriores;
- 3) Partículas nas bordas do agregado e ao redor dos seus defeitos, com maior área média por partícula no plano da imagem ( $0,150 \mu\text{m}^2$ ) que as outras. Este último grupo é formado pela menor população, já que partículas deste tipo encontram-se apenas nas bordas do agregado.

Todas as partículas estão dentro da área da imagem (ca.  $142 \mu\text{m}^2$ ), conseqüentemente elas adquiriram seus diferentes aspectos dentro de condições de secagem e de aquisição de imagem muito uniformes e então sua aparência pode ser usada como comparação das suas propriedades morfogenéticas. A Fig. 24B mostra a área delimitada pelo retângulo na Fig. 24A, mas com maior resolução. As partículas do domínio de partículas mais escuras são muito plásticas e seu formato hexagonal mostra que elas deformaram-se muito devido aos esforços feitos pela adesão capilar, durante a secagem do filme. Um poucas partículas são observadas em defeitos dentro deste domínio: elas tem manchas brilhantes nas suas bordas que não se deformaram. As partículas do domínio mais brilhante estão apenas parcialmente deformadas formando hexágonos, conseqüentemente ou elas são menos plásticas que as primeiras, ou elas são menos molháveis pelo soro residual da secagem, de modo que as forças de adesão capilar durante a secagem foram mais fracas e então incapazes para puxá-las até ficarem com formato hexagonal.

A sub-monocamada de partículas da fração do fundo do PS-AAM na imagem de AFM da Figura 25 mostra três domínios com diferentes tipos de partículas. O primeiro é formado por partículas brilhantes (e portanto mais altas) com baixo grau de ordenamento, à esquerda da linha tracejada, enquanto que o

segundo contém partículas mais escuras e hexagonalmente ordenadas à direita da linha tracejada. Finalmente, há um grupo de quatro partículas muito brilhantes na área delimitada pela elipse tracejada, arranjadas em um domínio de partículas segregadas dentro de outro domínio. Medidas de altura nesta imagem mostram que este pequeno agregado não está no topo da monocamada de partículas.

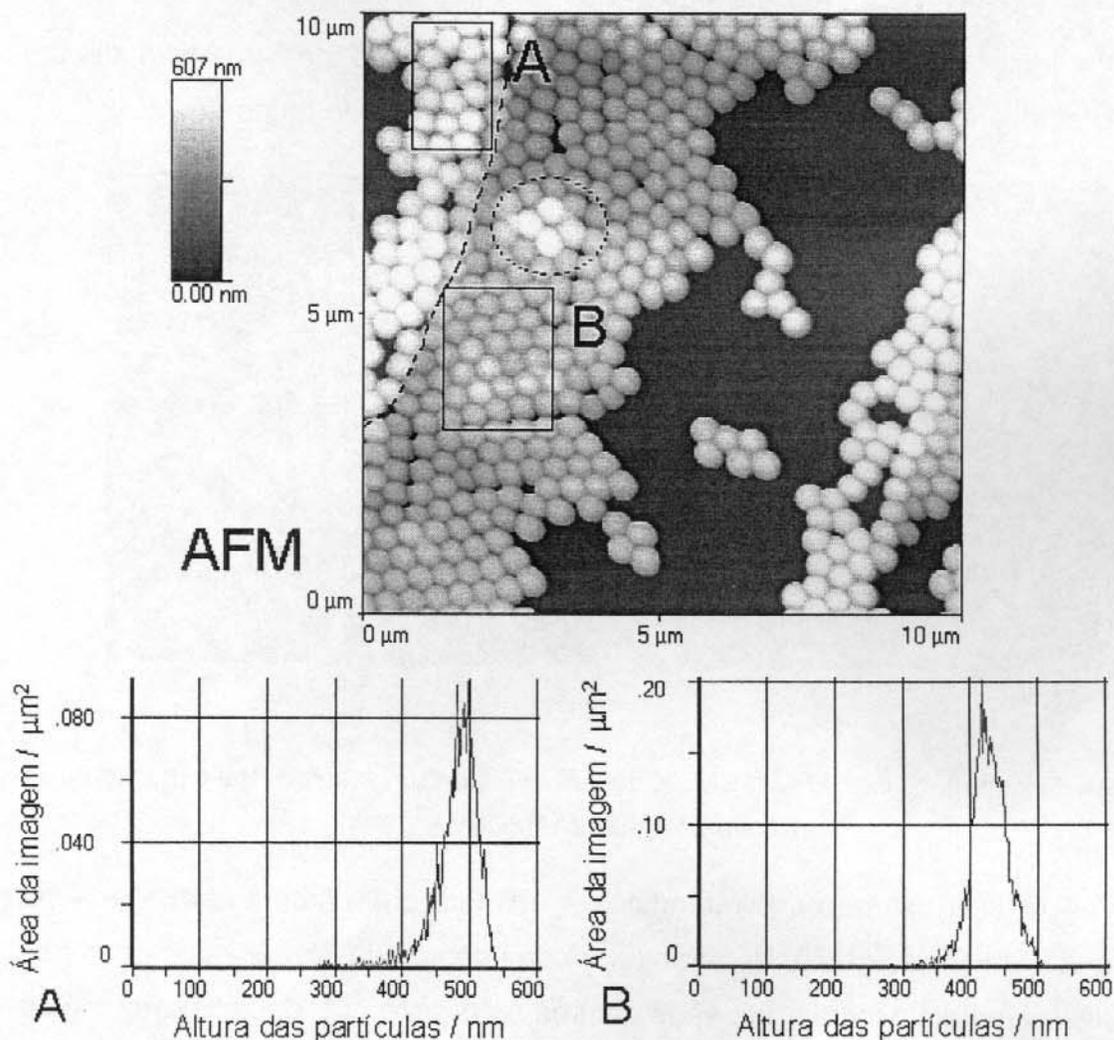


Figura 25 - Imagem de AFM não-contato de uma sub-monocamada de partículas da fração do fundo do PS-AAM e histogramas da distribuição de alturas das partículas dentro das respectivas áreas delimitadas pelos retângulos pretos desenhados na imagem.

Os histogramas da Fig. 25 mostram a distribuição de alturas das partículas dentro das áreas da imagem delimitadas pelos retângulos A e B desenhados sobre os domínios mais brilhante e mais escuro, respectivamente. As partículas dentro do retângulo A tem uma altura média de 479 nm e são maiores que as

partículas hexagonalmente ordenadas dentro do retângulo B, que tem altura média de 418 nm. Então, as partículas mais altas dentro do domínio de partículas mais brilhantes tem comportamento de empacotamento diferente do comportamento das partículas mais baixas do domínio mais escuro, apontando para as diferenças em suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, para suas composições químicas diferentes.

As imagens de ShFM e SNOM da Figura 26 são da superfície de um macrocristal espesso de PS-AAM, preparado com a fração do fundo do látex.

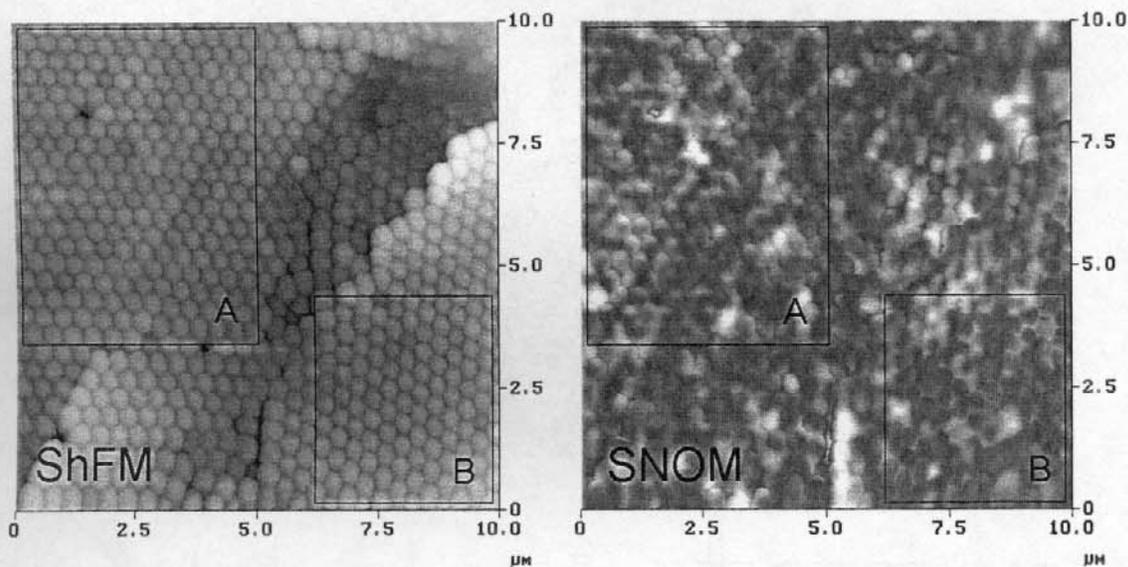


Figura 26 - Imagens de ShFM e SNOM da superfície de um macrocristal espesso da fração do fundo do PS-AAM.

As partículas dentro dos retângulos A e B tem ordenamento hexagonal na imagem de ShFM da Fig. 26. No retângulo A da imagem de SNOM, as cascas das partículas são mais escuras que seus centros, enquanto que dentro do retângulo B os centros das partículas são mais escuros que suas cascas. A diferença na distribuição de brilho observada entre as partículas dentro dos retângulos A e B é um resultado da diferença na intensidade de ondas evanescentes geradas na superfície de ambos domínios de partículas, que é atribuída a diferenças químicas e morfológicas entre essas partículas.

Os resultados apresentados mostram que a fração do fundo do látex PS-AAM ainda contém sub-populações de partículas com grandes diferenças na sua

capacidade de empacotamento, apesar da fração do fundo ser suficientemente uniforme para facilmente formar cristais de látex e filmes macrocristalinos. Para se obter frações de látex ainda mais uniformes, a fração do fundo foi submetida a centrifugação zonal em um gradiente de densidades de sacarose.

A Figura 27 mostra uma fotografia de um tubo com o gradiente de densidade depois de um experimento de fracionamento da fração do fundo (Bt) do PS-AAM.

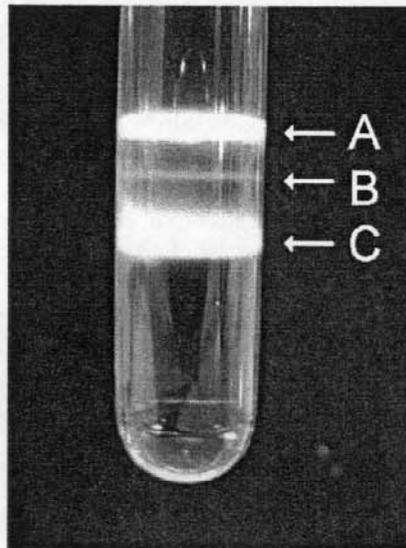


Figura 27 - Fotografia de um tubo com o gradiente de densidade depois de um experimento de fracionamento da fração do fundo (Bt) do PS-AAM.

Foram obtidas três sub-frações sob condições isopícnicas, designadas A, B e C; os diâmetros efetivos das partículas, potenciais zeta e densidades isopícnicas das partículas das sub-frações estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Diâmetro efetivo das partículas, potenciais zeta e densidades isopícnicas das partículas das sub-frações do látex PS-AAM.

Sub-fração do látex	Fração do fundo <sup>a</sup>	Sub-fração A <sup>b</sup>	Sub-fração B <sup>b,c</sup>	Sub-fração C <sup>b</sup>
Diâmetro efetivo (nm)	457 ± 8	467 ± 1	-	450 ± 5
Potencial zeta (mV)	-35.8 ± 0.4	-34.3 ± 0.8	-	-33.6 ± 0.9
Densidade isopícnica (g.cm <sup>-3</sup> )	-	1.046 - 1.047	1.050	1.056 - 1.058

a) Coletada do fundo do frasco no qual o látex foi estocado, em seguida a sua preparação.

b) A fração do fundo foi novamente fracionada por centrifugação zonal, fornecendo as sub-frações A-C.

c) A sub-fração B não foi recuperada devido à sua pequena quantidade.

As partículas da sub-fração A tem diâmetro efetivo maior e densidade isopícnica menor que as partículas da sub-fração C, evidenciando que a fração do fundo do PS-AAM é certamente composta por sub-populações de partículas bem definidas, com diferenças físicas e químicas bem definidas entre elas. Entretanto, a banda C na Fig. 27 é mais larga que a banda A, mostrando que C ainda é mais heterogênea que A.

Os espectros de infravermelho da fração do fundo (Bt) e das sub-frações A e C são apresentados na Figura 28.

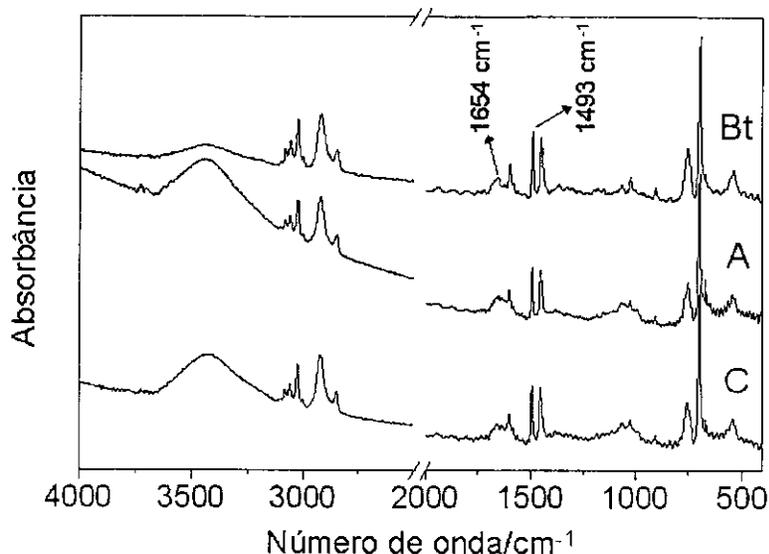


Figura 28 - Espectro de infravermelho da fração do fundo do PS-AAM (Bt) e das suas sub-frações A e C.

O espectro da fração do fundo (Bt) e das suas duas sub-frações (A e C) são muito similares. A absorvância em  $3190\text{ cm}^{-1}$  (estiramento N-H),  $1654\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O),  $1420$  and  $1105\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-N), são todos devidos à poliácridamida. A razão entre as absorvâncias em  $1654\text{ cm}^{-1}$  e  $1493\text{ cm}^{-1}$  (deformação  $\phi$ -R, do anel aromático do poliestireno) nas sub-frações A e C são respectivamente 0.51 and 0.42. As partículas da sub-fração A são mais ricas em poliácridamida e então são mais hidrofílicas que as partículas da sub-fração C; isso faz com que as partículas da sub-fração A sejam mais intumescidas com água, aumentando seu diâmetro e portanto diminuindo sua densidade.

A Figura 29 mostra uma sub-monocamada de partículas hexagonalmente ordenadas da sub-fração A.

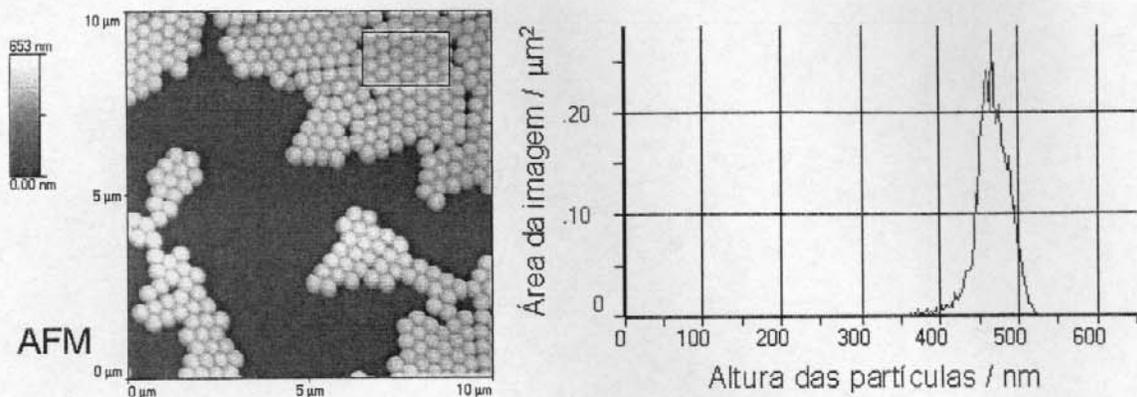


Figura 29 - Imagem de AFM não-contato de uma sub-monocamada de partículas da sub-fração A do PS-AAM sobre mica e histograma da distribuição de altura das partículas dentro da área delimitada pelo retângulo preto desenhado na imagem.

O brilho das partículas é uniformemente distribuído, como oposto à Fig. 25, evidenciando então que a sub-fração A de partículas do PS-AAM é muito uniforme. O histograma com a distribuição de alturas das partículas da área delimitada pelo retângulo desenhado na imagem mostra uma altura média das partículas de 467 nm.

Na Figura 30, a imagem de AFM das partículas da sub-fração C também mostra uma distribuição regular de brilho. O histograma da área delimitada pelo retângulo desenhado na imagem mostra uma altura média igual a 422 nm.

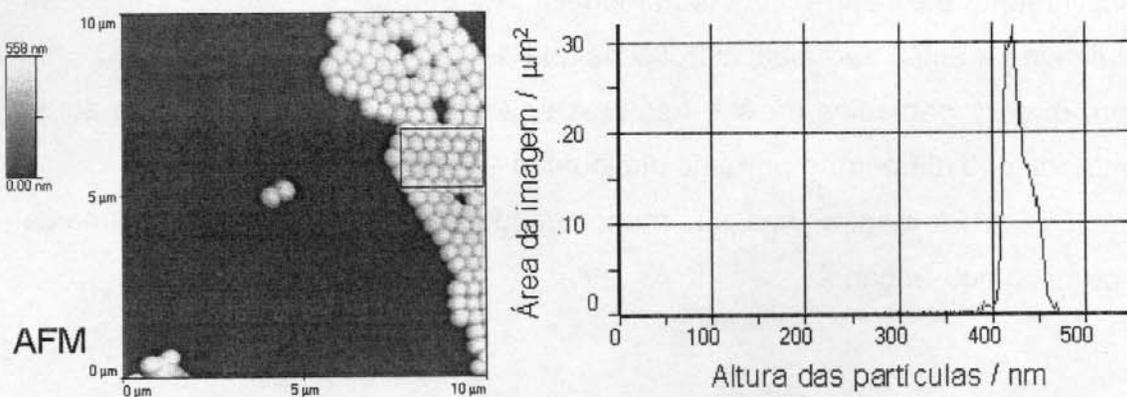


Figura 30 - Imagem de AFM não-contato de uma sub-monocamada de partículas da sub-fração C do PS-AAM sobre mica e histograma da distribuição de altura das partículas dentro da área delimitada pelo retângulo preto desenhado na imagem.

## 4.4 - Discussão

A fração do fundo do PS-AAM produz macrocristais de látex fortemente opalescentes, o que é frequentemente associado à homogeneidade das partículas, mas as imagens mostram que dentro deste látex aparentemente homogêneo ainda há sub-frações que foram detectadas por microscopia. A segregação e agregação das partículas são esperadas dentro de um látex contendo diferentes sub-populações de partículas, diferenciadas pelas suas composições químicas, pois as interações entre as partículas são diferentes por duas razões: primeiro, a contribuição atrativa para a interação entre as partículas é dependente da sua composição química, então elas devem ser mais fortes para partículas dentro de uma dada sub-população do que para partículas de diferentes sub-populações; segundo, as contribuições repulsivas (eletrostática, estérica e de hidratação) são também dependentes da composição das partículas e o resultado é que "iguais atraem iguais", como em muitos outros sistemas químicos. Segundo modelos teóricos como o recentemente apresentado por Lai e Wu<sup>6</sup>, as partículas se agregam dentro da dispersão devido, por exemplo, ao início das separações de fase líquido-líquido e líquido-sólido e elas se mantêm em domínios separados durante o processo de secagem, de modo que os agregados e partículas podem ser detectados experimentalmente lado a lado ou interdispersos, como mostrado nas micrografias apresentadas neste Capítulo.

As três diferentes técnicas usadas (AFM, SEI e SNOM) detectaram igualmente a coexistência de domínios diferenciados de partículas, ainda que medindo diferentes propriedades: topografia (AFM), capacidade de emissão de elétrons secundários (SEI), geometria de empacotamento das partículas (AFM e SEI) e intensidade de ondas evanescentes (SNOM).

Dentre essas técnicas, SNOM tem a maior sensibilidade a diferenças mínimas na composição química das partículas dentro dos agregados de partículas, como evidenciado pelo padrão de contraste da Fig. 26. Isso é comparável à complexidade revelada pela detecção de elétrons retroespalhados

no microscópio de varredura de elétrons (SEM-BEI) e a microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)<sup>99</sup>.

Os padrões de agregação das partículas apresentados nesse Capítulo mostram que muito cuidado deve ser tomado sempre que látexes são usados como colóides modelo ou mesmo como modelos para fenômenos de separação de fase, transição vítrea e outros fenômenos físico-químicos básicos. Para se evitar a má interpretação dos fenômenos observados, uma demonstração experimental da uniformidade das partículas é necessária e isso não pode ser feito sem o fracionamento prévio do látex, seguido da cuidadosa caracterização das frações antes do seu uso em experimentos subsequentes, como mostrado no experimento de centrifugação descrito neste Capítulo e na subsequente caracterização das partículas obtidas. Os dados medidos para as sub-populações obtidas são todos consistentes, especialmente a média das alturas das partículas: 479 nm e 418 nm na amostra não fracionada na Fig. 25, quando comparado a 467 nm (sub-fração A) e 422 nm (sub-fração C) nas Figs. 29 e 30.

Comparando os dados de AFM com os diâmetros das partículas na Tabela 3, há uma melhor concordância para a sub-fração A do que para a sub-fração C. Isso é o resultado oposto ao esperado, considerando que a sub-fração A é mais rica em poliacrilamida que a sub-fração C. Consequentemente, a sub-fração A intumescce-se em maior extensão e portanto seu diâmetro medido por PCS (medido dentro da dispersão) é significativamente maior que o medido por AFM, sobre as partículas secas. Entretanto essa comparação não deve ser muito explorada, já que os resultados apresentados de AFM se referem a apenas um pequeno número de partículas e assim eles não tem o mesmo significado estatístico que os resultados medidos por PCS.

A agregação de partículas pode afetar as propriedades mecânicas, óticas e de intumescimento dos filmes de látex e as propriedades determinadas por técnicas macroscópicas são apenas médias das propriedades dos diferentes domínios de partículas nos filmes.

Finalmente, isso mostra que o uso de técnicas microscópicas pode levar a equívocos se o experimentador não examinar muitos campos diferentes de

qualquer amostra de interesse. Isso é especialmente importante sempre que longos tempos de aquisição de imagens faz a aquisição de múltiplas imagens mais difícil e demorada.

#### *4.5 - Conclusões*

A fração do fundo do PS-AAM consiste de diferentes sub-populações de partículas com diferentes propriedades físico-químicas. Estas sub-populações de partículas se auto-segregam durante a formação dos filmes, produzindo domínios separados de partículas com características similares, como determinado usando-se as técnicas de microscopia de SEI, AFM e SNOM. O fracionamento subsequente dessa amostra do PS-AAM forneceu sub-populações de partículas mais homogêneas, apontando para o requisito de uma detalhada caracterização de qualquer preparação de látex antes do seu uso como colóide modelo.

## Capítulo 5

### 5 - Detecção de Solutos do Soro do Látex

#### 5.1 - Introdução

Os látexes podem conter solutos macromoleculares, junto com sais e surfactantes na composição do soro. Vários autores têm descrito a presença de solutos poliméricos não-particulados no látex de PS-AAM. Por exemplo, Chen e Lee<sup>100</sup> sedimentaram as partículas por centrifugação e fizeram medidas de GPC na solução límpida sobrenadante obtida, determinando que ca. 14-40 m/m% da acrilamida incorporada nas cadeias poliméricas estava dissolvida na fase aquosa. Nomura *et al.*<sup>101</sup> ultracentrifugaram o látex PS-AAM e precipitaram o polímero solúvel em água da solução límpida obtida usando excesso de metanol. A concentração dos polímeros solúveis foi determinada gravimetricamente, atingindo 0,03 g cm<sup>-3</sup>. Tamai *et al.*<sup>102,103</sup> fizeram análise elementar das partículas de PS-AAM e determinaram que apenas de um terço a metade da quantidade do monômero acrilamida usado tinha sido incorporado às partículas. Isso foi atribuído à formação de homo- e copolímeros solúveis de acrilamida, que persistiram na fase aquosa do látex. Segundo Ohtsuka *et al.*<sup>104</sup>, isso se deve à maior reatividade da acrilamida em comparação à do estireno e à sua polimerização preferencial na fase aquosa, originando uma grande quantidade de copolímeros de estireno hidrosolúveis contendo até 75% de acrilamida em sua composição.

Os solutos não-particulados não são usualmente detectados pelas técnicas de microscopia eletrônica, de varredura de sonda e outras microscopias frequentemente usadas para o exame de partículas de látex. Isso tem uma explicação simples: o contraste das imagens é quase completamente dominado pelas partículas nos modos de aquisição de imagens mais comuns, que são as

imagens de campo-claro no TEM, as micrografias de elétrons secundários no SEM e as imagens de topografia modo não-contato nos SPM.

Entretanto, há contínuos desenvolvimentos técnicos de novos modos de aquisição de imagens eletrônicos<sup>105,106</sup>, óticos<sup>107</sup> e de varredura de sonda<sup>108</sup> nos quais o contraste nas imagens depende mais da composição química do que do tamanho ou mesmo da topografia das partículas que constituem a amostra.

Para se verificar a aplicabilidade destas técnicas para a detecção dos constituintes solúveis do soro do látex PS-AAM, sub-monocamadas de partículas foram examinadas usando diferentes técnicas microscópicas com capacidades de detecção microquímicas. Neste Capítulo são descritos os resultados obtidos usando SEPM, SNOM, SCM e SEM-BEI.

## 5.2 - Parte Experimental

### 5.2.1 - Separação do Soro do Látex PS-AAM

As partículas do látex PS-AAM foram sedimentadas e separadas do soro usando-se uma ultra-centrífuga Sorvall RC26. A velocidade de sedimentação das partículas do látex PS-AAM foi calculada<sup>109</sup> considerando as partículas sem carga, com densidade de  $1,046 \text{ g cm}^{-3}$  e diâmetro de 457 nm. Os experimentos de sedimentação foram realizados usando-se uma rotação de 16.600 rpm a 25°C, que corresponde a um campo centrífugo de 29764 *g*. A velocidade de sedimentação calculada para as partículas do látex PS-AAM neste campo centrífugo foi de  $32,93 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ . Assim, o tempo calculado como sendo o necessário para a sedimentação das partículas de dispersões de PS-AAM, com altura máxima de 8 cm nos tubos de centrifugação, é de 40 minutos e 30 segundos. O líquido transparente obtido foi seco, resultando em uma pequena porção de material não-particulado para análise. A concentração dos solutos do soro do látex calculada foi de  $1,92 \text{ mg mL}^{-1}$ .

### 5.2.2 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os cromatogramas foram obtidos usando um instrumento Waters Inc. controlado por um software Millennium. Uma bomba Waters 510 GPC produziu um fluxo de solvente de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . O detetor usado foi um refractômetro Waters 410 (RI) operando a  $40^\circ\text{C}$ . Três colunas styragel American Polymers foram usadas em série, cobrindo a faixa de massas molares de 2000 a  $4 \times 10^6$ .

## 5.3 - Resultados

### 5.3.1 - Micrografias de AFM e SEPM

A Figura 31 apresenta um par de imagens adquiridas nos modos AFM não-contato e SEPM, da mesma área da amostra.

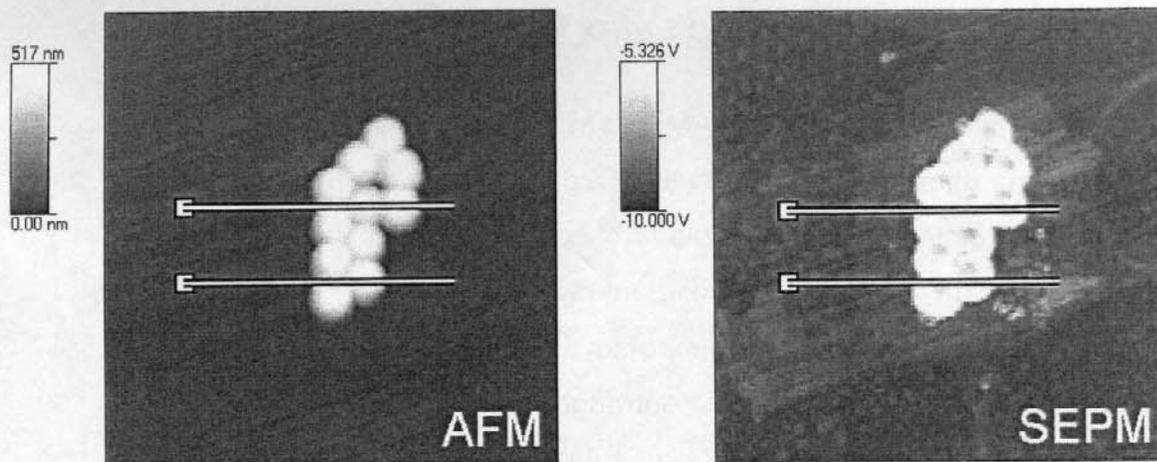


Figura 31 - Micrografias de AFM e SEPM da mesma área de uma sub-monocamada de partículas do látex PS-AAM. A distribuição de brilho na faixa delimitada pelas linhas brancas desenhadas em ambas imagens estão na Fig. 32. O comprimento das linhas brancas é de  $3 \mu\text{m}$ .

O contraste do substrato na imagem de AFM é baixo, enquanto que na imagem de SEPM o contraste é bastante pronunciado permitindo a observação das seguintes características:

- 1) Anéis brilhantes e espessos na casca das partículas de látex;

- 2) Há áreas mais brilhantes sobre o substrato ao redor do agregado de partículas, com largura de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ ;
- 3) Sobre o substrato também há manchas brilhantes arredondadas e linhas curvas, que se estendem por poucos micrômetros.

Todas estas características mostram o acúmulo de um excesso de cargas positivas. Isso pode ser facilmente entendido, considerando que as manchas sobre o substrato são solutos do soro do látex secos e as partículas de látex são negativas, então os solutos totais do soro tem um excesso de cargas positivas. Os solutos secos distribuem-se então de maneira diferenciada sobre o substrato, formando um filme contínuo com largura entre 0,5-1  $\mu\text{m}$  ao redor dos agregados de partículas e partículas e linhas dispersas de solutos longe deles.

As varreduras da Figura 32 representam o perfil da intensidade de tons de cinza das faixas indicadas nas imagens de AFM e SEPM da Fig. 31. Eles mostram mais quantitativamente a distribuição de brilho através daquela parte das imagens.

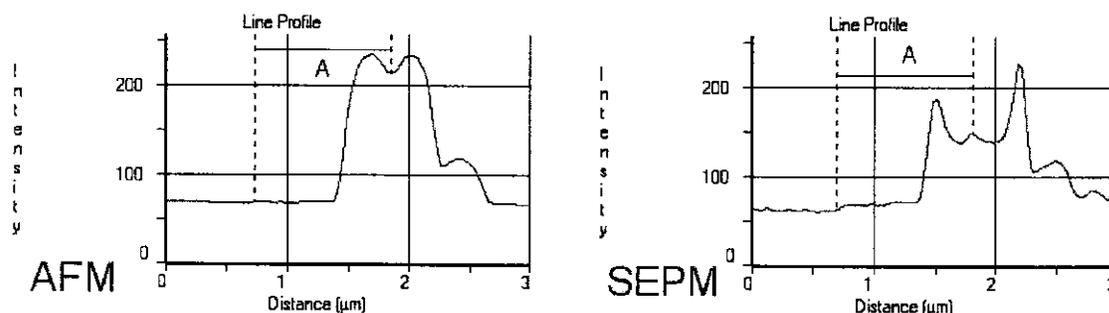


Figura 32 - Varreduras da distribuição do nível de tons de cinza sobre as faixas delimitadas pelas linhas brancas desenhadas nas respectivas micrografias (Fig. 31). Os quadrados brancos desenhados na Fig. 31 indicam o início dos perfis.

No perfil da imagem de SEPM, a área mais brilhante à esquerda do agregado, incluindo as partículas da borda do agregado, é delimitada pela região A. Sua largura foi medida incluindo as partículas da borda para evitar erros causados pela convolução entre a ponta da sonda e a partícula<sup>110</sup>, que são inevitáveis se deseja-se medir apenas a extensão da área brilhante ao redor do agregado de partículas. A largura desta região (A, na Fig. 32) é de 1145 nm e o diâmetro médio das partículas medido nesta imagem é de 408 nm. Então, a

largura da área que contém solutos depositados sobre o substrato de mica ao redor do agregado é de 737 nm. No perfil de AFM, a deposição de solutos sobre o substrato nesta região não é detectada, devido à sua pequena elevação comparada ao diâmetro das partículas.

### 5.3.2 - Micrografias de ShFM e SNOM

As imagens de ShFM e SNOM da Figura 33 mostram uma sub-monocamada de partículas do látex PS-AAM.

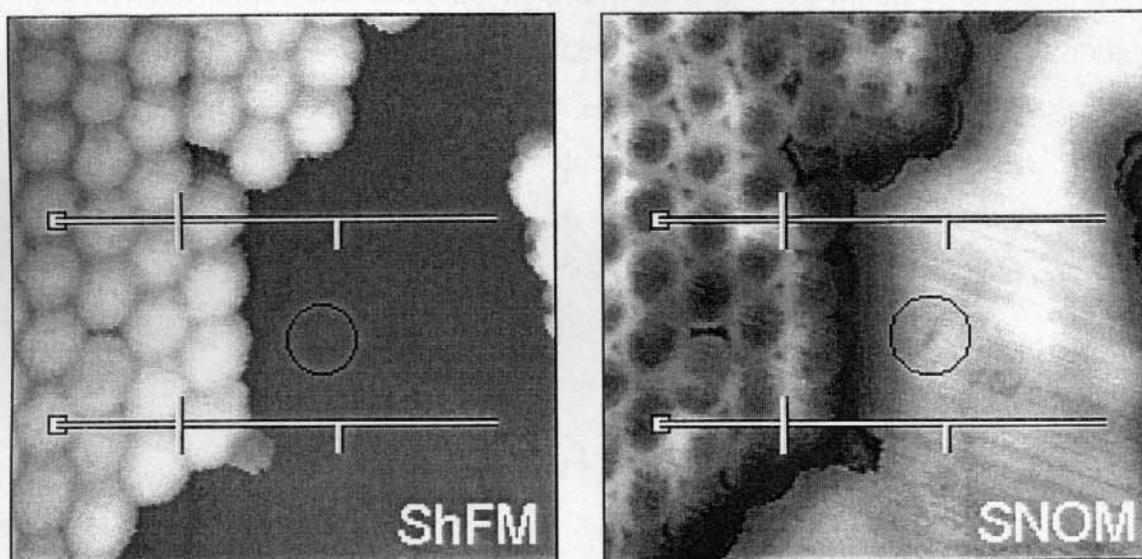


Figura 33 - Micrografias de ShFM e SNOM de uma sub-monocamada de partículas de PS-AAM. Os perfis do nível de tons de cinza sobre as faixas delimitadas pelas linhas brancas desenhadas em ambas imagens estão na Fig. 34. O comprimento das linhas brancas é de 3  $\mu\text{m}$ .

As partículas estão hexagonalmente empacotadas na imagem de ShFM e, na imagem de SNOM, os centros das partículas são escuros, rodeados por anéis brilhantes. As partículas das bordas são mais escuras que as partículas do interior da sub-monocamada e também há uma área escura sobre o substrato, ao redor dos agregados de partículas. Isso é atribuído aos solutos do soro do látex secos depositados sobre as partículas da borda e o substrato, com menor intensidade de brilho que o substrato de mica. Essa distribuição de contraste é consistente com o que foi observado nas áreas circundadas em ambas imagens: na imagem de

ShFM, a mancha branca é mais alta que a área ao seu redor devido ao acúmulo de solutos do soro enquanto que na imagem de SNOM essa mancha é mais escura que o substrato de mica ao seu redor.

As varreduras do nível de tons de cinza da área entre as linhas desenhadas na Fig. 33 são apresentados na Figura 34.

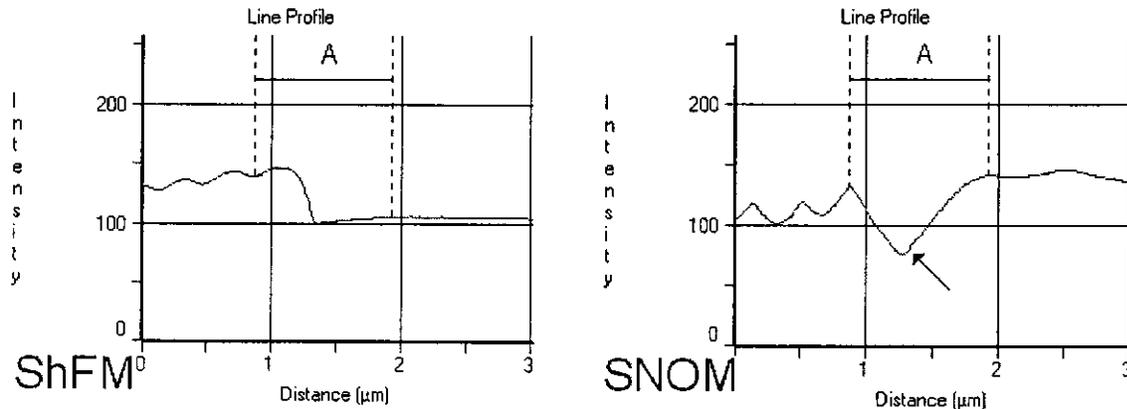


Figura 34 - Varreduras da distribuição do nível de tons de cinza sobre as faixas delimitadas pelas linhas brancas desenhadas nas respectivas imagens (Fig. 33). Os quadrados brancos desenhados nas micrografias indicam o início das varreduras e as pequenas linhas cinza mostram a distância A, nas respectivas imagens da Fig. 33.

A seta na varredura SNOM indica o limite das partículas da borda da sub-monocamada. Na imagem de SNOM, essas partículas são mais escuras que as partículas do interior da sub-monocamada, já que a intensidade das ondas evanescentes detectadas tem uma forte dependência da composição química local da amostra e as partículas da borda tem solutos hidrofílicos do soro depositados sobre elas. No perfil de SNOM, a distância A correspondente à largura da área escura ao redor da sub-monocamada somada ao diâmetro das partículas da borda, mede 1093 nm e o diâmetro médio das partículas nesta imagem é de 420 nm. Então a largura da área escura ao redor da sub-monocamada é de 673 nm, 9% menor que a largura medida por SEPM.

### 5.3.3 - Micrografias de AFM e SCM

As micrografias de AFM e SCM da Figura 35 são da mesma região da amostra. Na imagem de AFM, as partículas do interior da monocamada estão

hexagonalmente ordenadas e o substrato é uniformemente escuro. Na imagem de SCM, a monocamada organizada tem uma distribuição de brilho irregular, com uma área escura ao redor do agregado de partículas sobre um substrato brilhante. Essa distribuição de contraste pode ser entendida considerando que a reflectividade das partículas e dos solutos do soro secos é menor que a do substrato de mica.

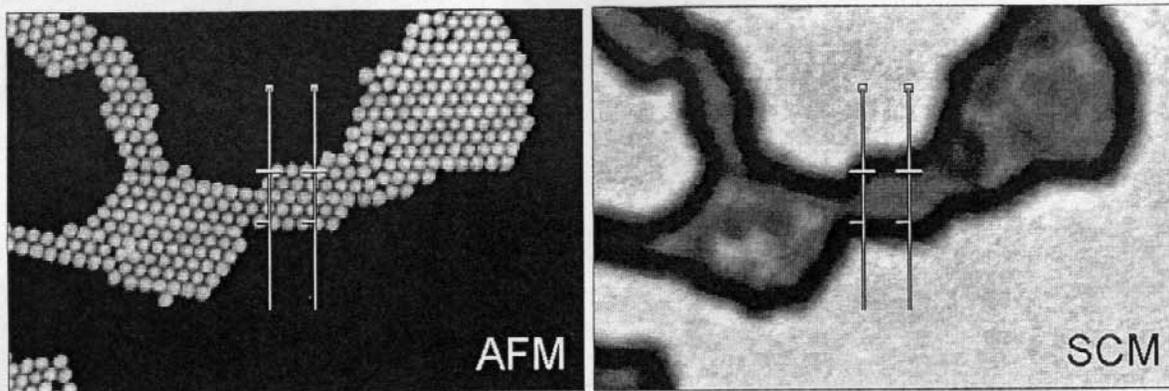


Figura 35 - Imagens de AFM e SCM da mesma área da sub-monocamada de partículas de PS-AAM. O perfil do nível de tons de cinza sobre a faixa delimitada pelas linhas brancas desenhadas em ambas imagens está na Fig. 36. O comprimento das linhas brancas é de  $6 \mu\text{m}$ . As pequenas linhas cinza indicam a posição das partículas da borda em ambas imagens.

Os perfis na Figura 36 mostram a distribuição do nível de tons de cinza sobre a faixa delimitada pelas linhas desenhadas nas imagens da Fig. 35.

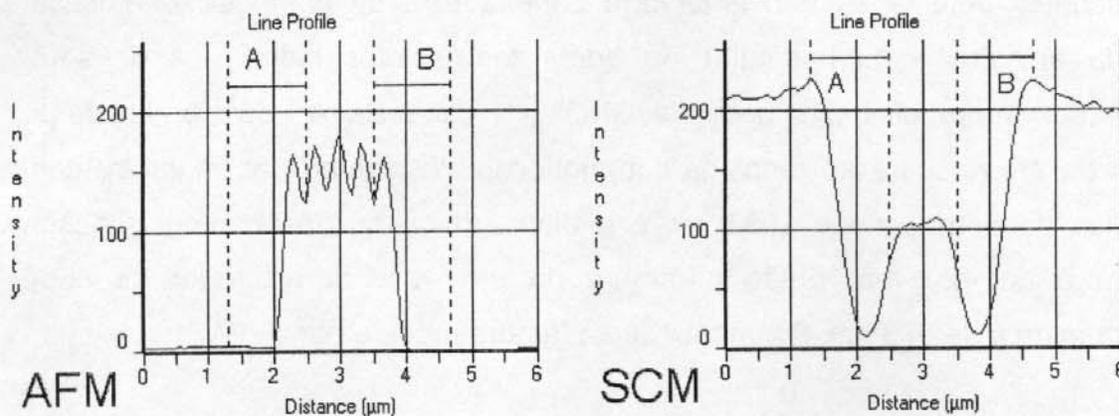


Figura 36 - Varreduras da distribuição do nível de tons de cinza sobre a faixa delimitada pelas linhas brancas desenhadas nas respectivas micrografias (Fig. 35). Os quadrados brancos desenhados nas imagens indicam o início das varreduras.

As regiões A e B marcadas nos perfis indicam a área escura ao redor da sub-monocamada incluindo as partículas da borda e suas larguras são de 1178 nm e 1143 nm, respectivamente. O diâmetro médio das partículas medido na imagem de AFM é de 395 nm e as larguras da área escura ao redor da sub-monocamada são de 783 nm e 748 nm, respectivamente. A largura da faixa escura ao redor do agregado de partículas medida por SCM é então no máximo 15 % maior que as medidas feitas nas imagens de SEPM e SNOM.

### 5.3.4 - Micrografias de FESEM

As imagens de FESEM da Figura 37 são da mesma área da amostra e foram adquiridas nos modos SEI e BEI.

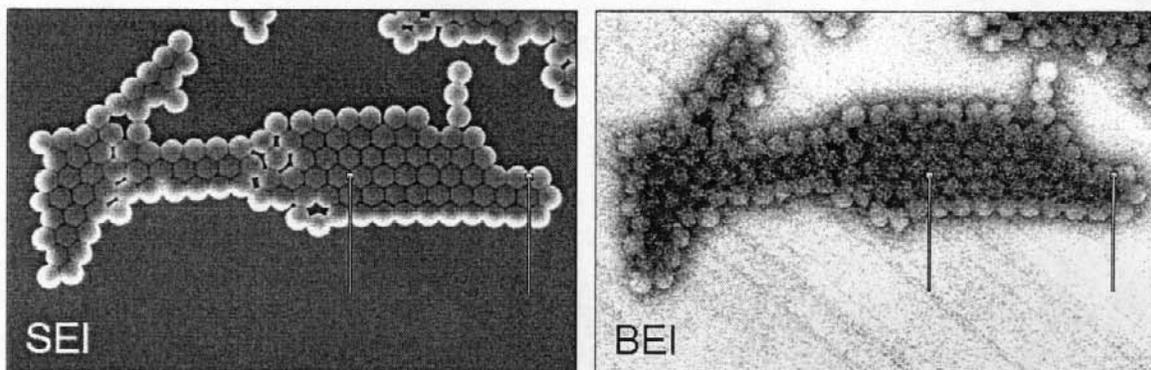


Figura 37 - Micrografias de SEI e BEI da mesma área de uma sub-monocamada de partículas de PS-AAM. A distribuição do nível de tons de cinza sobre a área delimitada pelas linhas brancas desenhadas em ambas imagens estão na Fig. 38. O comprimento das linhas brancas é de 2  $\mu\text{m}$ .

As imagens mostram uma sub-monocamada de partículas hexagonalmente ordenadas depositadas sobre um substrato de mica. Na imagem de BEI, as partículas da borda são mais brilhantes que as partículas do interior da sub-monocamada e há uma área escura sobre o substrato ao redor do agregado de partículas.

As varreduras SEI e BEI da Figura 38 mostram o perfil do nível de tons de cinza da faixa delimitada pelas linhas desenhadas nas imagens da Fig. 37.

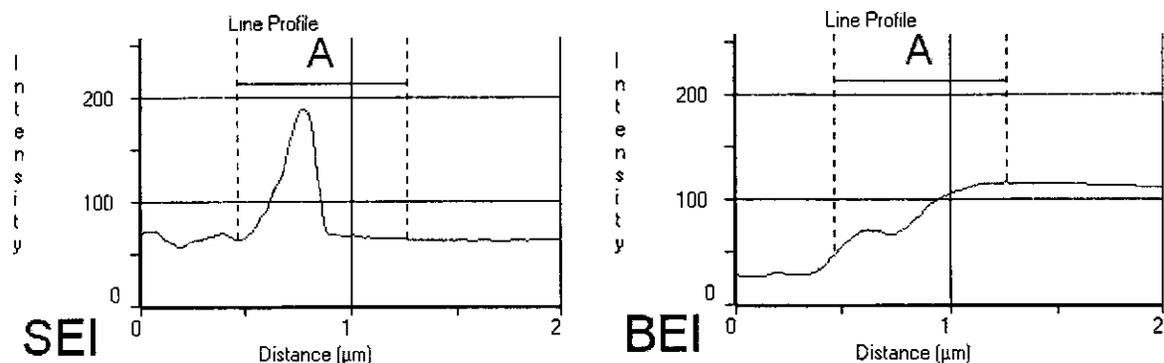


Figura 38 - Varreduras da distribuição do nível de tons de cinza sobre a área delimitada pelas linhas brancas desenhadas nas respectivas micrografias (Fig. 37). Os quadrados brancos desenhados em ambas imagens indicam o início das varreduras.

A região A indica a largura da área escura ao redor do agregado de partículas na imagem de BEI, incluindo as partículas da borda. Sua largura é de 811 nm e diâmetro médio das partículas nesta imagem é de 390 nm. A largura da área escura ao redor da sub-monocamada é então 421 nm, que é muito menor que as medidas feitas anteriormente, nas imagens de SEPM, SNOM e SCM. Essa diferença provavelmente depende da maior complexidade da formação da imagem neste caso do que em SEPM, SNOM ou SCM. Foi observado experimentalmente que o padrão de contraste em BEI para estas amostras é fortemente dependente da energia do feixe de elétrons. Para alcançar uma melhor interpretação quantitativa das imagens de BEI, o efeito da deposição de solutos sobre a capacidade de retroespalhamento do substrato de mica foi modelado matematicamente usando o software Electron Flight Simulator 3.1<sup>111</sup>. Alguns resultados estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Capacidade de retroespalhamento ( $\times 10^{-4}$ ) de um filme de solutos do soro depositados sobre um substrato de mica em função da energia do feixe de elétrons e da espessura do filme.

Energia do feixe de elétrons (kV) →	5	10	15	20	25
Espessura do filme (nm) ↓					
0	1471 ± 22	1306 ± 11	1225 ± 17	1174 ± 17	1117 ± 25
5	1491 ± 24	1302 ± 13	1228 ± 12	1146 ± 21	1088 ± 16
10	1357 ± 45	1311 ± 25	1218 ± 17	1139 ± 10	1095 ± 40
15	1418 ± 30	1325 ± 25	1242 ± 24	1151 ± 25	1088 ± 30
20	1428 ± 18	1335 ± 25	1219 ± 30	1167 ± 18	1107 ± 27

Os resultados mostram, por exemplo, que a capacidade de retroespalhamento do substrato de mica é uma função decrescente da energia do feixe de elétrons, devido a maior penetração dos elétrons na amostra, embora não seja uma função de variação monótona da espessura do filme de solutos do soro seco. Devido à falta de correlação entre os resultados obtidos pelos cálculos do modelo e os resultados experimentais, a formação das imagens de BEI e a interpretação dos contrastes obtidos experimentalmente requerem um exame mais detalhado, o que é feito no Apêndice "*Análise do Contraste nas Imagens de BEI e Simulação do Retroespalhamento de Elétrons*". Os resultados obtidos ainda não são totalmente conclusivos.

### 5.3.5 - Espectroscopia de Infravermelho

A identidade dos constituintes solúveis do soro do látex foi verificada pela comparação do espectro de infravermelho do soro seco (A) com o das partículas de látex (B), como mostrado na Figura 39.

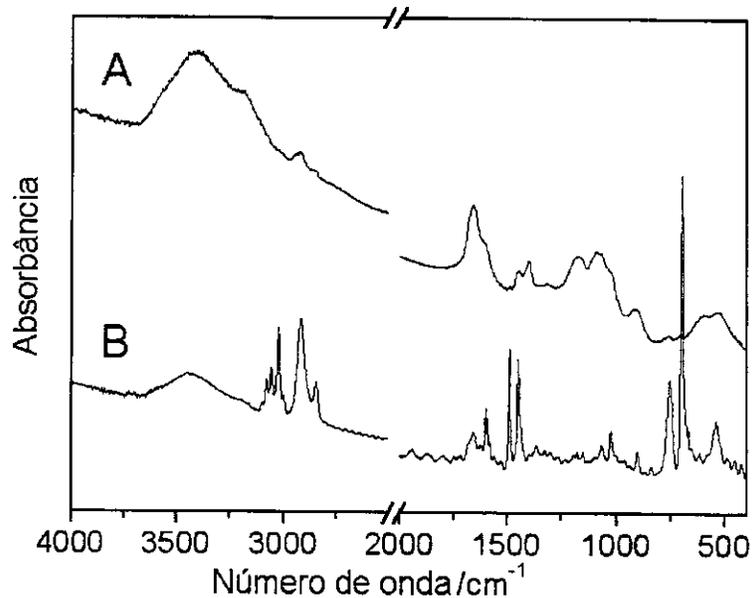


Figura 39 - Espectros de infravermelho dos (A) polímeros dissolvidos no soro do látex e (B) partículas de PS-AAM.

Os picos das absorções na faixa de 1100 - 690  $\text{cm}^{-1}$  (atribuídos à deformação da ligação C-H e à deformação do anel aromático) são mais intensos no espectro das partículas em comparação ao espectro do soro seco, mostrando que as partículas tem uma maior razão poliestireno/poliacrilamida que os solutos do soro. Por outro lado, os picos de absorção relativos ao estiramento C=O da poliácrlamida na faixa de 1700 - 1530  $\text{cm}^{-1}$  são mais intensos no espectro do soluto seco, mostrando que os solutos são mais ricos em poliácrlamida que as partículas. O espectro do soro seco (A) também tem picos de absorção na faixa de 1420 - 1070  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos aos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação O-S-O dos resíduos de sulfato do iniciador.

### 5.3.6 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O cromatograma da Figura 40 mostra que os solutos são predominantemente oligoméricos ( $M_w = 1,8 \times 10^3$ ), mas há significativas quantidades de outras duas grandes frações com  $M_w = 8,0 \times 10^3$  e  $2,7 \times 10^5$ , respectivamente.

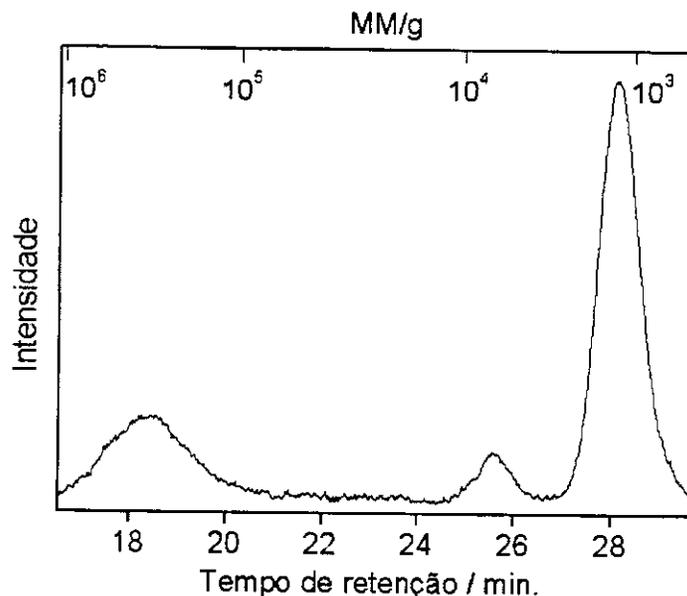


Figura 40 - Cromatograma com a distribuição de massas moleculares dos polímeros dissolvidos no soro do látex PS-AAM.

## 5.4 - Discussão

Todas as imagens de SEPM, SNOM, SCM e BEI de sub-monocamadas de PS-AAM exibem um contraste sobre o substrato que não é percebido nas imagens topográficas de AFM e SEI. Isso revela que os solutos se depositam sobre a mica em pontos diferenciados e principalmente dentro de uma região específica adjacente aos agregados de partículas. Os solutos do soro do látex podem então ser detectados por estas técnicas de microscopia, mesmo que estes não apareçam nas técnicas de aquisição de imagens mais comuns (AFM e SEI).

Esta observação mostra a possibilidade de adquirir informação microquímica detalhada sobre os solutos do soro do látex sem a necessidade de se fazer fracionamentos tecnicamente elaborados da amostra antes da análise, o que é altamente desejável.

Uma importante e convergente característica das imagens de SEPM, SNOM, SCM e BEI é a existência de uma camada de solutos ao redor dos agregados de partículas. Essa camada é muito fina (~10 nm, como medido em imagens de AFM de áreas do substrato sem partículas), é eletricamente positiva

em relação aos centros das partículas e sua reflectividade e intensidade de campos evanescentes são similares àquelas das partículas das bordas dos agregados. Isso concorda com a seguinte hipótese: a composição dos solutos secos sobre a mica é a mesma que a dos solutos adsorvidos e secos sobre a superfície das partículas, durante a formação das sub-monocamadas.

A largura da camada de solutos adjacente aos agregados de partículas foi determinada usando quatro tipos de imagens diferentes. Em três deles (SEPM, SNOM e SCM) os respectivos valores são de 737 nm, 673 nm e 783-743 nm, com diferença máxima de 15% entre as medidas. A largura medida na imagem de BEI é bem menor (421 nm), mas ela varia com a energia do feixe de elétrons, o que está associado com o complexo mecanismo de formação da imagem no modo BEI. A complexidade das micrografias de BEI é obviamente muito maior que aquela das imagens de SEI, como visto na Fig. 37.

As áreas diferenciadas sobre o substrato ao redor dos agregados de partículas são interpretados como zonas de deposição dos solutos ao redor das partículas das bordas, devido à atração eletrostática entre as partículas negativas e o soro de carga oposta. A largura da zona de acúmulo de solutos (ca. 700 nm) é muito maior que o raio de giração<sup>112</sup> da poliácridamida, que é apenas de 22 nm para a homopoliácridamida neutra com  $M_w$   $2,7 \times 10^5$ . Essa largura é também muito maior que o comprimento de Debye esperado: para uma força iônica muito pequena (como a do látex dialisado) é de  $1/\kappa \approx 100$  nm, muito inferior ao valor observado (ca. 700nm) e mostrando que essa camada de solutos independe da estrutura da dupla camada elétrica existente na solução.

Por estas razões, a largura da camada de solutos adjacente aos agregados de partículas não pode ser atribuída apenas à distribuição de solutos no soro. Um fator dessa largura é o molhamento<sup>113</sup> da mica pelos polímeros hidrosolúveis do soro. A concentração dos componentes do soro aumenta nos estágios finais da secagem da dispersão e a espessura do filme líquido diminui, formando um menisco nas partículas das bordas dos agregados que faz com que a espessura do filme na região contígua às partículas seja maior do que longe dos agregados. Por outro lado, a diminuição da espessura do filme causa uma diminuição na

molhabilidade<sup>114</sup> do substrato pelo soro, tornando o filme instável e provocando sua ruptura, formando várias gotas e outras estruturas dispersas ricas em material polimérico. Essa situação é diferente ao redor das partículas, em um domínio bastante largo (ca. 700 nm) onde o filme é estabilizado pelo menisco junto às partículas até a secagem total da água da dispersão. Conseqüentemente, uma parte significativa dos solutos do soro fica na região adjacente à superfície dos agregados de partículas.

## 5.5 - Conclusões

Os solutos do soro do látex foram detectados usando-se as técnicas de microscopia de SEPM, SNOM, SCM e BEI. Nas sub-monocamadas investigadas neste Capítulo, os solutos estão depositados principalmente sobre as partículas das bordas dos agregados e sobre o substrato, em uma camada muito fina (~10 nm) ao redor dos agregados de partículas. A largura da camada de solutos, como determinada por SEPM, SNOM e SCM, é de aproximadamente 730 nm, com diferença máxima de 15% entre as medidas. A largura medida nas imagens de BEI é muito menor (421 nm), mostrando que a interpretação dessas imagens é menos direta que a das outras técnicas de aquisição de imagens. Os resultados mostram que é possível adquirir informação microquímica sobre os solutos do soro do látex, assim como sobre seu padrão de deposição sobre o substrato, usando técnicas de microscopia sensíveis às variações de composição química das amostras.

## Capítulo 6

### 6 - Efeito do Substrato Sobre o Auto-ordenamento das Partículas e a Distribuição de Solutos do Soro do Látex

#### 6.1 - Introdução

Um trabalho recente deste laboratório mostrou que as partículas do látex poli(estireno-co-metacrilato de 2-hidroxieta) (PS-HEMA) são dipolos<sup>115</sup> ou multipolos elétricos e este caráter polar contribui para o auto-ordenamento das partículas do látex, direcionando a formação dos macrocristais. Estas conclusões foram baseadas no mapeamento microquímico dos macrocristais pela aquisição de imagens espectroscópicas de perda de energia de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão (ESI-TEM).

Mais recentemente, a nova técnica de microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)<sup>116</sup> foi usada para observar a associação e o empacotamento das partículas em sub-monocamadas de látex. As micrografias do látex PS-AAM apresentam padrões regulares de domínios com excesso de cargas elétricas, como esperado seguindo o trabalho com o PS-HEMA. Entretanto, estes padrões de distribuição anisotrópica dos domínios elétricos dependem do substrato, o que não era esperado. Estes resultados são apresentados e discutidos neste Capítulo.

## 6.2 - Parte Experimental

### 6.2.1 - Orientação do Cristal de Mica

O cristal de mica é um pinacóide basal (001) da classe prismática ( $2/m$ ) do sistema monoclinico<sup>117</sup>. O plano de clivagem fácil da mica é o seu plano (001) e o seu eixo cristalográfico  $a$  pode ser determinado fazendo-se uma punção na superfície do cristal de mica clivado com um instrumento pontiagudo. Em consequência, forma-se uma figura com seis raias, como mostrado na Figura 41.

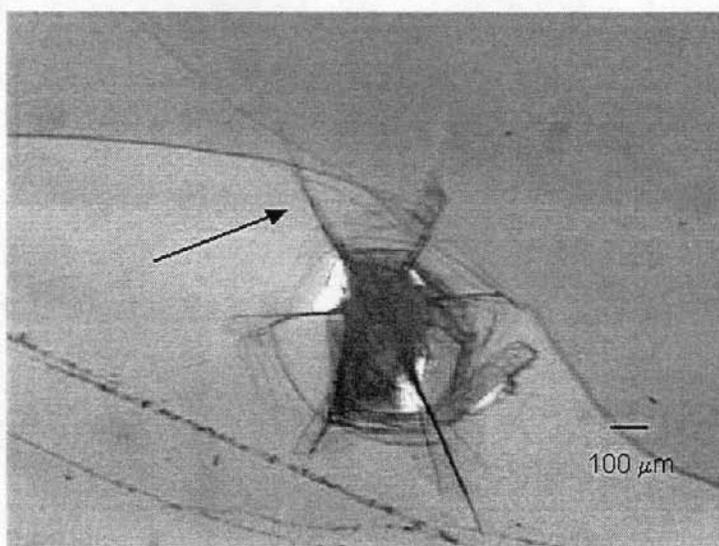


Figura 41 - Micrografia ótica de uma lâmina de mica mostrando a figura de seis raias.

A linha formada pelas raias que mais se desenvolvem, indicada pela seta desenhada na Fig. 41, é paralela ao eixo cristalográfico  $a$  da mica. As duas outras linhas são paralelas aos cantos do prisma. Pode-se observar a diferença no comprimento das linhas e o ângulo de  $60^\circ$  entre elas.

Foram preparadas sub-monocamadas de partículas do PS-AAM sobre a superfície de lâminas de mica orientadas e foram adquiridas imagens de SEPM, FESEM, nos modos SEI e BEI, e SNOM destas amostras para a investigação do efeito do substrato sobre o auto-ordenamento das partículas.

## 6.3 - Resultados

### 6.3.1 - Efeito do Substrato Sobre o Auto-ordenamento das Partículas de Látex

Na Figura 42, são apresentadas imagens de AFM não-contato e SEPM de sub-monocamadas de PS-AAM depositadas sobre uma lâmina de mica sem a orientação do eixo cristalográfico *a* definida.

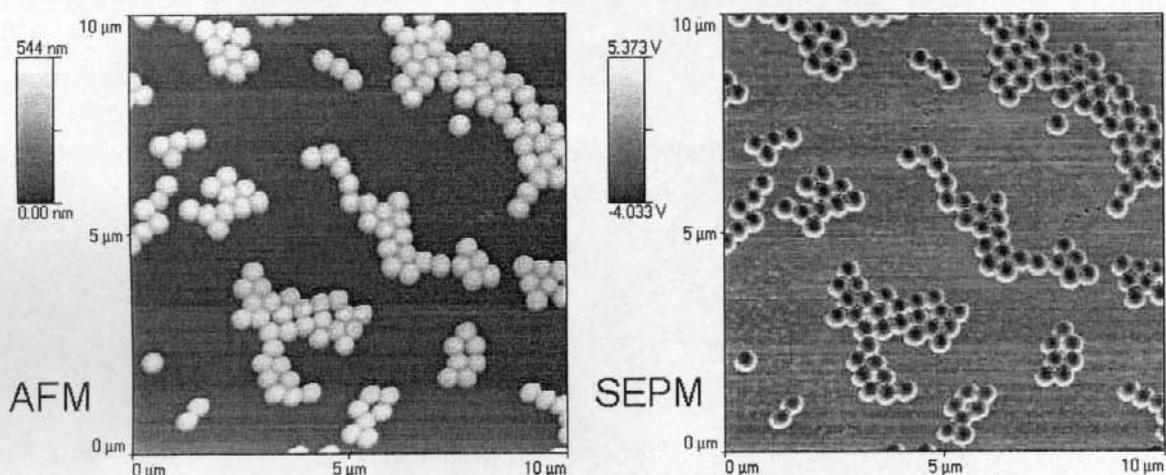


Figura 42 - Imagens de AFM não-contato e SEPM de sub-monocamada de partículas de látex depositadas sobre uma lâmina de mica.

A imagem de AFM mostra as partículas de PS-AAM agregadas com baixo grau de ordenamento. Muitas partículas estão arranjadas hexagonalmente e elas se deformam umas contra as outras, segundo o esperado devido à adesão capilar entre as partículas. O mapeamento dos domínios elétricos na imagem de SEPM mostra os centros das partículas escuros, com potencial mais negativo que suas cascas, o que também já havia sido observado para outros látexes. Entretanto há uma nova característica: as cascas mais brilhantes aparecem mais espessas em um dos lados das partículas. De fato, as cascas das partículas aparecem como semi-circunferências com seu ápice apontando para as cinco horas, na imagem da Fig. 42.

O padrão de contraste observado foi verificado levando-se em conta possíveis artefatos de aquisição de imagens, que podem ocorrer devido às inevitáveis imperfeições na ponta das sondas. Isso foi feito varrendo-se duas vezes a mesma área da superfície, mas fazendo a segunda varredura em um ângulo de  $45^\circ$  em relação à primeira. As imagens resultantes são mostradas na Figura 43 e elas mostram que os eixos das partículas ligando seus extremos mais brilhantes aos mais escuros também fazem um ângulo de  $45^\circ$  entre eles.

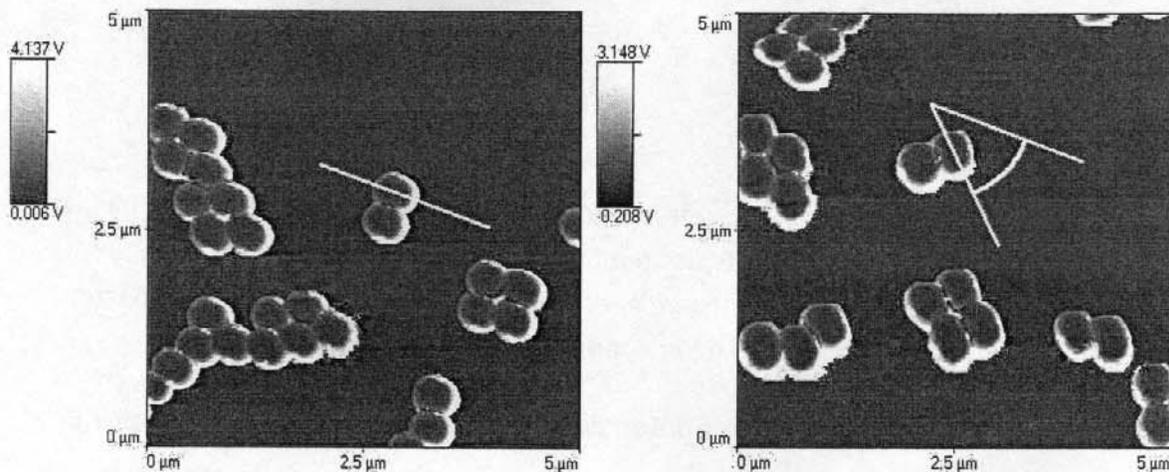


Figura 43 - Imagens de SEPM da mesma área da amostra adquiridas varrendo-a em duas direções diferentes, formando um ângulo de  $45^\circ$  entre as varreduras. Nota-se que o alinhamento do padrão de semi-circunferência brilhante nas partículas também muda pelo mesmo ângulo.

Esse resultado é consistente com resultados já obtidos por este grupo, mostrando que as partículas de látex têm distribuição anisotrópica de domínios elétricos e portanto são dipolos ou multipolos elétricos. Isso pode explicar a mesma orientação relativa das partículas dentro de um agregado e a orientação de cada partícula individual em relação às outras, pois a interação entre os campos elétricos gerados pelo dipolo de cada partícula leva ao seu alinhamento coerente. Contudo, isso não explica porque todos os dipolos das partículas em diferentes agregados têm a mesma orientação relativa. Por esta razão as mesmas partículas, mas depositadas sobre lamínulas de vidro, foram examinadas usando a mesma técnica.

A Figura 44 mostra imagens 3-D de SEPM de agregados de partículas de PS-AAM depositados sobre a superfície de lâminas de mica e vidro.

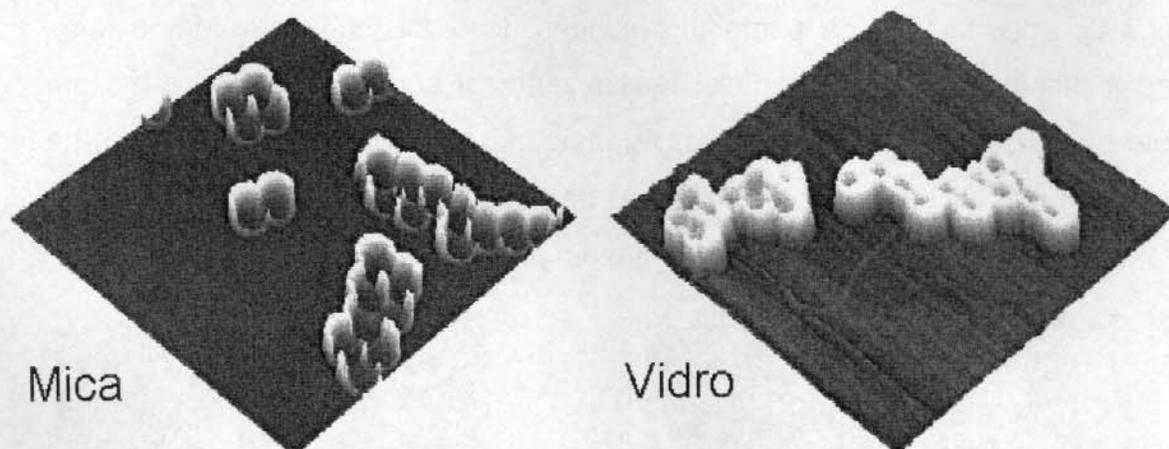


Figura 44 - Imagens 3-D de SEPM de agregados de partículas depositados sobre mica e vidro. A área das imagens é de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  e a faixa de potenciais elétricos é de 0,006 V (escuro) até 4,137 V (brilhante) na imagem sobre o substrato de mica e 4,041 V (escuro) até 10,000 V (brilhante) na imagem sobre o substrato de vidro.

O acúmulo de domínios com potencial elétrico positivo (brilhantes) em um dos lados das partículas é facilmente visto na imagem dos agregados de partículas depositados sobre mica mas não na dos agregados depositados sobre vidro. De fato, a distribuição de domínios positivos ao redor das partículas depositadas sobre vidro é muito uniforme, mostrando que a distribuição dos domínios elétricos das partículas é fortemente dependente do tipo de substrato.

Foram preparadas então amostras sobre lâminas de mica orientadas, para verificar se havia alguma dependência da orientação dos domínios elétricos observada com a cristalografia da mica. O plano da superfície do substrato de mica é o plano (001), que é o seu plano de clivagem fácil. O eixo cristalográfico  $a$ , que é paralelo ao plano (010) de simetria da cela unitária do cristal de mica, é facilmente determinado usando-se uma técnica bem estabelecida, que foi descrita na parte experimental (Item 6.2.1). Foram preparadas então sub-monocamadas de partículas de PS-AAM depositadas sobre lâminas de mica orientadas, com a direção paralela ao eixo  $a$  conhecida na superfície da mica.

A Figura 45 apresenta imagens de AFM não-contato e SEPM de agregados de partículas depositados sobre uma lâmina de mica orientada.

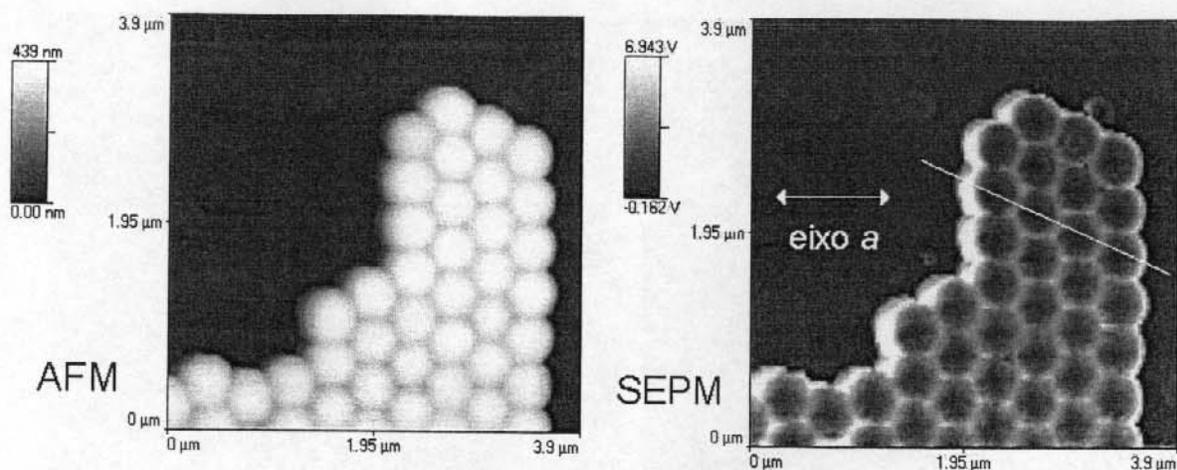


Figura 45 - Micrografias de AFM não-contato e SEPM de um agregado de partículas de PS-AAM depositado sobre uma lâmina de mica orientada. As setas indicam a direção do eixo *a* da mica na superfície do cristal. A distribuição do nível de tons de cinza sob a linha branca desenhada na imagem de SEPM está na Fig. 47.

Nestas imagens, o eixo *a* da mica é paralelo ao eixo horizontal das imagens e sua direção está indicada pelas setas desenhadas na imagem de SEPM da Fig. 45. A imagem de AFM mostra as partículas hexagonalmente ordenadas; as partículas do interior do agregado estão deformadas com formato hexagonal e as partículas da sua borda encontram-se deformadas apenas no seu lado voltado para o interior do agregado. Na imagem de SEPM, as partículas do interior do agregado tem seu centro mais escuro que sua casca; as partículas da borda do agregado também tem seu centro mais escuro que sua casca, entretanto a casca brilhante das partículas é mais espessa no seu lado voltado para o exterior do agregado. As partículas da borda do lado esquerdo do agregado tem sua casca mais espessa que as partículas da borda do seu lado direito, formando semi-circunferências brilhantes alinhadas horizontalmente, da esquerda para a direita. As semi-circunferências brilhantes são os domínios mais positivos do agregado e portanto estes domínios elétricos orientam-se seguindo uma relação definida com a cristalografia da lâmina de mica. Este padrão de orientação também foi verificado pela observação de outras amostras de PS-AAM sobre lâminas de mica orientadas.

As imagens de FESEM, modos SEI e BEI, da Figura 46 mostram uma área da amostra incluindo o mesmo agregado de partículas apresentado na Fig. 45.

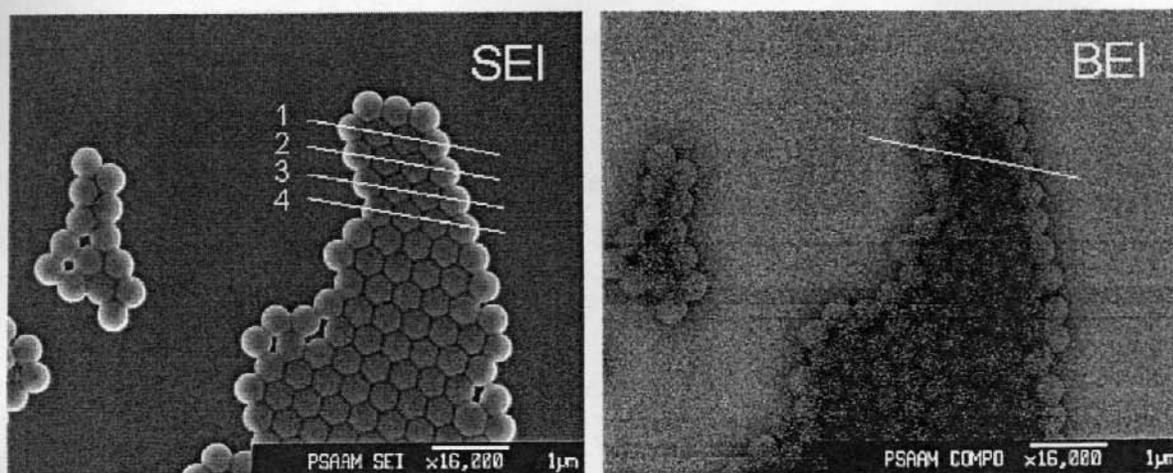


Figura 46 - Imagens de elétrons secundários (SEI) e retroespalhados (BEI) da mesma área da amostra mostrada na Fig. 45. O comprimento do agregado foi medido sob as linhas brancas desenhadas na imagem de SEI e os dados correspondentes estão na Tabela 5. A linha desenhada na imagem de BEI corresponde à Fig. 47.

Na imagem de SEI, as partículas do interior dos agregados estão deformadas com a forma de hexágonos, o que é esperado devido às forças de adesão capilar durante a secagem do filme. A imagem de BEI mostra um forte contraste entre as partículas do interior e as da borda dos agregados, mostrando que as partículas das bordas dos agregados são quimicamente diferentes das partículas do seu interior. Além disso seu brilho é muito assimétrico, já que o lado das partículas voltado para o exterior dos agregados é mais brilhante que seu lado voltado para o interior do agregados. Isso pode ser observado mais quantitativamente no "line-scan" de BEI (Figura 47) da distribuição do nível de tons de cinza sob a linha branca desenhada na imagem de BEI da Fig. 46. Uma possível explicação para o comportamento observado é uma distribuição assimétrica dos constituintes químicos dentro das partículas, causando uma polarização no acúmulo de um dos monômeros nas partículas das bordas, relativo a outras partículas do agregado.

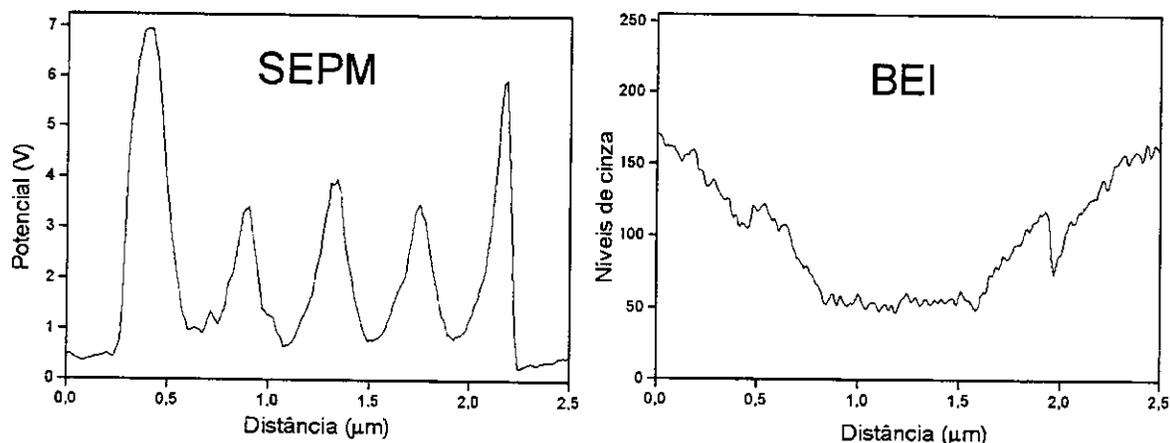


Figura 47 - "Line-scans" da distribuição do nível de tons de cinza sob as linhas desenhadas nas imagens de SEPM (Fig. 45) e de BEI (Fig. 46), respectivamente.

A separação de cargas dentro das partículas de látex é verificada no "line-scan" de SEPM na Figura 47, mostrando a distribuição do potencial elétrico sob a linha branca desenhada na imagem de SEPM da Fig. 45. As cascas das partículas das bordas do agregado tem potencial elétrico mais alto que as partículas do seu interior e o lado esquerdo do agregado é aproximadamente 1 V mais positivo que seu lado direito. No "line-scan" de BEI também se observa a diferença entre os dois lados do agregado, o que confirma que eles tem diferentes composições químicas.

Observa-se que há uma diferença entre o comprimento do agregado nos "line-scans" de SEPM e de BEI. Essa diferença é atribuída à convolução entre a ponta da sonda e a amostra, no instrumento de SPM. A Tabela 5 mostra o comprimento do agregado medido sob as linhas desenhadas na imagem de SEI da Fig. 46 e na mesma posição nas imagens de AFM e SEPM da Fig. 45.

Tabela 5 - Medidas de comprimento do agregado ( $\mu\text{m}$ ) sob as linhas desenhadas na imagem de SEI da Fig. 46 e na mesma posição nas imagens de AFM e SEPM da Fig. 45.

Linhas	AFM <sup>a</sup>	SEI <sup>a</sup>	SEPM <sup>a</sup>	AFM <sup>b</sup>	SEI <sup>b</sup>	SEPM <sup>b</sup>
1	1.877	1.468	1.907	0.859	0.745	0.840
2	1.933	1.527	1.983	0.858	0.772	0.869
3	1.925	1.529	1.956	0.852	0.779	0.843
4	1.909	1.527	1.959	0.818	0.758	0.837

a) Incluindo as partículas da borda.

b) Excluindo as partículas da borda.

A diferença entre as medidas de comprimento do agregado nas imagens de AFM e SEI feitas incluindo-se as partículas da borda ( $398 \pm 12 \text{ nm}$ ) é maior que a feita excluindo-as ( $83 \pm 23 \text{ nm}$ ). Essa diferença claramente se deve à convolução entre a ponta da sonda e a borda das partículas durante a varredura no SPM, já que as dimensões das partículas do interior do agregado não são afetadas pelo efeito de convolução. A medida menor observada na imagem de SEI (sem as partículas da borda), quando comparada à medida de AFM, é atribuída ao encolhimento das partículas expostas ao vácuo do instrumento de FESEM. A comparação entre as medidas do comprimento do agregado feitas incluindo-se as partículas da borda por AFM ( $1911 \pm 25 \text{ nm}$ ) e SEPM ( $1951 \pm 32 \text{ nm}$ ) mostra que o instrumento detecta os campos elétricos locais da amostra a distâncias maiores que suas características topográficas, o que está de acordo com a maior faixa de interação eletrostática (que determina o contraste em SEPM) quando comparado às interações do tipo de van der Waals (que determinam a topografia medida).

### 6.3.2 - Efeito do Substrato Sobre a Distribuição de Solutos do Soro do Látex

Dados os resultados descritos no Capítulo 5, sobre a detecção dos solutos do soro do látex ao redor dos agregados de partículas, e nos itens anteriores desse Capítulo, demonstrando a influência do substrato sobre o auto-ordenamento das partículas, uma nova questão pode ser levantada: podem os dipolos elétricos das partículas influenciar o padrão de distribuição de solutos ao redor das partículas, sobre o substrato?

Para se verificar essa possibilidade, sub-monocamadas de partículas de PS-AAM depositadas sobre uma lâmina de mica orientada foram examinadas usando-se a técnica de SNOM.

A Figura 48 mostra micrografias de ShFM e SNOM de agregados de partículas de PS-AAM e uma partícula isolada quase-esférica depositados sobre uma lâmina de mica orientada.

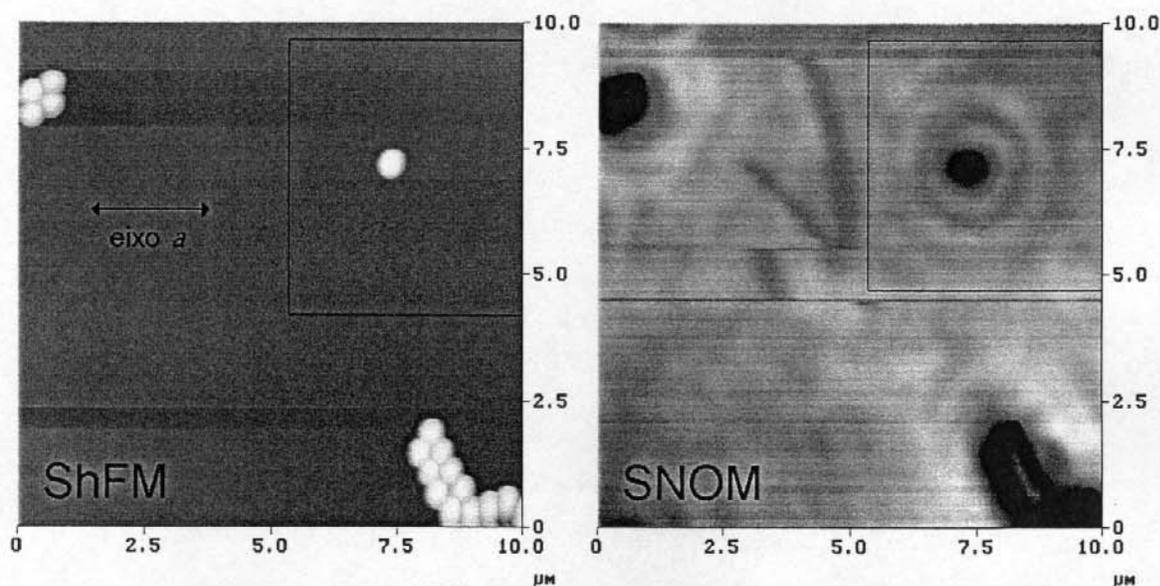


Figura 48 - Micrografias de ShFM e SNOM de agregados de partículas de PS-AAM depositados sobre uma lâmina de mica orientada. As setas desenhadas na imagem de ShFM indicam a direção do eixo *a* na superfície da mica.

Na imagem de SNOM da Fig. 48, as partículas são mais escuras que o substrato, o que indica que a intensidade de ondas evanescentes do material polimérico da superfície das partículas é menor que a do substrato de mica. O formato e a simetria da partícula isolada são diferentes nas imagens de ShFM e SNOM: na imagem de SNOM, a mancha escura relativa à partícula é maior que sua topografia e tem formato elíptico, o que pode ser então atribuído à deposição de solutos do soro ao redor da partícula. Uma nova varredura da área delimitada pelas linhas pretas desenhadas nas imagens da Fig. 48 foi feita, permitindo investigar a distribuição de solutos ao redor da partícula isolada em maior detalhe, na Figura 49.

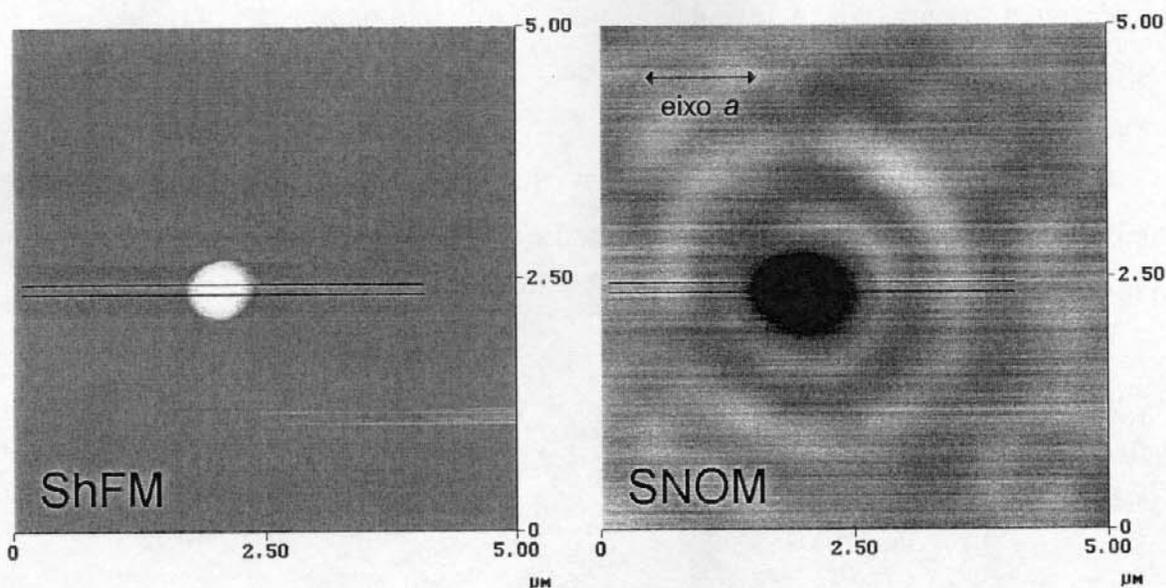


Figura 49 - Micrografias de ShFM e SNOM da partícula isolada da Fig. 48 com maior resolução. As setas desenhadas na imagem de SNOM indicam a direção do eixo *a* da mica.

A diferença de tamanho da partícula nas imagens de ShFM e SNOM pode ser mais quantitativamente observada nas varreduras das faixas delimitadas pelas linhas pretas desenhadas em ambas imagens, na Figura 50.

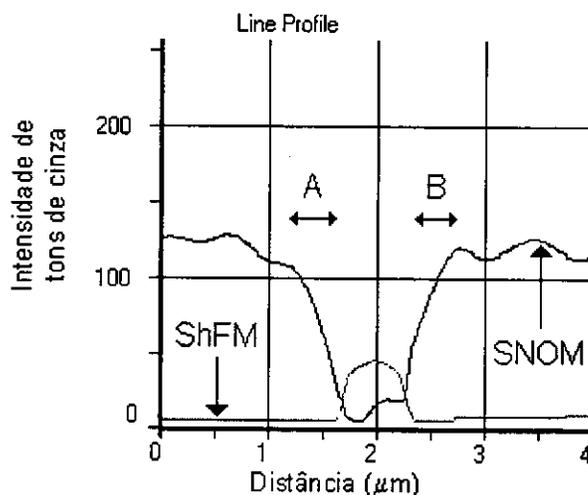


Figura 50 - Varredura da intensidade de tons de cinza das faixas delimitadas pelas linhas pretas desenhadas nas micrografias da Fig. 49.

O comprimento da camada de deposição de solutos A, à esquerda da partícula, é de 461 nm, enquanto a camada B, à direita da partícula, tem largura de 406 nm. A largura da camada de solutos A é maior que a da camada B e sua intensidade de tons de cinza é menor, apontando para uma maior quantidade de solutos não-particulados depositados sobre o substrato à esquerda da partícula. Isso pode ser atribuído à deposição diferencial dos solutos em ambos lados da partícula, influenciada pela interação eletrostática entre o campo elétrico gerado pelo dipolo elétrico da partícula e os solutos poliméricos negativamente carregados e seus contra-íons.

## 6.4 - Discussão

As imagens apresentadas neste Capítulo mostram o acúmulo de cargas positivas nas camadas externas das partículas de látex, enquanto os centros das partículas são negativos, confirmando resultados prévios. Por outro lado, as imagens também mostram uma dependência da orientação dos domínios elétricos das partículas de PS-AAM com o substrato, que não era esperada.

Este efeito assemelha-se ao fenômeno de epitaxia, mas há ao menos uma grande diferença entre eles: as dimensões das partículas de látex diferem das dimensões da cela unitária da mica por ordens de grandeza, enquanto as celas

unitárias do substrato e da camada depositada são da mesma escala de tamanho em epitaxia.

A orientação dos dipolos das partículas segundo um eixo cristalográfico da mica pode ser explicada considerando dois fatos básicos: (i) as partículas de látex são dipolos, ou multipolos, elétricos; (ii) a superfície da mica é anisotrópica: na direção paralela ao eixo cristalográfico  $a$  da cela unitária da mica, a distância entre os átomos vizinhos na estrutura cristalina é maior que nas direções paralelas aos cantos do prisma ou ao eixo  $b$ . Conseqüentemente, a resposta do cristal a um campo elétrico é necessariamente anisotrópica<sup>118</sup>.

Nós podemos então propor um modelo para os eventos seguindo a deposição das partículas sobre a superfície da mica: o dipolo de uma partícula de látex induz um dipolo elétrico na superfície da mica e a energia potencial eletrostática do sistema diminui. Entretanto, a anisotropia da polarização da superfície da mica induz um torque sobre as partículas de látex, reorientando seus dipolos até eles estarem alinhados na direção de máxima polarização da mica. Essa movimentação aumenta o campo de polarização e então diminui a energia potencial eletrostática do sistema. A deposição de outras partículas adjacentes a uma partícula depositada na mica será afetada pelos dipolos e campos de polarização existentes, levando a um alinhamento total e coerente das partículas.

A orientação observada dos domínios elétricos das partículas é então explicada pela rotação e alinhamento dos dipolos das partículas em paralelo ao eixo cristalográfico  $a$  da mica, porque isso minimiza a energia potencial eletrostática entre as partículas e a superfície da mica<sup>119</sup>. Esta explicação poderia ser comprovada conhecendo-se os campos de polarização da mica, segundo os eixos de sua célula unitária. Tal informação não é disponível na literatura.

## 6.5 - Conclusões

As conseqüências dos resultados apresentados neste Capítulo podem ser consideráveis: se elas forem generalizadas para outros sistemas, nós poderemos contar com novos fatores para o entendimento e controle da formação de

macrocristais sobre superfícies. De fato, a natureza do substrato tem raramente sido considerada na análise da formação de filmes e macrocristais, apesar da grande importância dada a campos elétricos, de sedimentação e de convecção propositalmente usados para a formação de macrocristais<sup>120,121</sup>.

Além disso, se a existência de interações eletrostáticas entre o substrato de mica e as partículas e os solutos do soro do látex for melhor compreendida, nós provavelmente contaremos com um novo fator para a obtenção de melhor adesão em alguns sistemas de látex, assim como para a criação de micro- e nano-estruturas auto-ordenadas.

## Capítulo 7

### 7 - Conclusões Gerais

O látex de PS-AAM usado nesta tese é composto por populações de partículas com diferentes características químicas e morfológicas, que podem ser separadas pelo fracionamento do látex por sedimentação sob gravidade. As partículas da fração do fundo do látex são química e morfológicamente mais uniformes que as das frações do topo e do meio, formando cristais coloidais opalescentes e filmes macrocristalinos com grande facilidade.

A fração do fundo ainda pode ser fracionada em diferentes sub-populações de partículas, com diferentes propriedades físico-químicas e que se segregam na formação dos filmes, formando domínios de partículas similares, separados dentro dos filmes. As sub-monocamadas de partículas de uma sub-população tem seu crescimento limitado pela agregação de partículas de outra das sub-populações, que não permitem a agregação subsequente de partículas e portanto limitam o crescimento dos agregados. Esse resultado mostra que o aumento da uniformidade topoquímica das partículas pode permitir a obtenção de filmes de partículas com maior perfeição de ordenamento e também de filmes com tipos de ordenamento específicos, pela seleção das populações de partículas adequadas a um ou outro padrão de agregação.

Em sub-monocamadas de partículas, os solutos do soro do PS-AAM distribuem-se sobre as partículas e o substrato, principalmente em uma região adjacente aos agregados com largura de *ca.* 700 nm e espessura de *ca.* 10 nm. O espalhamento diferenciado dos solutos ao redor dos agregados ocorre devido à estabilização do filme dos solutos nessa região, causada pela sua maior espessura e concentração em relação ao filme longe dos agregados.

A influência do tipo de substrato sobre o auto-ordenamento das partículas foi determinada. As partículas dipolares, ou multipolares, orientam seus campos

elétricos na direção de maior polarização na superfície de fratura fácil da mica. Essa orientação dos dipolos também influencia a deposição dos solutos do soro do látex ao redor das partículas, pela interação eletrostática entre as cadeias poliméricas solúveis e as partículas.

Os resultados apresentados nesta tese demonstram novos fatores para o entendimento da formação de filmes de partículas sobre superfícies. A heterogeneidade química das partículas, a distribuição dos solutos do soro e o efeito do substrato sobre o auto-ordenamento das partículas em filmes ainda não haviam sido investigados sistematicamente e os avanços reportados aqui representam novas oportunidades tecnológicas para a obtenção de micro- e nanoestruturas planejadas, bem como de melhor adesão em sistemas de partículas depositadas sobre superfícies.

## Apêndice

### Análise do Contraste nas Imagens de BEI e Simulação do Retroespalhamento de Elétrons

#### 8.1 - *Variação do Contraste em Função da Energia do Feixe de Elétrons*

O constante desenvolvimento das técnicas de microscopia eletrônica permitiu a criação de poderosos modos de aquisição de imagens eletrônicas, onde o contraste nas imagens depende mais da composição química do que do tamanho dos constituintes moleculares ou particulados da amostra, ou mesmo da sua topografia. O contraste nas imagens de BEI, no modo composição, pode ser gerado por mudanças na composição química da amostra. A capacidade de retroespalhar elétrons aumenta com o aumento do número atômico médio e da densidade mássica da amostra, em amostras não-cristalinas. Então, domínios densos em um sólido amorfo, formados por elementos pesados, aparecerão mais brilhantes que domínios vizinhos menos densos e formados por elementos mais leves<sup>122</sup>.

A energia do feixe de elétrons incidente sobre a amostra é um parâmetro que pode ser variado para a aquisição das imagens, e é proporcional à profundidade de penetração dos elétrons na amostra<sup>123</sup>. Entretanto na presença de cristais a situação é mais complexa, devido aos efeitos de “channeling” e difração dos elétrons incidentes através da estrutura cristalina. Portanto o contraste obtido nas imagens de BEI deve ser cuidadosamente analisado, procurando identificar possíveis artefatos introduzidos na aquisição das imagens, para a interpretação correta das mesmas.

A Figura 51-SEI mostra uma sub-monocamada de partículas de PS-AAM com empacotamento hexagonal. Pode-se observar a presença de muitos defeitos nos agregados e no centro da imagem há uma linha de partículas com o formato de um L invertido. As outras micrografias da Figura 51 foram adquiridas usando-se o modo BEI e as energias do feixe de elétrons incidente indicadas nas respectivas imagens: 5, 10, 15, 20 e 25 kV. Na imagem de 5 kV, as partículas da borda dos agregados e das bordas dos defeitos são mais brilhantes que as partículas do interior dos agregados. As partículas em linha são as partículas mais brilhantes da imagem e o substrato é mais brilhante que todas as partículas.

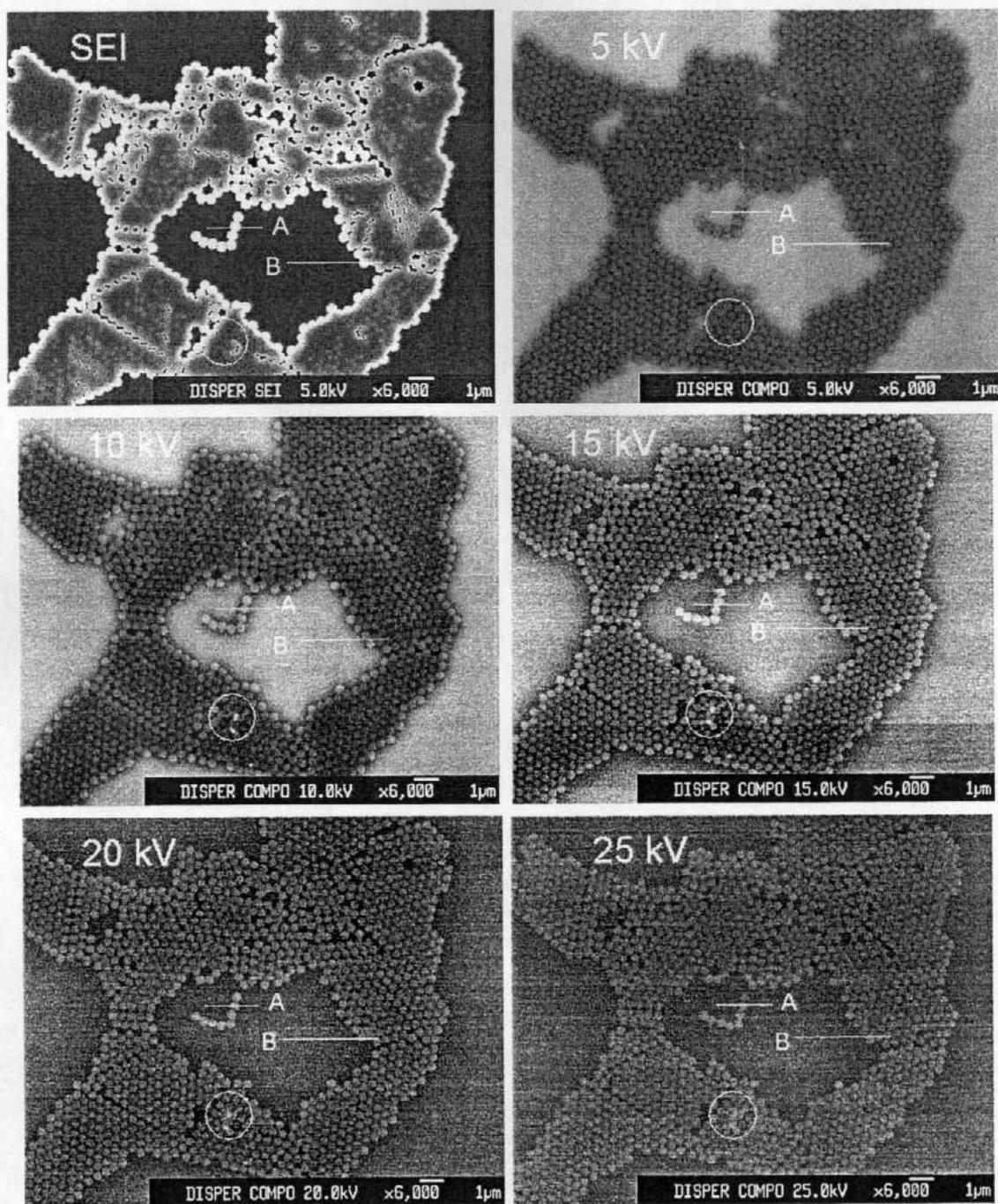


Figura 51 - Micrografias de FESEM adquiridas nos modos SEI e BEI. As micrografias de BEI foram adquiridas usando-se as energias do feixe de elétrons incidente indicadas nas respectivas imagens.

O gradual aumento da energia do feixe de elétrons na faixa de 5 a 20 kV causa o gradual aumento do brilho das partículas em relação ao substrato. Na

imagem de 25 kV, as partículas em linha são mais brilhantes que o substrato e observa-se a inversão do contraste obtido na imagem de 5 kV.

A variação do contraste em função da energia pode ser observada mais quantitativamente na Figura 52, nos "line-scans" da intensidade de tons de cinza sob as linhas brancas A e B, desenhadas nas imagens da Fig. 51.

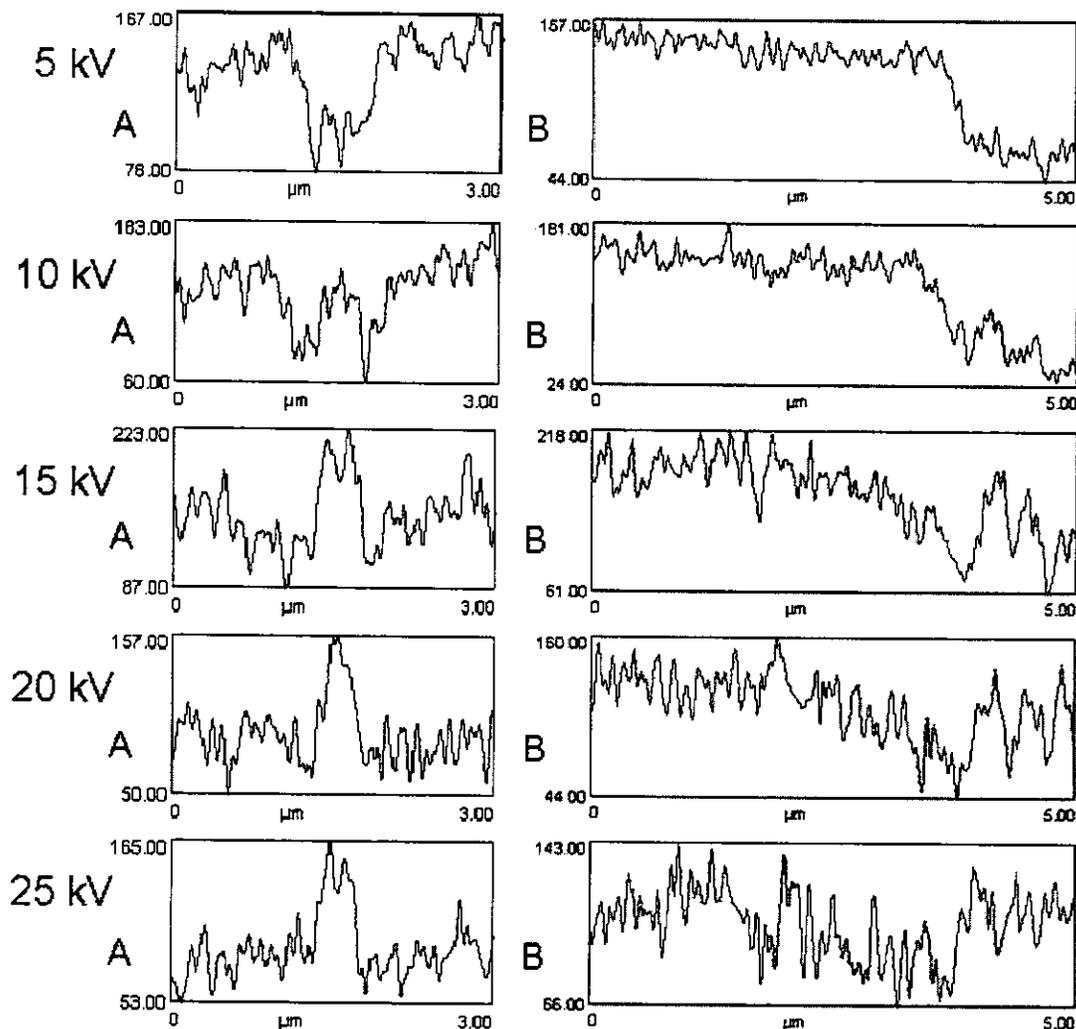


Figura 52 - "Line-scans" da intensidade de tons de cinza sob as linhas brancas A e B desenhadas nas imagens da Fig. 51.

A variação do contraste observada ocorre devido à maior profundidade de penetração dos elétrons na amostra<sup>123</sup>, que é função do aumento da energia do feixe de elétrons<sup>124</sup>. A técnica de BEI permite então a obtenção de informações de diferentes profundidades, ou camadas, da amostra e permite portanto a realização da microtomografia da amostra, como a já descrita por Niedrig e Rau<sup>125</sup>. Um

exemplo desta aplicação da técnica de BEI pode ser observado na região marcada pelo círculo nas imagens da Fig. 51. Na imagem de SEI pode-se observar a presença de um defeito nesta região. Na imagem de BEI adquirida com 5 kV, observa-se que as partículas tem brilho uniforme e nas imagens adquiridas em maiores energias observa-se o aparecimento de brilho nesta região, mostrando a presença de material com número atômico médio mais alto, encoberto pelas partículas.

As partículas em linha são mais brilhantes que as partículas que formam os agregados, como se pode observar pela comparação do brilho nos "line-scans" A (das partículas em linha) e B (das partículas dentro do agregado) da Fig. 52. Observa-se também nos "line-scans" A que há diminuição do brilho no centro da partícula, nas energias de 5, 15 e 25 kV. No "line-scan" de 10 kV o brilho cresce nas bordas e fica aproximadamente constante no centro da partícula e apenas no "line-scan" de 20 kV o brilho é maior no centro da partícula. O maior brilho das partículas em linha com relação às partículas com empacotamento hexagonal é uma evidência da sua maior capacidade de retroespalhamento de elétrons, mostrando que elas são quimicamente diferentes das partículas ordenadas. A diminuição do brilho no centro das partículas em linha é uma evidência da diferença entre a composição química do centro e da casca das partículas, demonstrando que estas são partículas do tipo caroço-e-casca.

As interpretações apresentadas para o contraste obtido nas imagens de BEI precisam ser verificadas rigorosamente, já que a contribuição de vários fatores de contraste é difícil de avaliar. A atribuição do contraste pode deixar dúvidas como, por exemplo, na determinação da diferença química entre o centro e a casca das partículas. Observou-se a diminuição do brilho no centro das partículas nas energias de 5, 15 e 25 keV, com 10 keV o brilho ficou constante e com 20 keV o brilho aumentou. O desvio observado com 10 e 20 keV pode ter sido causado durante a medição do "line-scan" ou mesmo durante a aquisição da imagem e esta mudança no contraste deve ser analisada rigorosamente. O uso de modelos matemáticos permite simular a interação dos elétrons com a amostra e portanto

permite interpretar e entender os contrastes obtidos nas imagens de BEI com mais segurança.

## 8.2 - Simulação de Retroespalhamento de Elétrons

O uso de modelos matemáticos para simular a interação entre o feixe de elétrons incidentes e a amostra contribui para o melhor entendimento e interpretação de imagens de amostras complexas, com topografia ou composição química não uniformes. O uso destes modelos fornece medidas do volume de interação do feixe de elétrons incidente e da intensidade do retroespalhamento de elétrons na amostra, pixel a pixel.

O software Electron Flight Simulator 3.1 (EFS) foi usado para modelar matematicamente a interação dos elétrons com as partículas do PS-AAM depositadas sobre uma lâmina de mica. O software é baseado em um modelo do tipo Monte-Carlo desenvolvido por D.C. Joy<sup>111</sup>. Os parâmetros necessários para a descrição do sistema em exame são : o diâmetro das partículas, a composição química elementar das partículas, o número de átomos de cada espécie da cela unitária do cristal de mica e as densidades do polímero e da mica. O software permite a obtenção da fração dos elétrons incidentes que são retroespalhados (BSC) após a interação com a partícula depositada sobre a mica e a posição da partícula pode ser variada em relação ao feixe de elétrons incidente. O valor de BSC obtido no modelo é diretamente proporcional à intensidade de brilho na imagem de BEI.

A composição química elementar das partículas de PS-AAM foi analisada usando-se as técnicas de análise elementar (CHN) e fluorescência de raio-X, e os resultados são mostrados na Tabela 6. O software permite apenas a entrada de números inteiros para a descrição da composição elementar da amostra e os valores usados no modelo também estão na Tabela 6, juntamente com o número de átomos de cada espécie na cela unitária do cristal de mica e as densidades das partículas de PS-AAM e da mica.

Tabela 6 - Parâmetros usados no software EFS para o cálculo da fração de elétrons retroespalhados por partículas de PS-AAM depositadas sobre mica.

	Partículas de PS-AAM		Mica	
	Análise elementar (%)	Valores usados no modelo (%)	Modelo (n° de átomos)	
C	90,48	90	K	1
N	0,63	1	Al	3
S	0,24	-	Si	3
O	0,78	1	O	12
H	7,87	8	H	3
Densidade	1,05 g.cm <sup>-3</sup>		2,82 g.cm <sup>-3</sup>	
Diâmetro	460 nm		-	

Usando estes dados, é possível modelar uma imagem como a mostrada na Figura 53, de agregados de partículas com ordenamento hexagonal e linear, e uma partícula isolada. O "line-scan" da Fig. 53, medido sob a linha branca desenhada na Fig. 53-BEI, mostra que o brilho na imagem começa a diminuir ao redor da partícula (~400 nm) e aumenta abruptamente na borda esquerda da partícula, voltando então a ter a intensidade observada sobre o substrato. No centro da partícula o brilho decresce, voltando a aumentar na borda direita da partícula.

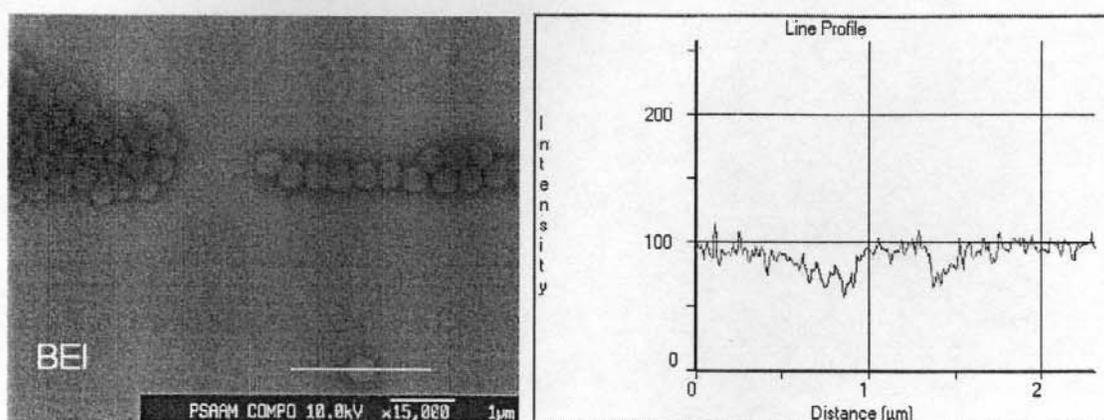


Figura 53 - Imagem de BEI de sub-monocamadas de partículas de PS-AAM e perfil do nível de tons de cinza sob a linha branca desenhada na imagem de BEI.

O uso do software EFS permite a simulação do retroespalhamento dos elétrons e assim pode-se fazer a comparação dos valores obtidos no modelo com os valores medidos em um “line-scan” de uma imagem de BEI, para as posições específicas calculadas pelo modelo. Foram feitas medidas usando o modelo EFS nas posições A-D marcadas na Figura 54, para a comparação com os resultados obtidos experimentalmente. Nos diagramas esquemáticos da Fig. 54, a linha cinza marca a posição do feixe de elétrons primário nos diagramas e as linhas escuras representam as trajetórias dos elétrons retroespalhados.

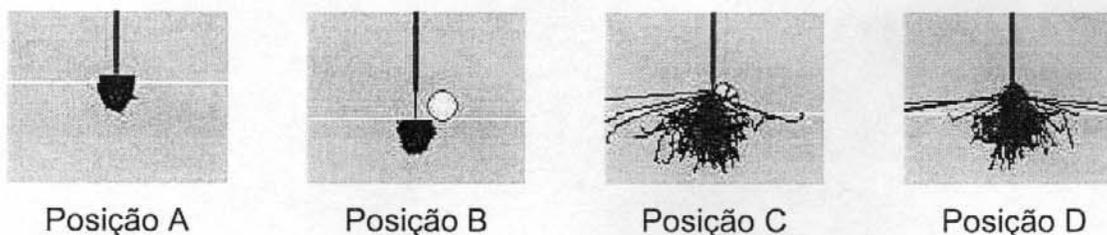


Figura 54 - Posições da partícula de PS-AAM em relação ao feixe primário de elétrons usadas no modelo.

As imagens da Figura 55 mostram uma comparação entre os resultados finais das simulações obtidas com 32.000 trajetórias de elétrons incidindo na posição A, com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV.

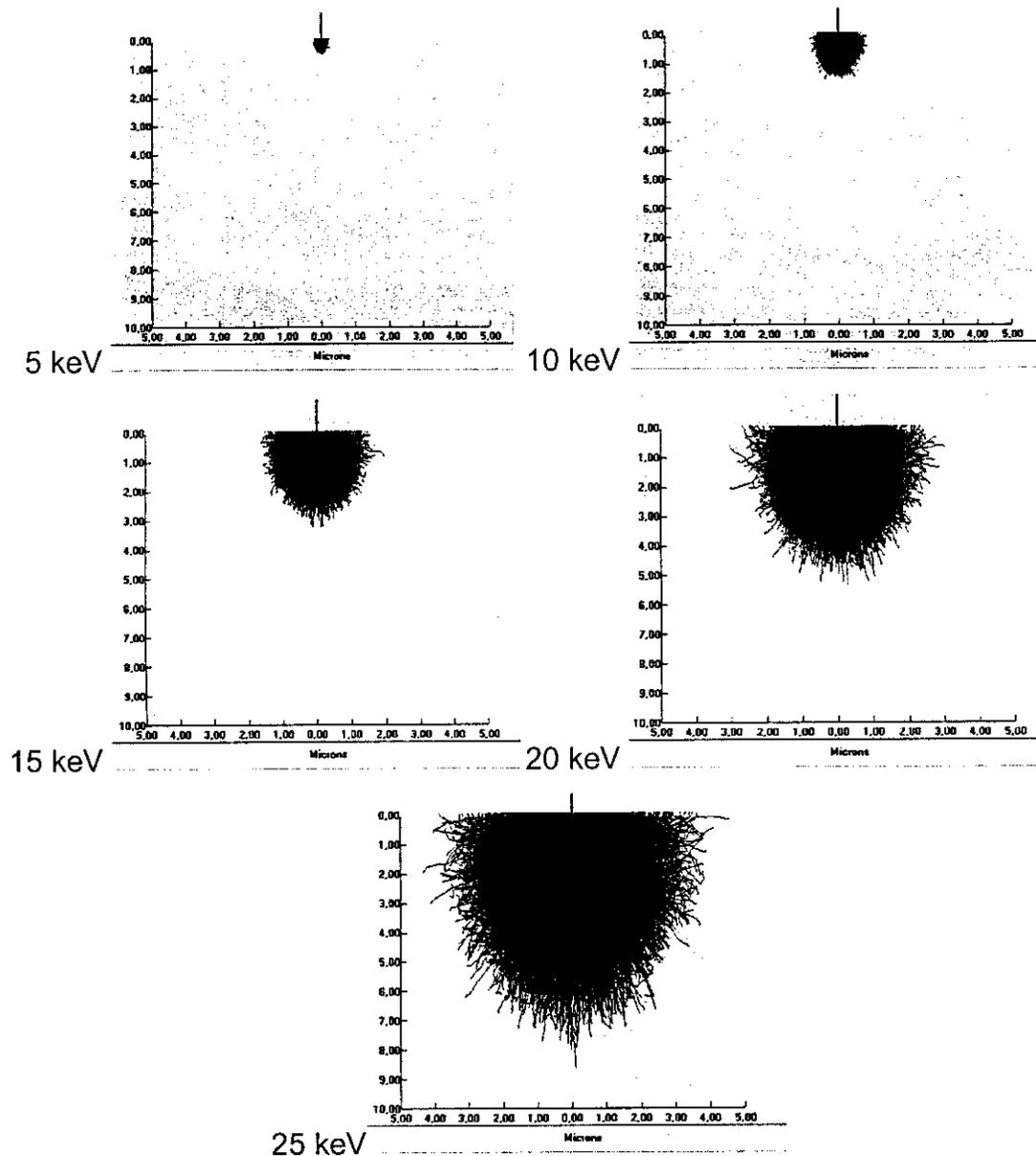


Figura 55 - Resultado final da simulação obtida na posição A com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV. As linhas escuras mostram as trajetórias dos elétrons na amostra.

Pode-se observar o aumento na penetração dos elétrons e a mudança no formato do volume de interação dos elétrons com a amostra, em função do aumento da energia do feixe de elétrons primário.

As imagens da Figura 56 mostram uma comparação entre os resultados finais das simulações obtidas com 32.000 trajetórias de elétrons para a posição B com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV.

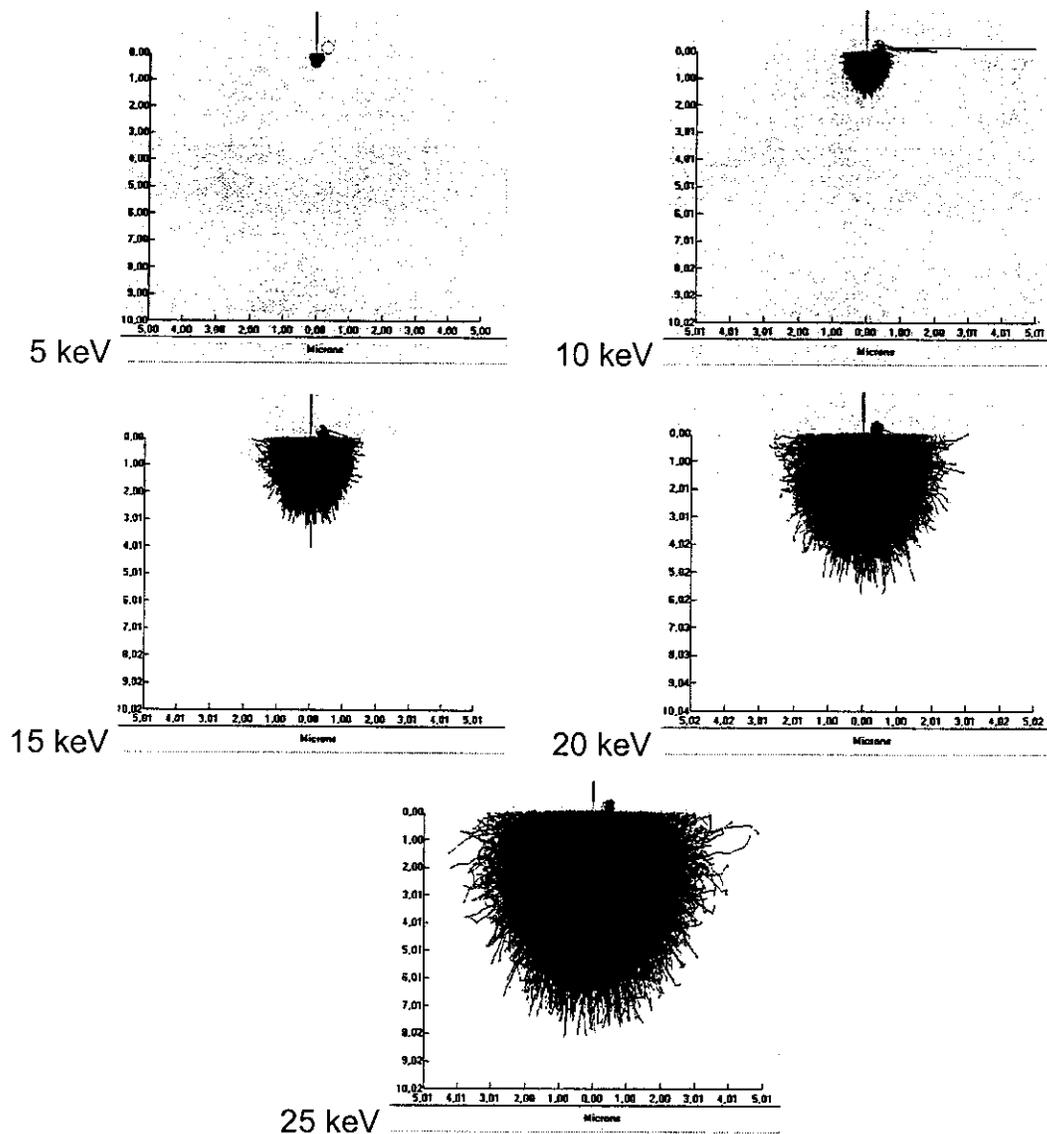


Figura 56 - Resultado final da simulação obtida na posição B com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV. As linhas escuras mostram as trajetórias dos elétrons na amostra.

O aumento do volume de interação dos elétrons com a amostra causa também a penetração dos elétrons retroespalhados através da partícula, como pode ser observado nas energias de 10 keV e superiores.

As imagens da Figura 57 mostram uma comparação entre os resultados finais das simulações obtidas com 32.000 trajetórias de elétrons para a posição C com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV.

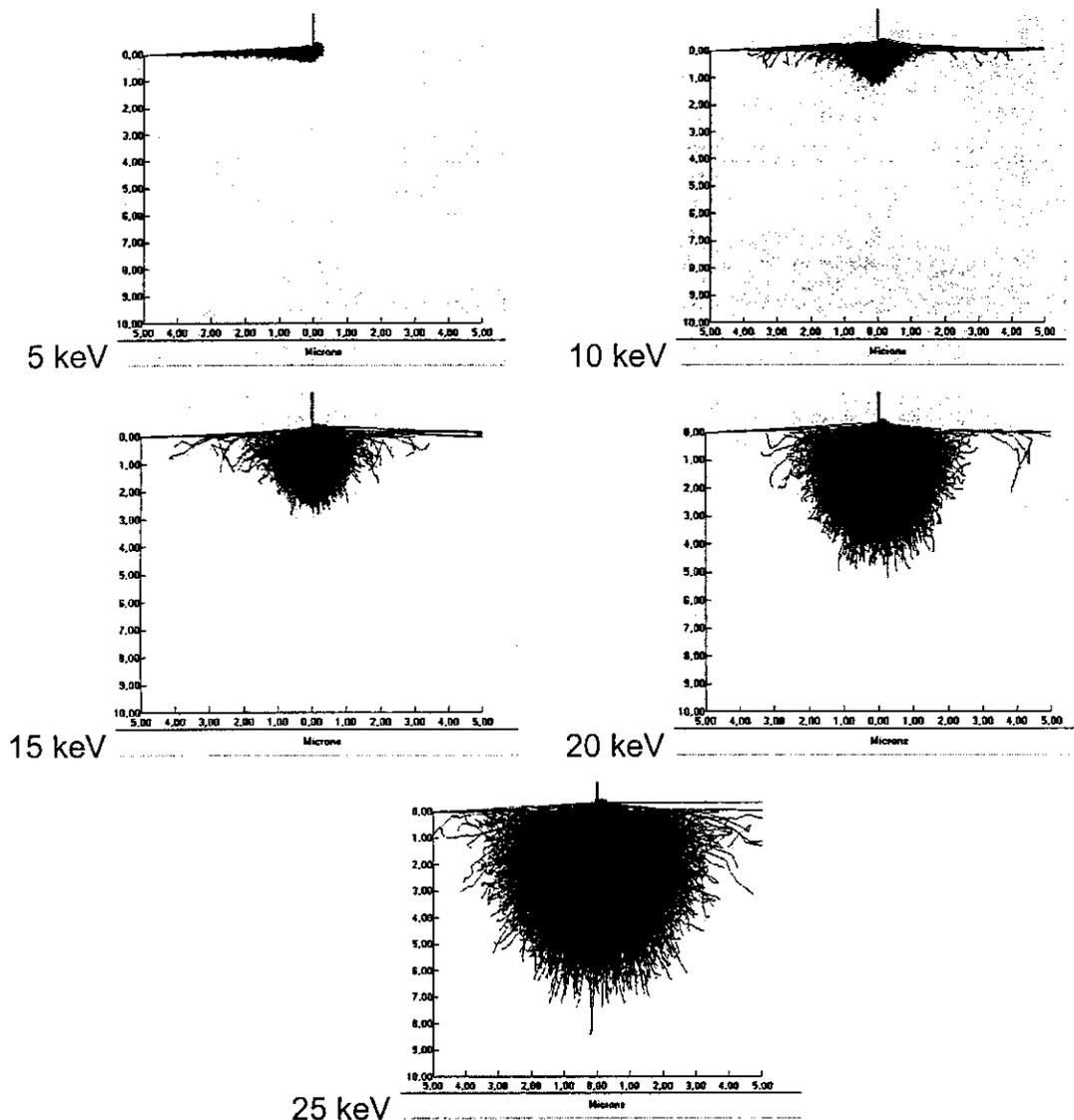


Figura 57 - Resultado final da simulação obtida na posição C com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV. As linhas escuras mostram as trajetórias dos elétrons na amostra.

O modelo mostra uma marcante assimetria nas trajetórias e no volume de interação dos elétrons que incidiram na borda da partícula com energias de 5 keV e 10 keV. Nas energias mais altas, a penetração dos elétrons na amostra é maior e não se observa a distribuição assimétrica do volume de interação dos elétrons com a amostra.

As imagens da Figura 58 mostram uma comparação entre os resultados finais das simulações obtidas de 32.000 trajetórias de elétrons incidindo na posição D com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV.

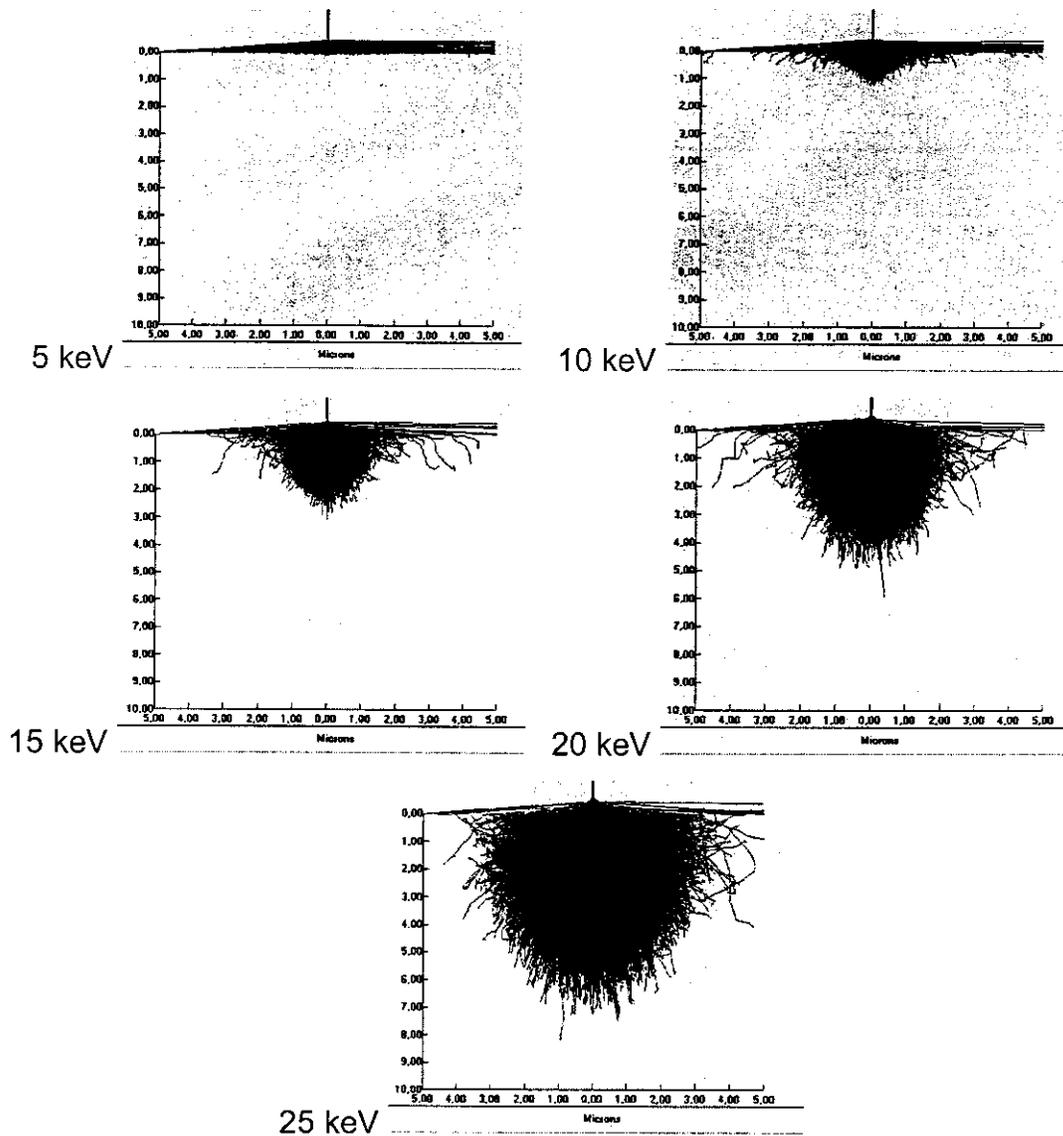


Figura 58 - Resultado final da simulação obtida na posição D com as energias de 5, 10, 15, 20 e 25 keV. As linhas escuras mostram as trajetórias dos elétrons na amostra.

Na energia de 5 keV observa-se que os elétrons são espalhados pela partícula e penetram muito pouco na superfície da mica. Com o aumento da energia do feixe de elétrons, observa-se maior penetração e aumento do volume de interação dos elétrons com a amostra.

As médias dos valores de BSC obtidos em 5 medidas para cada energia, e os respectivos desvios padrão, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Fração (%) dos elétrons incidentes que são retroespalhados, em função da posição da partícula em relação ao feixe de elétrons e à energia do feixe.

Energia dos elétrons ↓	Posição A	Posição B	Posição C	Posição D
5 keV	0,1484 ± 0,0024	0,0317 ± 0,0022	0,2222 ± 0,0020	0,1410 ± 0,0015
10 keV	0,1318 ± 0,0013	0,0720 ± 0,0009	0,2040 ± 0,0024	0,2472 ± 0,0022
15 keV	0,1236 ± 0,0021	0,0887 ± 0,0005	0,1581 ± 0,0023	0,1714 ± 0,0020
20 keV	0,1163 ± 0,0012	0,0862 ± 0,0017	0,1351 ± 0,0008	0,1410 ± 0,0021
25 keV	0,1112 ± 0,0023	0,0845 ± 0,0025	0,1208 ± 0,0015	0,1244 ± 0,0021

As medidas realizadas mostram que o brilho quando o feixe incide sobre o substrato (posição A) deve ser maior que o brilho quando o feixe incide na vizinhança da partícula (~200 nm) sobre o substrato (posição B), em todas as energias. Quando o feixe incide sobre a borda da partícula, na posição C, o brilho é mais intenso que o da posição B e a borda da partícula também é mais brilhante que o substrato (posição A), em todas as energias. O centro da partícula (posição D) é a posição mais brilhante em todas as energias, exceto na medida feita com 5 keV, onde a posição C, com o feixe incidindo na borda da partícula, é a posição mais brilhante. Pode-se observar que a diferença na intensidade do brilho com o feixe incidindo nas posições B-A, C-B e D-C diminui com o aumento da energia do feixe de elétrons. Assim o contraste das imagens obtidas usando energias do feixe elétrons altas é menor que nas imagens obtidas usando energias mais baixas.

Três das principais observações obtidas nos "line-scans" A das imagens de BEI (Fig. 52, Item 8.1) não se reproduzem nos resultados obtidos usando o modelo: (i) a inversão do contraste das partículas em relação ao substrato nas imagens, em função do aumento da energia do feixe de elétrons; (ii) o aumento abrupto do brilho na borda das partículas; e (iii) a diminuição do brilho no centro das partículas. Estas observações são consistentes com o tipo de distribuição topoquímica caroço-e-casca, observado para as partículas do PS-AAM<sup>14,99</sup>. A discrepância observada nas simulações deve-se provavelmente ao fato de o software de simulação EFS só permitir o cálculo aplicado a partículas com

distribuição topoquímica uniforme. Esta simplificação pode ser a causa das diferenças entre as medidas dos “line-scans” experimentais e os dados obtidos com o modelo. O uso de um software de simulação que leve em conta a distribuição topoquímica dentro das partículas pode permitir o modelamento adequado dos contrastes experimentais observados, mas tal software ainda tem que ser desenvolvido.

# Referências

- 
- 1 - Blackley, D.C. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H.F., Kroschwitz, J.I., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1987; Vol. 8, p. 647-677.
  - 2 - (a) Bangs, L.B. In *Liquid and Surface Borne Particle Measurement Handbook*; Knapp, J.Z., Barber, T.A., Lieberman, A.L., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1996; p. 687-707. (b) Bangs, L.B. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1873.
  - 3 - Nagayama, K. *Phase Transitions* **1993**, *45*, 185.
  - 4 - Lovell, P.A., El-Aasser, M.S., Eds. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1997.
  - 5 - Tamai, H., Fujii, A., Suzawa, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *116*, 37.
  - 6 - Fitch, R.M. *Polymer Colloids - A Comprehensive Introduction*; Academic Press: San Diego, 1997; Capítulo 2.
  - 7 - Galembeck, F., Souza, E.F. In *Polymer Interfaces and Emulsions*; Esumi, K., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999; p. 119.
  - 8 - Manoharan, V.N., Elsesser, M.T., Pine, D.J. *Science* **2003**, *301*, 483.
  - 9 - Pires Costa, M.C., Winkler-Hechenleitner, A.A., Pereira Nunes, S., Galembeck, F., Osmosedimentation in Density Gradients, In *Synthetic Polymeric Membranes*; Sedláček, B., Kahovec, J., Eds.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, 1987.
  - 10 - Nagayama, K. *Colloids Surf. A* **1996**, *109*, 363.
  - 11 - Poehlein, G.W., Ottewill, R.H., Goodwin, J.W. *Science and Technology of Polymer Colloids*; Martinus Nijhoff: Boston, 1983; Vols. I e II.
  - 12 - Winnik, M.A., Zhao, C.L., Shafer, O., Shivers, R.R. *Langmuir* **1993**, *9*, 2053.
  - 13 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Langmuir* **1998**, *14*, 3187.

- 
- 14 - Teixeira-Neto, E., Leite, C.A.P., Cardoso, A.H., Silva, M.C.V.M., Braga, M., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *231*, 182.
- 15 - Braga, M., Costa, C.A.R., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3005.
- 16 - Rippel, M.M., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 2541.
- 17 - Costa, C.A.R., Leite, C.A.P., Souza, E.F., Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, *17*, 189.
- 18 - Micheletto, R., Fukuda, H., Ohtsu, M. *Langmuir* **1995**, *11*, 3333.
- 19 - Park, S.H., Qin, D., Xia, Y. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1028.
- 20 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Colloids Surf. A* **2001**, *181*, 49.
- 21 - Keslerek, A.J., Costa, C.A.R., Galembeck, F. *Langmuir* **2001**, *17*, 7886.
- 22 - Galembeck, A., Costa, C.A.R., Silva, M.C.V.M., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *234*, 393.
- 23 - Costa, C.A.R., Rippel, M.M., Galembeck, F. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, *12*, 188.
- 24 - Keddie, J.L. *Mater. Sci. Eng.* **1997**, *R21*, 101.
- 25 - Wijnhoven, J.E.G.J., Vos, W.L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- 26 - Velez, O.D., Jede, T.A., Lobo, R.F., Lenhoff, A.M. *Nature* **1997**, *389*, 447.
- 27 - Joannopoulos, J.D., Villeneuve, P.R., Fan, S. *Nature* **1997**, *386*, 143.
- 28 - Lenzmann, F., Li, K., Kitai, A.H., Stover, H.D.H. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 156.
- 29 - Wijnhoven, J.E.G.J., Vos, W.L. *Science* **1998**, *281*, 802.
- 30 - Holland, B.T., Blanford, C.F., Stein, A. *Science* **1998**, *281*, 538.

- 
- 31 - Alfrey Jr, T., Bradford, E.B., Vanderhoff, J.W., Oster, G. *J. Opt. Soc. Am.* **1954**, *44*, 603.
- 32 - Peterson, I. *Sci. News* **1995**, *148*, 296.
- 33 - Hayashi, S., Kumamoto, Y., Suzuki, T., Hirai, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *144*, 538.
- 34 - Braun, P.V., Wiltzius, P. *Nature* **1999**, *402*, 603.
- 35 - Burmeister, F., Schäfle, C., Matthes, T., Böhmisch, M., Boneberg, J., Leiderer, P. *Langmuir* **1997**, *13*, 2983.
- 36 - Kim, E., Xia, Y., Whitesides, G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 245.
- 37 - Denkov, N.D., Velev, O.D., Kralchevsky, P.A., Ivanov, I.B., Yoshimura, H., Nagayama, K. *Nature* **1993**, *361*, 26.
- 38 - Adachi, E., Dimitrov, A.S., Nagayama, K. *Langmuir* **1995**, *11*, 1057.
- 39 - Liao, Q., Chen, L.S., Qu, X.Z., Jin, X.G. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 84.
- 40 - Pekcan, O., Arda, E. *Designed Monomers and Polymers* **2001**, *4*, 239.
- 41 - Gorce, J.P., Bovey, D., McDonald, P.J., Palasz, P., Taylor, D., Keddie, J.L. *European Physical Journal E* **2002**, *8*, 421.
- 42 - Salamanca, J.M., Ciampi, E., Faux, D.A., Glover, P.M., McDonald, P.J., Routh, A.F., Peters, A.C.I.A., Satguru, R., Keddie, J.L. *Langmuir* **2001**, *17*, 3202.
- 43 - Martinez, C.J., Lewis, J.A. *Langmuir* **2002**, *18*, 4689.
- 44 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Zaniquelli, M.E.D., Galembeck, F. *Colloids Surf. A* **1998**, *144*, 207.
- 45 - Jandt, K.D. *Mat. Sci. Eng. R* **1998**, *21*, 221.
- 46 - Binning, G., Quate, C.F. and Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 930.

- 
- 47 - Nonnenmacher, M., O'Boyle, M.P. , Wickramasinghe, H.K. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2921.
- 48 - Barbara, P.F., Adams, D.M., O'Connor, D.B. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 433.
- 49 - Kaupp, G., Herrmann, A., Boy, J. *J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry* **2001**, 139, 93.
- 50 - Springer, G.H., Higgins, D.A. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1372.
- 51 - Wang, J. *et al. Solid State Communications* **2000**, 115, 173.
- 52 - Born, M., Wolf, E. *Principles of Optics*, 6th ed.; Pergamon Press: Oxford, 1987.
- 53 - Syngé, E.H. *Philos. Mag.* **1928**, 6, 356.
- 54 - Binning, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 178.
- 55 - Toledo-Crow, R., Yang, P.C., Chen, Y., Vaez-Iravani, M. *Appl. Phys Lett.* **1992**, 60, 2957.
- 56 - Betzig, E., Trautman, J.K., Harris, T.D., Weiner, J.S., Kostelak, R.L. *Science* **1991**, 251, 1468.
- 57 - Weston, K.D., DeAro, J.A., Buratto, S.K. *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 2924.
- 58 - Madsen, S., PhD thesis. Mikroelektronik Centret, The Technical University of Denmark, 1997.
- 59 - Goodman, J.W. *Introduction to Fourier Optics*; McGraw-Hill: New York, 1996.
- 60 - Keller, O., Xiao, M., Bozhevolnyi, S.I. *Surface Science* **1993**, 280, 217.
- 61 - Chen, Y.Y., Ford, W.T., Materer, N.F., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10472.
- 62 - Betzig, E., Grubb, S.G., Chichester, R.J., Digiovanni, D.J., Weiner, J.S. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 3550.
- 63 - Valaskovic, G.A., Holton, M., Morrison, G.H. *Appl. Opt.* **1995**, 34, 1215.

- 
- 64 - Vohnsen, B., Bozhevolnyi, S.I. *Appl. Opt.* **1999**, 38, 1792.
- 65 - Hsu, J.W.P. *Mat. Sci. Eng.* **2001**, 33, 1.
- 66 - Gregor, M.J., Blome, P.G., Schöfer, J., Ulbrich, R.G. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 307.
- 67 - Davy, S., Spajer, M., Courjon, D. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2594.
- 68 - Okajima, T., Hirotsu, S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 545.
- 69 - Smolyaninov, I.I., Atia, W.A., Pilevar, S., Davis, C.C. *Ultramicroscopy* **1998**, 71, 177.
- 70 - Bielefeldt, H., Hörsch, I., Krausch, G., Lux-Steiner, M., Mlynek, J., Marti, O. *Appl. Phys. A* **1994**, 59, 103.
- 71 - Tarrach, G., Bopp, M.A., Zeisel, D., Meixner, A.J. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 3569.
- 72 - Betzig, E., Finn, P.L., Weiner, J.S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2484.
- 73 - Schmidt, J.U., Bergander, H., Eng, L.M. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 3108.
- 74 - Grober, R.D., Acimovic, J., Shuck, J., Hessman, D., Kindlemann, P.J., Hespanha, J., Morse, A.S., Karrai, K., Tiemann, I., Manus, S. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, 71, 2776.
- 75 - Shchemelinin, A., Rudman, M., Lieberman, K., Lewis, A. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64, 3538.
- 76 - Vargas, F., Hollricher, O., Marti, O., de Schaetzen, G., Tarrach, G. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 866.
- 77 - Extraído do arquivo de apresentação <application\_CRM200\_arial.ppt> do microscópio de varredura confocal CRM-200, da WITec GmbH.
- 78 - Goldstein, J.I., *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2a ed.; Plenum Press: New York, 1992.
- 79 - Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*; Springer: Berlin, 1985; p.83.

- 
- 80 - Reimer, L. *Transmission Electron Microscopy*, 2nd. ed.; Springer-Verlag: Berlim, 1989.
- 81 - Informação do Dr. W. Probst (LEO - Zeiss Elektronenmikroskopie GmbH).
- 82 - van de Hulst, H.C. *Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications Inc.: New York, 1981.
- 83 - Hunter, R.J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*; Academic Press: London, 1981.
- 84 - Cardoso, A.H., Tese de Doutorado, IQ, UNICAMP, 1999.
- 85 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Colloids Surf. A* **1998**, *144*, 207.
- 86 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 497.
- 87 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Langmuir* **1999**, *15*, 4453.
- 88 - Cardoso, A.O., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *204*, 16.
- 89 - Velev, O.D., Lenhoff, A.M., Kaler, E.W. *Science* **2000**, *287*, 2240.
- 90 - Neto, J.M.M., Cardoso, A.L.H., Testa A.P., Galembeck, F. *Langmuir* **1994**, *10*, 2095.
- 91 - Winkler-Hechenleitner, A.A., Galembeck, F. *Sep. Sci. Technol.* **1990**, *25*, 293.
- 92 - Lai, S.K., Wu, K.L. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 041403.
- 93 - Ito, K., Yoshida, H. *Colloids Surf. A* **2000**, *174*, 55.
- 94 - Hachisu, S. *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 975.
- 95 - Russel, W.B. *Nature* **2003**, *421*, 490.
- 96 - Yethiraj, A., van Blaaderen, A. *Nature* **2003**, *421*, 513.
- 97 - Takayasu, M.M., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *155*, 16.

- 
- 98 - Nunes, S.P., Winkler-Hechenleitner, A.A., Galembeck, F. *Sep. Sci. Tech.* **1986**, *21*, 823.
- 99 - Teixeira-Neto, E., Galembeck, F. *Colloids Surf. A* **2002**, *207*, 147.
- 100 - Chen, S.A., Lee, S.T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3340.
- 101 - Nomura, M., Ichikawa, H., Fujita, K., Okaya, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 2689.
- 102 - Tamai, H., Iida, A., Suzawa, T. *Colloid Polym. Sci.* **1984**, *262*, 77.
- 103 - Tamai, H., Murakami, T., Suzawa, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3857.
- 104 - Ohtsuka, Y., Kawaguchi, H., Sugi, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 1637.
- 105 - Egerton, R.F. *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Plenum Press: New York, 1986.
- 106 - Reimer, L. *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences 71; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- 107 - De Serio, M., Zenobi, R., Deckert, V. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2003**, *22*, 70.
- 108 - Girard, P., Ramonda, M., Saluel, D. *J. Vac. Sci. Tech. B* **2002**, *20*, 1348.
- 109 - Shaw, D.J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*; trad. Maar, J.H.; Editora da USP: São Paulo, 1975; p. 12.
- 110 - Zheng, J., Chen, Z., Liu, Z. *Langmuir* **2000**, *16*, 9673.
- 111 - Joy, D.C. *J. Microsc.* **1987**, *147*, 51.
- 112 - François, J., Sarazin, D., Schwartz, T., Weill, G. *Polymer* **1979**, *20*, 969.
- 113 - Lee, L.-T., Silva, M.C.V.M., Galembeck, F., submetido.
- 114 - Fondecave, R., Brochard-Wyart, F. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9305.

- 
- 115 - Cardoso, A.H., Leite, C.A.P., Galembeck, F. *Langmuir* **1999**, *15*, 4447.
- 116 - Galembeck, A., Costa, C.A.R., Silva, M.C.V.M., Souza, E.F., Galembeck, F. *Polymer* **2001**, *42*, 4845.
- 117 - Hurlbut C.S. *Dana's Manual of Mineralogy*, 18th ed.; Wiley: New York, 1971; p. 440.
- 118 - Juretschke, H.J. *Crystal Physics*; W.A. Benjamin: Amsterdam, 1974; p. 52-54.
- 119 - Takahashi, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 688.
- 120 - Böhmer, M. *Langmuir* **1996**, *12*, 5747.
- 121 - Fulda, K.U., Kampes, A., Krasemann, L., Tieke, B. *Thin Solid Films* **1998**, *752*, 327.
- 122 - Leite, C.A.P., Galembeck, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *235*, 4.
- 123 - Kanaya, K., Okayama, S. *J. Phys. D*, **1972**, *5*, 43.
- 124 - Murata, K. *Phys. Stat. Sol. (a)* **1976**, *36*, 197.
- 125 - Niedrig, H., Rau, E.I. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1998**, *142*, 523.