UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CAROLINA ELISA GUILLEN VALENCIA

Sistema de análise de imagens SEBS por microscopia de força
atômica

São Carlos
2014

CAROLINA ELISA GUILLEN VALENCIA

Sistema de análise de imagens SEBS por microscopia de força
atômica

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Opção: Física Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Odemir Bruno

Versão Corrigida
(versão original na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Guillen Valencia, Carolina Elisa
Sistema de análise de imagens SEBS por
microscopia de força atômica / Carolina Elisa Guillen
Valencia; orientador Odemir Martinez Bruno - versão
corrigida -- São Carlos, 2014.
145 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada Computacional) -- Instituto de Física
de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

1. Filmes finos copolímeros SEBS. 2. Microscopia
de força atômica (AFM). 3. Análise de imagens. I.
Martinez Bruno, Odemir, orient. II. Título.

Ao cosmo

E suas infinitas conexões e manifestações
À conexão de amor com Elisa, Gina e Magda
Que sempre velam por mim.
E aqueles que me veem e acreditam em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC- USP), pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Odemir Martinez Bruno, pela oportunidade concebida no seu grupo de pesquisa, pela amizade, motivação, conhecimento e orientação que foram determinantes para que este trabalho contribuísse para meu crescimento pessoal e desenvolvimento científica e intelectual.

Ao órgão de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior do Estado de São Paulo (CAPES), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva e o Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, que contribuíram de forma fundamental para o sucesso deste trabalho, com destaque a criação e geração das amostras.

Aos professores e funcionários do IFSC-USP.

Aos amigos do Grupo de Computação Científica (GCC) e o Grupo de Ressonância Magnética (LEAR) do Instituto de Física de São Carlos, pela amizade e apoio recebido.

Ao amigo Christian Rivera, pela motivação e pelas valiosas ajudas que me permitiram prosseguir e concluir este trabalho de mestrado.

À secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos pela assessoria e disponibilidade nos assuntos administrativos.

“Este tem sido um de meus mantras - foco e simplicidade.
O simples pode ser mais difícil do que o complexo:
É preciso trabalhar duro para limpar seus pensamentos
de forma a torná-los simples.
Mas no final vale a pena, porque,
quando chegamos lá, podemos mover montanhas.”

Steve Jobs

RESUMO

GUILLEN-VALENCIA, C. Sistema de análise de imagens SEBS por microscopia de força atômica. 2014. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Neste trabalho, se pretende caracterizar a morfologia de filmes finos poliméricos por meio de técnicas de processamento de imagens, utilizando principalmente a geometria computacional e técnicas de classificação de padrões. Os objetivos principais foram quantificar as grandezas geométricas das estruturas observadas nos filmes finos e descrever padrões de superfície formados nestes filmes. Foram estudadas imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM) de amostras de filmes finos SEBS [poliestireno-poli(etileno-co-butileno)-poliestireno], depositados sobre um substrato de mica por técnicas de imersão. Os filmes finos SEBS são considerados de grande interesse devido à formação de estruturas auto-organizadas na escala nanométrica. A caracterização e a obtenção da morfometria dos filmes são de relevância neste trabalho, pois contribuem para o entendimento da dinâmica de formação destes padrões nas nanoestruturas estudadas. Foram analisadas diferentes morfologias, como forma de gotículas com anéis concêntricos e forma de tiras e pontos regularmente espaçados. Os resultados obtidos permitem caracterizar os padrões observados.

Palavras-chave: Filmes finos copolímeros SEBS. Microscopia de força atômica (AFM). Análise de imagens.

ABSTRACT

GUILLEN-VALENCIA, C. Image analysis system SEBS by atomic force microscopy. 2014. 143p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In this work, we intend to characterize the morphology of polymer thin films by techniques of image processing, mainly using computational geometry and pattern classification. The main objectives were to quantify the geometrical structures observed in thin films and describe surface patterns formed in these films. Were studied images obtained by atomic force microscopy (AFM) of SEBS [polystyrene-poly(ethylene-co- butylene)-polystyrene] thin films samples, deposited on a mica substrate by dip-coating technique . SEBS thin film polymers have great interest due to the formation of self-organized structures on the nanometer scale. The characterization and obtaining measurements of the morphology of the thin films are of relevance in this work, because they contribute to the understanding of the formation dynamics of these patterns in nanostructures studied. We analyzed different morphologies, such as droplets form with concentric rings and stripe and regularly spaced points forms. The results allow to characterize the observed patterns.

Keywords: SEBS thin film polymers. Atomic force microscopy (AFM). Image analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ponta ou <i>tip</i> percorrendo a superfície da amostra.....	30
Figura 2.2 - Componentes básicos do STM..	30
Figura 2.3 - Sentido de movimento de elétrons entre a amostra condutora e a ponta metálica.	31
Figura 2.4 - Imagens de altura e fase obtida por microscopia de força eletroestática.....	34
Figura 2.5 - Imagens de altura e fase obtida por microscopia de força magnética.	35
Figura 2.6 - Microscópio de força atômica (AFM).	36
Figura 2.7 - Diagrama Representativo do Sistema AFM (laser, espelho, cantiléver, cerâmica piezoelétrico)..	37
Figura 2.8 - Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra, em função da distância.	38
Figura 2.9 - Curva de força por distância de separação entre a agulha e a amostra.....	39
Figura 2.10 - Modos de contato de AFM a) contato; b) não contato; e c) contato intermitente.	40
Figura 2.11- Estrutura do arquivo de dados da imagem obtida através Microscopia de Força Atômica.....	42
Figura 3.1 - Exemplo do processo de polimerização.....	46
Figura 3.2 - Rotas de produção de vários polímeros..	47
Figura 3.3 - Distribuição de Peso Molecular (g/mol) e representação dos pesos moleculares médios (M_n e M_w).....	48
Figura 3.4 - Peças de poliestireno usado em embalagens.....	50
Figura 3.5 - Tipos de distribuição dos diferentes tipos de monômeros no copolímero: a) randômico; b) alternado; c) em blocos; d) enxertados.....	52
Figura 3.6 – Estrutura do polímero na escala nanométrica e na escala molecular.	53
Figura 3.7 - Morfologia devido à segregação de fase provocada pelos blocos constituintes de copolímero. Fases chamadas de: a) esférica; b) cilíndrica; c) lamelar.	53
Figura 3.8 - Domínios de poliestireno dispersos na matriz de polibutadieno.	55

Figura 3.9 - Técnica <i>dip-coating</i> . a) imersão; b) emersão; c) deposição e drenagem; d) evaporação.....	57
Figura 3.10 - Técnica de <i>Spin Coating</i> ..	57
Figura 3.11 - Ilustração do método de automontagem via adsorção eletrostática. 1) deposição de polication, 2) lavagem e secagem do substrato contendo já uma camada de polication, 3) deposição do poliânion e 4) lavagem e secagem do substrato contendo as camadas alternativas de polication e poliânion.....	58
Figura 3.12 - Superfície entre substrato, polímero e ar.....	59
Figura 4.1 - Representação de um perfil de seção da parte da colina e do vale de uma amostra SEBS.....	62
Figura 4.2 - Desenho esquemático da superfície das estruturas nos filmes SEBS. a) Seção transversal e b) vista superior das estruturas SEBS. Os componentes de poliestireno estão representados em blocos retangulares e os componentes de poli (etileno-butileno) estão representados como cordas.....	62
Figura 4.3 - Região de Gotículas num arranjo de listras, obtidas por Microscopia Ótica.	63
Figura 4.4 - Estrutura de gotícula. Esquerda a imagem de fase com um corte e da direita o esquema de terraços.....	64
Figura 4.5 - Imagem de fase e altura com a estrutura em forma de calota esférica.....	65
Figura 4.6 - Amostra em forma de listras e em forma de pontos.....	66
Figura 4.7 - Amostras SEBS amplificadas de a) listras (500x500 nm) e b) gotinhas (700x700 nm) respectivamente..	66
Figura 4.8 - Estrutura de listra com formas de pescoço.....	67
Figura 5.1 - Aquisição de dados na amostra. Esquerda: contraste de fase. Direita: imagem de fase.....	70
Figura 5.2 - Alterações abruptas na altura da superfície, na aquisição da imagem.	71
Figura 5.3 - Ajuste da Superfície da imagem de altura.....	71
Figura 5.4 - Sistema Proposto.	76
Figura 5.5 - Interface principal. Menu do módulo arquivo. Fonte: Elaborada pela autora.....	77
Figura 5.6 - Visualização da imagem de fase e altura. Fonte: Elaborada pela autora.	77
Figura 5.7 - Projeção da imagem de fase e altura do arquivo AFM.	78
Figura 5.8 - Seleção de regiões linha e polígonos.....	79

Figura 5.9 - Critérios para escolha do ponto de interseção entre raio gerado e polígono. Esquerda: suavização da geometria; Direita: por critério da altura.	80
Figura 5.10 - Marco referencial radial.....	80
Figura 5.11 - Seleção de polígonos nos anéis da fase e a seleção respectiva na imagem de altura.	81
Figura 5.12 - Menu da Análise Radial.....	81
Figura 5.13 - Polígono convexo subdividido pela linha perpendicular ao ponto do esqueleto que intercepta o polígono.....	82
Figura 5.14 - Funcionalidade do polígono subdividido.....	83
Figura 5.15 - Transformada da distância.	84
Figura 5.16 - Análise da distribuição espacial.....	85
Figura 6.1 - Deposição por imersão e livre evaporação..	88
Figura 6.2 - Região de tiras e gotículas obtidas por Microscopia Óptica.....	89
Figura 6.3 - Imagens de Fase e Altura da amostra com gotículas obtidas por Microscopia de Força Atômica.	90
Figura 6.4 - Estrutura de gotícula com anéis concêntricos. Imagem de fase (2,06x2,06 μ m)..	91
Figura 6.5 - Estrutura de gotícula. Esquerda: a imagem de altura (2,06 x 2,06 μ m); Direita: a projeção respectiva (2,06x2,06 μ m x 150 nm)..	91
Figura 6.6 - Estrutura de gotícula. Esquerda: imagem de fase (2,0x2,0 μ m) com o marco radial considerado para a análise da estrutura; Direita: projeção da imagem de altura (2,0x2,0 μ m x 110 nm) com a seleção respectiva dos anéis concêntricos..	93
Figura 6.7 - Distância Vertical (nm) dos anéis concêntricos.....	94
Figura 6.8 - Média da Distância Vertical (nm) e a Média da Diferença da Distância Vertical (nm) dos anéis.	95
Figura 6.9 - Distância horizontal (μ m) dos anéis..	96
Figura 6.10 - Média da Distância Horizontal (μ m) e a Média da Diferença da Distância Horizontal (μ m) dos anéis.....	96
Figura 6.11 - Distância inclinada (nm) dos anéis.	97
Figura 6.12 - Média da Distância Inclinada (nm) e a Média da Diferença da Distância Inclinada (nm) dos anéis..	98
Figura 6.13 - Área (μ m ²) e Volume (μ m ³) dos anéis respectivos.	98

Figura 6.14 - Desenho dos terraços da Gotícula. a) Imagem de fase da gotícula; b) Modelo de terraços obtido pelas medidas deste trabalho..	100
Figura 6.15 - Distância Vertical (nm) e Distância Vertical Relativa (%), em relação ao ápice. Fonte: Elaborada pela autora.	101
Figura 6.16 - Diferença da Distância Vertical (nm).....	102
Figura 6.17 - Distância Horizontal (μm) e Distância Horizontal Relativa (%), com referência ao comprimento do ápice à borda.....	103
Figura 6.18 - Diferença da Distância Horizontal (μm).....	104
Figura 6.19 - Distância Inclínada (nm) e Distância Inclínada Relativa (%), respeito à distância máxima.....	105
Figura 6.20 - Diferença da Distância Inclínada (nm).....	106
Figura 6.21 - Área (μm^2) e Área Relativa (%)......	107
Figura 6.22 - Diferença de Áreas (μm^2).....	108
Figura 6.23 - Volume (μm^3) e Volume Relativo (%)..	109
Figura 6.24 - Diferença do Volume (μm^3).....	110
Figura 6.25 - Modelo de terraços obtido pelas medidas deste trabalho.....	112
Figura 6.26 - Estrutura de gotícula. Esquerda: a imagem da projeção de altura ($2,06 \times 2,06 \mu\text{m} \times 150\text{nm}$); Direita: a ampliação da imagem da fase ($700 \times 700\text{nm}$).	113
Figura 6.27 - Lamelas formadas no centro das estruturas de terraços.	113
Figura 6.28 - Distância Horizontal (nm) da região das lamelas.....	114
Figura 6.29 - Imagem de fase com marcação da região de lamelas. Gráfico da Distância Vertical (nm).	114
Figura 6.30 - Lamelas da calota esférica.....	115
Figura 6.31 - Deposição por imersão e emersão sobre substrato.....	117
Figura 6.32 - Estruturas de listras e pontos obtidas sobre o substrato da mica. Imagens de altura ($100 \times 100 \mu\text{m} \times 50\text{nm}$).....	118
Figura 6.33 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de listras, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional.	119
Figura 6.34 - Imagem SEBS com estruturas de listras, a) Esqueletos e b) Gráfico das alturas.	120
Figura 6.35 - a) Distância e b) Área das listras.	120

Figura 6.36 - Imagem da listra com regiões de interesse, e gráfico do volume acumulativo.....	121
Figura 6.37 - Área e Volume da listra de análise.	122
Figura 6.38 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de pontos, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional.	123
Figura 6.39 - Imagem SEBS com estruturas de pontos, a) Triangulação de Delaunay e b) distribuição de Delaunay.....	123
Figura 6.40 - Distribuição e Distâncias dos vizinhos próximos.....	124
Figura 6.41 - Altura e Área da imagem com estruturas em forma de pontos.....	124
Figura 6.42 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de listras e pontos, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional.....	125
Figura 6.43- Análise de imagens com estruturas em forma de listra e pontos misturadas.....	126
Figura 6.44 - Altura das estruturas analisadas.....	126
Figura 6.45 - Área e Volume acumulativo das partes das estruturas em forma de listras e pontos analisadas.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EFM	Electrostatic force Microscopy
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MFM	Magnetic force Microscopy
PE	polietileno
PS	poliestireno
SEBS	estireno-etileno-butadieno-estireno
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	29
2.1	Microscópio de Varredura por Tunelamento.....	29
2.2	Microscópios de Varredura por Sonda	33
2.3	Microscopia de Força Atômica.....	35
2.4	Princípios básicos de funcionamento de AFM	36
2.5	Forças de Interação entre a Ponta e a Superfície	38
2.5.1	Modo Contato	40
2.5.2	Modo Não Contato	40
2.5.3	Modo Contato Intermitente	41
2.6	Dados Topográficos da AFM	42
2.6.1	Cálculo dos valores de altura e fase da imagem.....	43
2.7	Aplicações do Microscópio AFM	43
3	FILMES FINOS POLIMÉRICOS.....	45
3.1	Polímeros.....	45
3.1.1	Classificação dos Polímeros	46
3.1.2	Peso Molecular	48
3.1.3	Aplicações dos Polímeros.....	49
3.2	Copolímeros em Bloco	51
3.2.1	Morfologia do Copolímero em Bloco	52
3.2.2	SEBS.....	54
3.3	Formações de Filmes de Polímeros	55
3.3.1	Técnicas de deposição	56
3.3.2	Processo de Desmolhamento	58

4	VISÃO GERAL DO PROBLEMA ABORDADO	61
4.1	Estruturas em forma de Gotículas estratificadas	63
4.2	Estruturas em forma de Listras e Pontos	65
5	SISTEMA DE ANÁLISES DE IMAGENS DE FORÇA ATÔMICA	69
5.1	Sistemas de Imagens de Força Atômica	69
5.1.1	Aquisição da Imagem de Força Atômica	69
5.1.2	Pré-processamento e Processamento da Imagem de Força Atômica	70
5.1.3	Software no Mercado Atual	72
5.2	Formato de dados de AFM	74
5.3	Sistema Proposto	75
5.3.1	Módulo de Arquivo	76
5.3.2	Módulo de Visualização/Projeção	77
5.3.3	Módulo de Seleção	78
5.3.4	Módulo da Análise Radial	79
5.3.5	Módulo da Análise da Estrutura Subdividida	82
5.3.6	Módulo da Análise de Distribuição Espacial	83
5.4	Plataforma Computacional	85
6	EXPERIMENTOS	87
6.1	Estruturas SEBS em forma de Gotículas com Anéis Circulares	87
6.1.1	Preparação da amostra	88
6.1.2	Quantização das estruturas	90
6.2	Estruturas SEBS em forma de Listras e Pontos	116
6.2.1	Preparação da amostra	116
6.2.2	Quantização das estruturas	118
7	CONCLUSÕES	129
7.1	Trabalhos gerados	129
	REFERÊNCIAS	131

APÊNDICE A – Seleção dos Anéis na estrutura de Gotícula.....	137
APÊNDICE B – Seleção de Lamelas na estrutura de Gotícula.....	141
APÊNDICE C – Seleção de listras e pontos.....	143

1 INTRODUÇÃO

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica de relevância nos estudos da Ciência dos Materiais devido às propriedades e características que esta técnica oferece acerca da superfície de materiais em nível nanométrico. As aplicações da AFM proporcionam um grande impulso na ciência fundamental, na tecnologia e em diversas áreas do conhecimento humano, em especial Física, Biologia, Geologia, Eletroquímica, Ciência dos Materiais e Microeletrônica. (1-2) Na área de Nanotecnologia, há um amplo uso na investigação de meios de armazenamento, materiais dielétricos, mídia de alta resolução, materiais flexíveis eletrônicos e monitores, e dispositivos fotovoltaicos. A nanopadronização, o controle da orientação e a ordem nos blocos de polímeros nos filmes delgados permitem oportunidades e evolução em diversos materiais (adesivos, lubrificação, membranas e revestimento), litografia, microfabricação (memórias, armazenamento magnético, espumas isolantes) e dispositivos tecnológicos (diodos, fotodiodos e transistores).

Os polímeros têm uma grande importância e aplicação, e compõem os organismos vivos em forma de proteínas, celulose e os ácidos nucleicos; também compõem os minerais, como por exemplo: o diamante, o quartzo e o feldspato, além de produzir materiais como concreto, vidro, papel, plástico e borrachas. As aplicações dos polímeros mostram-se as mais diversas, depois que o químico alemão Hermann Staudinger (Prêmio Nobel de Química, em 1953) descobriu o processo de polimerização e a síntese de polímeros deixou de ser apenas um fenômeno natural. Desde então, o estudo dos polímeros naturais e, principalmente, dos polímeros sintéticos desenvolveu-se rapidamente. Assim, a indústria de polímeros constitui um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. Uma enorme quantidade de bens é produzida a partir de materiais poliméricos, sendo utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias de automóvel, embalagens, revestimentos e vestuário, incorporando-se de forma permanente ao cotidiano das vidas das pessoas. Isso se deve também ao fato de os polímeros sintéticos terem passado a conquistar muitos mercados através da substituição de outros materiais, como papel, madeira e metais.

A obtenção de matérias na forma de filmes finos é um desafio científico e tecnológico, já que os filmes sólidos apresentam uma infinidade de aplicações em diversos dispositivos tecnológicos, como por exemplo: dispositivos eletrocrômicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos, etc. (3) Processos de molhamento e desmolhamento do substrato de polímero influem no comportamento das interações e na estabilidade do filme delgado líquido. Muitos estudos usam a microscopia AFM para caracterizar estes filmes finos (4-6). A superfície no filme fino copolimérico está fortemente influenciada pelo comportamento da fase e pela morfologia e cinética de diversos componentes. Entender a influência dos contornos das superfícies, as interações interfaciais e tudo aquilo que pode ser medido é de grande interesse.

A nanopadronização dos filmes de blocos de copolímeros está relacionada com a auto-organização das estruturas, e o controle da orientação dos microdomínios orientados em forma paralela ou perpendicular à interface. O bloco copolimérico SEBS é um tipo de copolímero muito estudado e relevante devido a suas propriedades e capacidade de auto organização. É de relevância estudar as estruturas e morfologias dos blocos copolímeros no nível nanométrico devido a suas diversas aplicações em áreas como a nanoeletrônica e nanotecnologia. (7)

A técnica de AFM utilizada no estudo de filmes fino copolímeros SEBS tem sido usada com sucesso. O filme fino copolimérico apresenta diversas morfologias organizadas na microfase. A formação destas estruturas é proveniente da segregação dos componentes SEBS, os quais têm sido já estudados e reportados pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). (8-19)

É de interesse compreender o comportamento dos componentes de bloco SEBS mediante as estruturas obtidas nos filmes finos copoliméricos. Neste trabalho se pretende caracterizar e analisar as estruturas, mediante um sistema proposto, o qual nos permita quantificar e analisar as imagens de fase e altura obtidas pela técnica AFM.

Embora existam softwares especializados para a análise de imagens de força atômica, estes são genéricos e não atendem alguns problemas específicos como no caso dos objetos de estudo desta dissertação que não são capazes de analisar e quantificar as

imagens. Neste caso é necessário desenvolver uma ferramenta que permita o auxílio no estudo destas estruturas.

O grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) vem estudando estruturas copoliméricas em nanoescala. Estas estruturas apresentam singularidades em sua forma que permitem entender melhor a configuração molecular dos copolímeros SEBS. O objeto de estudo deste trabalho de Mestrado foi em colaboração com o grupo de polímeros do IFSC para estudar, compreender e descrever as estruturas observadas nas imagens de força atômica.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: no Capítulo 2, são apresentados os conceitos básicos para o entendimento da técnica da Microscopia de Força Atômica, sua origem, princípios básicos e aplicações, assim como os modos de operação do microscópio e a geração da informação topográfica. No Capítulo 3, são apresentadas as definições necessárias para a compreensão do restante do texto, uma introdução ao material polímero, características e aplicações, uma seção importante é referente à formação de filmes finos copolímeros, material utilizado nos experimentos deste trabalho. No Capítulo 4, aborda-se a visão geral do problema referente às estruturas copoliméricas de estudo. No Capítulo 5, é apresentado o Sistema desenvolvido ao longo deste mestrado, junto com o marco teórico dos métodos utilizados no processamento de imagens e os procedimentos utilizados para caracterizar a morfologia das estruturas. No Capítulo 6, são apresentados os experimentos e resultados da análise das imagens utilizando-se a ferramenta desenvolvida. Finalmente no Capítulo 7, apresentam-se as conclusões obtidas com base nos trabalhos desenvolvidos ao longo do Mestrado, bem como as contribuições e publicações decorrentes do mesmo.

2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Este Capítulo descreve os conceitos relevantes para o entendimento da Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), de relevância nos estudos da ciência dos materiais devido às propriedades e características que esta técnica oferece acerca da superfície de materiais em nível nanométrico. Nas seções seguintes, se falará ao respeito da origem e princípios básicos da microscopia de força atômica, assim como seu funcionamento e aplicações.

2.1 Microscópio de Varredura por Tunelamento

No início da década de 1980, nos laboratórios da IBM em Zurique, Suíça, o físico alemão Gerd Binnig e o físico suíço Heinrich Rohrer estudavam as forças que agiam entre elétrons da superfície de um metal e uma ponta metálica condutora. Esta pesquisa deu origem ao Microscópio de Varredura de Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*) (20). Este foi o primeiro instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica. Ambos os pesquisadores ganharam o Prêmio Nobel de Física em 1986, por estes descobrimentos.

Utilizando-se os Microscópios de Varredura de Tunelamento, é possível obter uma imagem direta dos átomos na superfície de um material metálico. Na Figura 2.1 pode-se observar a ponta fina percorrendo a superfície da amostra. No âmbito dos átomos, a escala utilizada é a nano. O ideal é que a ponta de prova ou chamada também de *tip* seja tão fina quanto possível.

Figura 2.1 – Ponta ou *tip* percorrendo a superfície da amostra. Fonte: SZPOGANICZ. (21)

A Microscopia de Varredura de Tunelamento, também conhecida como Microscopia de Efeito Túnel, apresenta a necessidade de ter ambos os elementos, a amostra e a agulha, com condutividade. Isto traz como desvantagem a restrição dos materiais de estudo. (22)

Os componentes básicos do microscópio de tunelamento são a ponta de metal, um sistema de cerâmicas piezelétricas e um computador (Figura 2.2). A ponta metálica é polarizada positiva ou negativamente (tensões da ordem de aproximadamente 1 V), em relação a um substrato metálico. Uma pequena corrente de tunelamento (ordem de alguns nanoamperes) começa a circular em distâncias suficientemente pequenas, entre a amostra e a ponta. A imagem é formada analisando-se a variação da corrente na varredura da amostra. Utiliza-se um computador para armazenar os dados dos *scanners* de varredura, e gerar as imagens por meio de *softwares* específicos do fabricante. (23)

Figura 2.2 - Componentes básicos do STM. Fonte: BESENBACHER. (24)

No STM a ponta deve ficar somente a alguns angstroms (10^{-10} m), sendo o objetivo produzir o fenômeno da mecânica quântica chamado de tunelamento. Os elétrons ao redor do núcleo atômico não estão confinados numa camada fixa, mas sim numa distribuição suave ao redor do núcleo, e isso significa que o limite de um átomo não é bem definido. A probabilidade de encontrar o elétron a uma dada distância r do núcleo é dada pela equação (2.1) (21):

$$P(r) = A \exp(-r/r_o) \quad (2.1)$$

Em que:

A = uma constante;

r_o = raio de Bohr.

A probabilidade de distribuição diminui exponencialmente com a distância do núcleo.

O movimento de elétrons de um átomo para outro é permitido pelo tunelamento, que acontece entre o átomo da ponta de prova e o átomo da superfície em análises (ou vice-versa). A Figura 2.3 ilustra esse fenômeno.

Figura 2.3 – Sentido de movimento de elétrons entre a amostra condutora e a ponta metálica. Fonte: EISI. (25)

Considerando-se que a ponta de prova e o material são condutores ou semicondutores, a aplicação de uma diferença de potencial leva ao aparecimento de uma corrente contínua entre estes. A medida da corrente de tunelamento é uma medida da separação interatômica, já que a distribuição dos elétrons no átomo diminui exponencialmente com a distância.

A ponta de prova se movimenta pela superfície a uma altura constante, quando a ponta de prova estiver diretamente sobre a superfície de um átomo, a corrente de tunelamento será maior do que quando a ponta estiver entre dois átomos. Para manter a corrente constante, a ponta de prova afasta-se da superfície se a corrente é mais alta do que a desejada, ou é aproximada, se a corrente for menor. A mudança da posição da ponta é diretamente proporcional à voltagem aplicada, de modo que as mudanças na voltagem produzida por um controlador é diretamente proporcional às mudanças na altura da superfície.

Um computador é utilizado para controlar a posição da ponta. Para cada posição, o computador mede a altura com base na voltagem aplicada para manter constante a corrente de tunelamento. Forma-se, assim, um arranjo bidimensional de números representando as alturas nas diferentes posições da superfície. Este arranjo é frequentemente mostrado através de uma imagem de tonalidade variada: locais mais altos são representados com a cor branca, e os locais mais baixos são pretos, resultando numa figura que é, essencialmente, a fotografia da superfície.

A posição da ponta de prova é controlada com um varredor piezelétrico. Materiais piezelétricos são materiais cerâmicos que se expandem ou se contraem quando uma voltagem é aplicada. A maneira mais comum de utilizar materiais piezelétricos para essa finalidade é com um tubo de material piezelétrico; combinações apropriadas de voltagens aplicadas nos eletrodos do tubo fazem este estender-se ou contrair-se ao longo do seu comprimento e/ou inclinar-se em qualquer direção. A ponta de prova é montada no final, no eixo do tubo. Quando o tubo se expande ou se contrai, a separação superfície-ponta diminui ou aumenta, respectivamente. Um varredor típico piezelétrico requer voltagens da ordem de 100 V e a ponta pode cobrir uma área de um quadrado com 4 μm de lado. Um instrumento STM deve ser isolado de vibrações e a temperatura da sala onde está o instrumento deve ser mantida constante para evitar a colisão em razão de dilatações térmicas.

O STM pode ser utilizado para auxiliar na solução de uma série de problemas em ciências e nas engenharias. O STM deu origem a outros tipos de microscopia, tal como a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*).

2.2 Microscópios de Varredura por Sonda

A Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM) permitiu controlar o *tip* numa superfície condutora. O mesmo princípio do STM foi aplicado para outros microscópios da família de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) desenvolvendo-se em áreas como microscopia de força atômica, microscopia de força magnética, microscopia de força eletrostática, microscopia de campos térmicos, microscopia de campos acústicos, etc. Todas estas técnicas, nas suas respectivas áreas, permitem obter informações referentes às propriedades físicas das superfícies na escala nanométrica. (26)

O princípio básico da Microscopia de Varredura por Sonda ou de Ponta de Prova é medir as forças ou interações entre a ponteira e a superfície da amostra. Diversas técnicas, conhecidas como modos de varredura ou de operação, fornecem diferentes tipos de imagens. As diferenças entre as técnicas referem-se principalmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície (27). A variedade de métodos utilizando este princípio resulta em uma diversidade de microscópios, tal como, a microscopia de força magnética (MFM - *Microscopy Force Magnetic*), de força dinâmica (DFM - *Dynamic Force Microscopy*), de força de fricção (FFM - *Friction Force Microscopy*), de força eletrostática (EFM - *Electrostatic Force Microscopy*), e de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*). Atualmente, existe a tendência de combinar métodos diferentes, formando assim combinações, como: STM/AFM, AFM/MFM, AFM/FFM. Pode-se, dessa forma, proporcionar uma caracterização mais completa na escala atômica, com maiores informações.

O princípio do Microscópio de Força Eletrostática (EFM) é medir forças elétricas, o que permite estudar a distribuição de cargas elétricas sobre a amostra, determinar o sinal das cargas, medir capacitâncias, etc. Quando duas superfícies entram em contato e são

friccionadas, de maneira geral intercambiam cargas elétricas, e ficam carregadas com cargas opostas. A imagem gerada pela técnica EFM (Figura 2.4), é o resultado da interação atrativa entre a carga superficial local e a carga induzida sobre a ponta. (27-28)

Figura 2.4 - Imagens de altura e fase obtida por microscopia de força eletroestática. Fonte: COFFEY. (29)

A medição das forças magnéticas é feita pelo Microscópio de Força Magnética (MFM). Utiliza-se um cantiléver oscilante com uma ponta recoberta por um filme de material magnético permanentemente imantado. Quando a ponteira se aproxima à superfície da amostra, dentro de uma distância de 10 a 500 nm, é possível perceber a interação magnética da ponteira com o campo que emana da amostra. A variação na frequência é proporcional ao gradiente do campo magnético, na direção vertical. Neste caso, a força da interação magnética é a que determina a deflexão do cantiléver, a qual, por sua vez, é monitorada pelo sensor de deflexão do microscópio. A imagem obtida (Figura 2.5) fornece informações da topografia e das propriedades magnéticas da superfície. (27,30)

Figura 2.5 - Imagens de altura e fase obtida por microscopia de força magnética. Fonte: DONAHUE. (31)

2.3 Microscopia de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) é um dos primeiros da família da microscopia de varredura por força (SFM - *Scanning Force Microscopy*) e abrange estudos diversos nas características morfológicas, estruturais e moleculares na escala nanométrica. Binning, Quate e Gerber, em 1986 (22), a partir de modificações no microscópio de tunelamento, produziram imagens de superfícies não condutoras e condutoras na escala atômica, ampliando assim os tipos de amostras possíveis, e diminuindo as limitações de seus antecessores (STM). Assim, foi possível estudar materiais condutores e isolantes, filmes do tipo: orgânicos, frágeis, biomoleculares, cerâmicas e polímeros, entre outros. Isto permitiu um grande numero de aplicações em diversos campos da Ciência dos Materiais, da Física, da Biologia Molecular, e assim por diante. (1,30)

Figura 2.6 – Microscópio de força atômica (AFM). Fonte: NANOSCIENCE INSTRUMENTS. (32)

A Microscopia de Força Atômica permite produzir imagens de superfície para diversos materiais e, diferentemente de suas predecessoras, não precisa de recobrimento condutivo nem requer métodos específicos para a preparação da amostra (ar, líquido, vácuo). Assim, possibilita a quantificação direta da rugosidade, permite a medida da espessura e a análise por fractal de filmes ultrafinos sobre substratos. Esta técnica pode mostrar fases com diferentes viscoelasticidades, medir propriedades mecânicas do material em escala nanométrica, analisar amostras imersas em meio líquido, etc. (30)

2.4 Princípios básicos de funcionamento de AFM

O funcionamento do AFM é basicamente similar ao Microscópio de Varredura por Força (SFM – *Scanning Force Microscopy*) e o seu princípio fundamental está na medição das deflexões da agulha localizada na extremidade do suporte chamado cantiléver, sendo que esta agulha varre a amostra. As deflexões são causadas pelas forças de atração e repulsão, que agem entre a ponta e a amostra.

Como principais partes de Microscópio de Força Atômica (Figura 2.7), citam-se o cantiléver com a ponta, o sistema ótico (laser e fotodetector), o *scanner* piezoelétrico e o computador.

Figura 2.7 - Diagrama Representativo do Sistema AFM (laser, espelho, cantiléver, cerâmica piezoelétrica).
Fonte: SOUZA. (33)

O cantiléver, chamado também haste, é um braço de apoio; em um de seus extremos, está localizado a ponta que varre a superfície da amostra. O cantiléver possui um comprimento de 100 a 200 μm e a ponta, geralmente, apresenta menos de 20 nanômetros de diâmetro. Note-se ambos são os elementos sensores do microscópio. Neste cantiléver, incide a luz de um laser, que se reflete na superfície do cantiléver, em seguida no espelho e, finalmente, alcança o fotodetector (quatro seções). As deflexões do cantiléver são geralmente medidas pela corrente de tunelamento, com detecção por capacitância e detecção óptica.

O fotodetector, também chamado de fotodiodo, mede a deflexão do cantiléver (braço) causada pela rugosidade da amostra, enquanto esta é varrida pela ponta. As forças entre a ponta e a superfície da amostra fazem com que o cantiléver tenha um deslocamento (deflexão). O computador processa os dados do deslocamento da ponta, e gera um mapa topográfico da superfície. (34)

A varredura é feita via um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x , y e z , e com uma precisão de décimo de Angstrom, sendo que este deslocamento é produzido pela variação da tensão aplicada. O deslocamento é controlado por um circuito de retroalimentação, cuja função é manter a força e/ou a altura constante. As forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, tendo um sistema de detecção ultrasensível (34); note-se que a distância entre a amostra e a sonda é mantida em valores constantes mediante um sistema de

controle e retroalimentação, mediante uma variação de tensão aplicada no piezelétrico no eixo z.

2.5 Forças de Interação entre a Ponta e a Superfície

Na deflexão do cantiléver, são envolvidos diversos tipos de forças, sendo a maioria em função da distância entre a agulha e a amostra (34-35) (Figura 2.8). Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída por suas forças atrativas da superfície; esta atração aumenta até uma proximidade limite entre a ponteira e a amostra, em que os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Na agulha perto do plano da superfície, predominam as forças repulsivas e isto se deve às forças coulombianas atuando nesta situação. (23)

Figura 2.8 - Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra, em função da distância. Fonte: HERRMANN. (23)

As forças de Van der Waals estão entre as mais associadas com AFM (36), se apresentam numa separação de uma ou várias dezenas de nanômetros e dominam as forças atrativas devido à interação entre corpos eletricamente neutros e não magnéticos. (37-38) Na Figura 2.9, está representada a curva de força em função da distância (23, 38, 39), esta é outra forma

de analisar a interação das forças nos modos de operação, sendo amostradas a região de contato e a região de não contato. Na região de contato, a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva, e na região de não contato, a força interatômica é atrativa.

Figura 2.9 - Curva de força por distância de separação entre a agulha e a amostra. Fonte: DIGITAL INSTRUMENTS. (35)

A Microscopia de Força Atômica pode ser classificada, principalmente, em três modos de forças, como se observa na Figura 2.10: contato, não contato e contato intermitente. No modo não contato, a separação entre a ponta e a superfície é da ordem de 10-100 nm, e as forças envolvidas são, principalmente, eletrostáticas, magnéticas, capilares e de Van der Waals, sendo também chamadas de região atrativa. No modo contato, a separação é de uma ordem menor ao Angstrom ($1 \text{ \AA}$), e as forças são de repulsão iônica; são também chamadas de região repulsiva e permitem mapear a topografia da superfície em alta resolução. No modo contato intermitente, a haste oscila proximamente à sua frequência de ressonância por um pequeno elemento piezoelétrico montado na ponta do microscópio. Neste caso, a ponta toca suavemente a superfície da amostra e elimina a força de atrito presente no modo contato. Esse método é utilizado para contornar as restrições presentes nos modos de contato e de não contato, em que a superfície da amostra é menos modificada nesta mistura de métodos. O modo de contato intermitente é utilizado em matérias biológicas, polímeros e amostras demasiadamente rugosas, pois estes são maleáveis e deformáveis pela ponta.

Figura 2.10 - Modos de contato de AFM a) contato; b) não contato; e c) contato intermitente. Fonte: Elaborada pela autora.

A seguir, serão descritos brevemente os modos de operação da Microscopia de Força Atômica.

2.5.1 Modo Contato

O modo contato conhecido também como modo repulsivo ou detecção é o modo básico de operação do AFM, pelo qual a imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra, mantendo a menor distância possível, e a força envolvida é a de repulsão. Este modo é mais indicado para amostras rígidas, em que a agulha do cantiléver não danifica a amostra. No modo contato, a pequena força repulsiva entre a agulha e a amostra é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} N. Neste caso, é necessário um sistema com ótima sensibilidade para detectar a deflexão do cantiléver.

2.5.2 Modo Não Contato

No modo não contato conhecido também como método de detecção-ac, o cantiléver oscila próximo da amostra sem tocá-la e as imagens obtidas apresentam menos detalhes do que as alcançadas em modo contato ou contato intermitente. Este modo explora outros níveis de

interação de força, é sensível ao gradiente de força e oferece vantagem significativa quando comparado com o método de detecção-dc para medidas de deflexão do cantiléver para forças de longo alcance. A força geralmente está em torno de 10^{-12} N (40), valor menor do que no modo contato, minimizando o contato físico entre agulha e amostra e, consequentemente, a deformação da amostra. A separação da agulha em relação à amostra é em torno de 10 a 100 nm (23). Somente forças de interação de longo alcance interagem, tal como as forças de Van der Waals, a eletrostática e a força de dipolo magnético. O método de medida é diferente do modo de contato: em vez de medir a deflexão do cantiléver quase estática, o cantiléver é colocado a vibrar próximo da sua frequência de ressonância pelo uso de um elemento piezelétrico (22). Mudanças no valor da frequência de ressonância ocorrerão devido ao resultado da força de interação entre a agulha e a superfície. O uso da propriedade da resposta em frequência do cantiléver faz com que haja uma melhora na relação sinal/ruído.

2.5.3 Modo Contato Intermitente

O modo de contato intermitente, ou conhecido também TM (*tapping mode*) (35), foi desenvolvido para trabalhar com materiais macios, já que, em modo contato, a imagem topográfica sofre graves limitações causadas pelas forças exercidas pela ponta sobre a superfície do material macio, tal como o polímero. Neste modo, o cantiléver oscila verticalmente perto de sua frequência de ressonância, fazendo que a ponta faça contato com a superfície da amostra só brevemente, em cada ciclo de oscilação. A curta intermitência da ponta reduz as forças laterais durante a varredura. A agulha oscila com uma amplitude de vibração do cantiléver entre 20 e 100 nm (23), mas somente bate na amostra por um breve período do tempo total de vibração. Assim, evita danos na amostra e permite detalhes da estrutura. (41)

Esta técnica está tendo bons resultados em amostras consideradas macias, como por exemplo polímeros e materiais biológicos, já que o modo contato intermitente elimina a influência da força lateral, que pode deformar ou até danificar a amostra. Alguns aparelhos permitem explorar a detecção de fase e, em virtude da sensibilidade da técnica, é possível extrair novas

informações, como por exemplo, as diferenças entre módulos de elasticidade das fases presentes.

2.6 Dados Topográficos da AFM

A Microscopia de Força Atômica fornece imagens de fase e altura do material analisado, sendo esta informação armazenada num arquivo binário. Conforme o número de amostras tomadas em cada varredura de linha, o tamanho do arquivo varia de 41kb a 532kb. Geralmente, os tamanhos possíveis das amostras são 128, 256 ou 512.

O arquivo está conformado por duas partes: um cabeçalho e os dados da imagem. O cabeçalho tem vários parâmetros relevantes usados durante a varredura da amostra e os dados da imagem contêm a informação binária das imagens; utilizam-se dois bytes por pixel.

O cabeçalho é fundamental para a interpretação dos dados na escala x , y e z ; os parâmetros, como *data offset* e *data length* revelam o início e o comprimento de cada imagem nos dados do arquivo. Assim, podem ser obtidas as imagens de fase e relevo.

Figura 2.11- Estrutura do arquivo de dados da imagem obtida através Microscopia de Força Atômica. Fonte: DIGITAL INSTRUMENTS. (35)

2.6.1 Cálculo dos valores de altura e fase da imagem

Cada pixel da imagem é formado por 16 bits (2 bytes), tendo valores possíveis na faixa de ± 32.768 (2^{16}). Os dados são escalados ao máximo e ao mínimo desta faixa, para deixar melhor marcadas as variações da superfície, aproveitando assim a resolução vertical.

Serão descritas a seguir as fórmulas relevantes e os parâmetros necessários para calibrar os dados binários da imagem de fase e altura nas suas respectivas unidades de medição.

O tamanho da varredura de um dos lados do quadrado é dado pelo parâmetro *scansize*; por exemplo, para um valor de *scansize* de 2 μm , a imagem terá uma dimensão de 2×2 μm , e a resolução da imagem é dada pelo parâmetro *samples/line*, o qual geralmente, tem o valor de 512 pontos por cada linha de varredura. Serão utilizados dados de uma imagem para exemplificar a calibração, empregando as fórmulas de altura (2.1) e fase (2.2).

Scan size: 1969.54 nm

Samps/line: 512

@Sens. Zscan: V 12.11008 nm/V

@2:Z scale: V [Sens. Phase] (0.002746582 deg/LSB) 102.5739 deg

$$altura = \frac{dado}{2^{16}} \times (Sens.Z\ scan) \times (Z\ scale) \quad (2.1)$$

$$fase = \frac{dado}{2^{16}} \times (Sens.Zscan) \times \left(Zscale\ phase \times \frac{180^\circ}{2^{16}} \right) \quad (2.2)$$

2.7 Aplicações do Microscópio AFM

A família de Microscópios de Varredura por Sonda (SPM) (26) proporcionou um grande impulso na ciência fundamental, na tecnologia e em diversas áreas do conhecimento humano, em especial Física, Biologia, Geologia, Eletroquímica, Ciência dos Materiais e Microeletrônica. (1, 2)

Na área de Eletrônica, no caso dos circuitos eletrônicos, os polímeros são usados como isoladores dielétricos ou como *template* para produzir camadas de óxido poroso (anodização), além de as dimensões e a distância de separação dos elementos condutores estarem na escala dos nanômetros.

Na área de nanotecnologia, há um amplo uso na investigação de meios de armazenamento, materiais dielétricos, mídia de alta resolução, materiais flexíveis eletrônicos e monitores, e dispositivos fotovoltaicos. (2) A nanopadronização, o controle da orientação e a ordem nos blocos de polímeros nos filmes delgados, permitem oportunidades em diversos materiais (adesivos, lubrificação, membranas e revestimento), litografia, microfabricação (memórias, armazenamento magnético, espumas isolantes) e dispositivos tecnológicos (diodos, fotodiodos e transistores).

3 FILMES FINOS POLIMÉRICOS

Este Capítulo descreve conceitos gerais, propriedades e características de filmes finos poliméricos, relevantes para este trabalho. Os polímeros são um dos materiais mais estudados e aplicados na atualidade por isso a importância de desenvolver ferramentas para auxiliar ao estudo desse material.

Existem diversos métodos para a preparação de filmes poliméricos. A continuação apresenta-se uma introdução acerca do material polímero, suas características e aplicações. Adicionalmente, se relatarão os conceitos envolvidos na formação de filmes finos, utilizando a solução do polímero depositada sobre o substrato, e as propriedades envolvidas nas interfaces substrato-polímero.

3.1 Polímeros

O polímero é uma macromolécula natural ou sintética com alto peso molecular, formada pelo encadeamento de moléculas menores chamadas monômeros. O processo de transformação desses monômeros formando o polímero é chamado de polimerização. A repetição de um monômero em 2, 3,... n vezes dá origem ao dímero, trímero,... polímero. A ligação entre os monômeros é feita através de pontos reativos, isto é, átomos ou grupos de átomos do monômero com capacidade de efetuar uma nova ligação química. (42)

Na Figura 3.1, há um exemplo de polimerização do monômero etileno, com o carbono (C) ligado ao hidrogênio (H). Nos polímeros, a ligação intramolecular é covalente (forte) e a ligação intermolecular dá-se por forças de Van der Waals (fraca).

Figura 3.1 - Exemplo do processo de polimerização. Fonte: AKCEL RUD. (42)

3.1.1 Classificação dos Polímeros

Em razão da grande quantidade de tipos de polímeros e derivados de diferentes compostos químicos, os polímeros podem ter diversas classificações. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações, dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc.

Uma primeira classificação dos polímeros pode ser de acordo com a forma como foram criados, sendo então polímeros naturais e sintéticos. Entre os polímeros que existem na natureza, citam-se a proteína, a celulose, o amido, a borracha, etc. E entre os polímeros obtidos em laboratório, há polietileno, isopor, nylon, PVC, etc. (42)

De acordo com seu comportamento e propriedades, os polímeros podem ser termoplásticos, elastômeros ou borrachas, e termoendurecíveis. Muitas vezes, é desejável que o material apresente um comportamento intermediário entre os existentes, para assim combinar as propriedades de seus componentes em um só material.

Outra classificação pode referir-se ao método de obtenção, havendo, assim, polímeros de adição (adição de um único monômero), copolímeros (adição de monômeros diferentes), etc. (42)

Na classificação dos polímeros vinílicos obtidos a partir de monômeros vinílicos (enlaces dobro de carbono-carbono), citam-se: poliestireno (estireno/vinil-benzeno), polipropileno (propileno/propeno), poli-isobuteno (isobuteno/isobutileno), teflon ou politetrafluoretileno (tetrafluoretileno), etc.

Outra classificação dos materiais poliméricos é em função do tipo de aplicações. Nos plásticos de uso geral, um dos polímeros mais consumidos atualmente são os Polietilenos (PE), Polipropilenos (PP), Poliestirenos (PS), Policloreto de vinila (PVC) e os Poliésteres (PET), sendo chamados de mercadoria devido à expressiva produção e à grande aplicação destes materiais (42). Na Figura 3.2, observam-se as diversas rotas de produção de vários polímeros, como por exemplo: o poliestireno, que é obtido mediante o benzeno, o nylon, que é obtido do ciclohexano e assim por diante.

Figura 3.2 - Rotas de produção de vários polímeros. Fonte: AKCELRUD. (42)

3.1.2 Peso Molecular

Aos materiais poliméricos, não pode ser atribuído um peso molecular na definição tradicional (peso da amostra / número de moléculas da amostra): devido à aleatoriedade de terminação das cadeias moleculares, o polímero terá diferentes comprimentos. A seguir, será descrito como é calculado o peso molecular para os polímeros.

Uma cadeia de polímero é formada pela adição de uma grande quantidade de monômeros; durante a polimerização, diversos comprimentos de cadeias são formados, tendo uma distribuição de comprimentos de cadeia. Consequentemente, uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único para o peso molecular do polímero. Por tanto, o peso molecular será calculado baseado numa média dos pesos moleculares da distribuição (Figura 3.3). (42)

Figura 3.3 - Distribuição de Peso Molecular (g/mol) e representação dos pesos moleculares médios (M_n e M_w).
Fonte: AKCELRUD. (42)

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são:

Peso Molecular Médio Numérico (M_n)

$$M_n = \frac{\text{peso total de polímero}}{\text{número total de moléculas de polímero}}$$

3.1

Peso Molecular Médio Ponderal (M_w)

$$M_w = \frac{\sum c_i \times M_i}{\text{peso total}} \quad 3.2$$

Em que:

C_i = peso total das moléculas de comprimento de cadeia i ;

M_i = peso do polímero de comprimento de cadeia i .

O polímero caracteriza-se por ter um peso molecular alto, o que afeta significativamente as propriedades químicas e físicas das moléculas. Assim, quanto maior for o grau de polimerização, mais elevado será o peso molecular do polímero. Polímeros com peso molecular muito elevado são designados altos polímeros, enquanto os de baixo peso molecular são chamados de oligômeros (do grego: poucas partes). O grau de polimerização é o número de unidades repetitivas no comprimento da cadeia polimérica (42). Os polímeros são caracterizados principalmente pelo peso molecular, que é determinado pelas condições operacionais da reação. Diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médios diferentes.

O peso molecular é de relevância para o entendimento das propriedades mecânicas e o comportamento do polímero. É de grande importância a habilidade de se controlar o peso molecular do polímero durante sua produção, devido à grande competição industrial.

3.1.3 Aplicações dos Polímeros

Os polímeros têm uma grande importância e aplicação, e compõem os organismos vivos em forma de proteínas, celulose e os ácidos nucleicos; também compõem os minerais, como por exemplo: o diamante, o quartzo e o feldspato, além de produzir materiais como concreto, vidro, papel, plástico e borrachas.

As aplicações dos polímeros são as mais diversas (Tabela 3.1). Aproximadamente o 18% do organismo humano é constituído por proteínas, que são polímeros naturais. A partir da

primeira metade do século XX, o químico alemão Hermann Staudinger (Prêmio Nobel de Química, em 1953) descobriu o processo de polimerização e a síntese de polímeros deixou de ser apenas um fenômeno natural. Desde então, o estudo dos polímeros naturais e, principalmente, dos polímeros sintéticos desenvolveu-se rapidamente (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Peças de poliestireno usado em embalagens. Fonte: WIKIMEDIA. (43)

Assim, a indústria de polímeros constitui um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. Uma enorme quantidade de bens é produzida a partir de materiais poliméricos, sendo utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias de automóvel, embalagens, revestimentos e vestuário, incorporando-se de forma permanente ao cotidiano das vidas das pessoas. Isso se deve também ao fato de os polímeros sintéticos terem passado a conquistar muitos mercados através da substituição de outros materiais, como papel, madeira e metais. A Tabela 3.1 apresenta diversas aplicações, de acordo com o polímero.

Tabela 3.1 - Polímeros e suas aplicações.

Polímero	Aplicações
ABS	partes automotivas
Kevlar	Roupas anti-chamas
Nylon	Fibras, roupas, carpetes
PHEMA	Rins artificiais
Poliacetato de vinila	Revestimentos
Poli (ácido glicólico)	Uso medicinal na reconstituição de ossos e cartilagens
Poliacrilamida	Lentes de contato
Policarbonato	Lentes oftálmicas
Policloropreno	Adesivos, freios, gaxetas
Polidimetil	Siloxano detetores contra explosivos
Poliéster	Embalagens, filmes, roupas
Poliestireno	Embalagens, utensílios domésticos, isolantes térmicos
Polietileno	Embalagens, filmes, utensílios e peças diversas
Polietileno tereftalato	Embalagens
Polimetil metacrilato	Tintas, balcões, vitrais
Polipropileno	Embalagens, utensílios, peças diversas, tapetes
Polisopreno	Borrachas
Poliuretano	Espumas, roupas isolantes
PVC	Tubos e conexões
SBR	Pneus, calçados, adesivos
Teflon	antiaderente

Fonte: AKCELRUD (42)

3.2 Copolímeros em Bloco

O copolímero é um polímero que é composto de dois ou mais tipos diferentes de monômeros. O bloco mais simples é o dibloco, que tem estrutura molecular do tipo poli(A)-b-poli(A), em que A e B são unidades monoméricas. Industrialmente, os copolímeros tribloco são mais comuns, com estrutura molecular do tipo poli(A)-b-poli(B)-b-poli(A). Há estruturas com múltiplos tipos de polímeros, que são os copolímeros multibloco. Os segmentos de cadeia que formam os blocos resultam misturas heterogêneas (imiscíveis); deste modo, os copolímeros em bloco apresentam microestrutura com separação de fase, em que cada fase é formada pelos componentes dos tipos de monômero da cadeia. Os blocos estão conectados entre si por ligações covalentes, o comprimento das cadeias é limitado e, geralmente, estes têm dimensões nanométricas. (44)

A organização dos tipos de monômeros pode estar distribuída em forma aleatória, alternada, de blocos, e enxertada. Na Figura 3.5, representa-se a estrutura molecular de cada tipo de monômero para esquematizar as distribuições; tais combinações permitem obter polímeros com diferentes propriedades, baseados nestas estruturas. (42,44)

Figura 3.5 - Tipos de distribuição dos diferentes tipos de monômeros no copolímero: a) randômico; b) alternado; c) em blocos; d) enxertados. Fonte: ABREU. (3)

3.2.1 Morfologia do Copolímero em Bloco

A distribuição dos tipos de monômeros em grandes sequências é conhecida como organização em bloco; estes possuem características peculiares, de acordo com o material que constitui cada um deles. Os diferentes blocos são unidos por ligações covalentes, são obtidos por polimerização aniônica viva e, durante sua síntese, pode ser controlada sua estrutura. Assim, é possível obter estruturas dibloco (AB), tribloco (ABA ou ABC), etc.

A polimerização em bloco ou em massa se realiza sem diluente e o polímero que se forma encontra-se dissolvido no próprio monômero. Esta polimerização em massa ou em bloco realiza-se sem diluente, o polímero que se forma encontra-se dissolvido no próprio monômero, neste estado de “bulk”, a maioria dos copolímeros em bloco ocorre uma ordenação com base nos tipos de monômeros, gerando, assim, separações de fase. Na Figura 3.6, é possível observar uma ordem morfológica dos blocos na escala nanométrica e uma desordem na escala

molecular. As ligações entre os blocos delimitam a separação macroscópica dos blocos de polímeros, formando, assim, domínios de dimensões nanométricas.

Figura 3.6 – Estrutura do polímero na escala nanométrica e na escala molecular. Fonte: AMURIN (44)

À medida que o volume do bloco aumenta, os domínios arranjam-se em morfologias diferentes; três morfologias mais comuns podem ser observadas nos copolímeros em blocos: esférica, cilíndrica e lamelar.

Na Figura 3.7, na parte ‘a’, verifica-se a morfologia esférica, a qual esta composta de um determinado monômero B, disperso num arranjo formado por blocos de monômeros A. Ao ocorrer um aumento de volume dos blocos do monômero B, a morfologia muda de esférica para cilíndrica. A morfologia lamelar é formada da aproximação dos blocos de monômeros, formando camadas alternadas de A e B.

Figura 3.7 - Morfologia devido à segregação de fase provocada pelos blocos constituintes de copolímero. Fases chamadas de: a) esférica; b) cilíndrica; c) lamelar. Fonte: AMURIN. (44)

Os copolímeros em bloco sofrem grandes influências na separação de fases, com mudanças de temperatura; ao elevar a temperatura, ocorre uma desordenação dessas fases. Assim, os diferentes blocos passam a se misturar de forma homogênea. É produzida uma fase de

transição de ordem-desordem e, neste processo, ocorre uma tendência de aumentar a entropia (misturar as duas espécies em um sistema isotrópico). Estes fenômenos dependem da composição e da morfologia dos monômeros de cada bloco. A temperatura de ordem-desordem (ODT) e a temperatura de ordem-ordem (OOT) do copolímero em bloco são definidas como a temperatura em que estruturas ordenadas em microdomínios, desaparecem durante o aquecimento.

3.2.2 SEBS

O SEBS (poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno) ou em inglês denominado [Styrene-(Ethene-*co*-But-1-ene)-Styrene] é um copolímero tribloco termoplástico composto dos seguintes componentes na formação de sua cadeia: poliestireno, poli(etileno-co-butenos) e poliestireno. O componente PS (polystyrene) é a parte rígida e o componente PEB [poly (Ethene-*co*-But-1-ene)] é a parte borrachosa. Este tipo de bloco pertence ao grupo de elastômero termoplástico (TPE - *Thermoplastic elastomers*), os quais se caracterizam por um bloco central elastomérico responsável pela flexibilidade do material e, nos seus extremos, blocos termoplásticos responsáveis pela rigidez do material.

Os copolímeros estirênicos são os elastômeros plásticos mais baratos do mercado; são blocos rígidos de poliestireno interconectados com blocos borrachosos, tendo como exemplos ao polibutadieno, poli-isopreno, etileno-propileno, e etileno-butileno. As aplicações destes copolímeros incluem produtos médicos descartáveis, embalagem de alimentos, tubos, mantas, correias e solados, e entre outras. Podem ser utilizados em bloco como blendas poliméricas, funcionando como surfactantes poliméricos, que atuam como agentes não reativos, gerando uma miscibilidade parcial entre os polímeros pela redução da tensão interfacial. (44)

Na Figura 3.8, há uma representação do bloco SEBS, cujos domínios rígidos esféricos (PS) ficam dispersos na matriz elastomérica (PEB), sendo o comprimento aproximado é de um angstrom.

Figura 3.8 - Domínios de poliestireno dispersos na matriz de polibutadieno. Fonte ABREU. (3)

3.3 Formações de Filmes de Polímeros

A obtenção de matérias na forma de filmes finos é um desafio científico e tecnológico, já que os filmes sólidos apresentam uma infinidade de aplicações em diversos dispositivos tecnológicos, como por exemplo, dispositivos eletrocromicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos, etc. (3)

Os procedimentos para a formação de filmes finos são diversos e - a partir do precursor em fase sólida, líquida e gasosa, e também de acordo com a técnica de deposição envolvida e o suporte mecânico utilizado - influirão no transporte de massa. As propriedades superficiais do suporte - chamado também substrato são para a interação com o material depositado. Determinados aspectos na escolha do substrato, como por exemplo: tipo de superfície, composição, estabilidade química, condutividade térmica, estabilidade térmica, porosidade e custo, têm de ser levados em consideração. (3)

3.3.1 Técnicas de deposição

Entre os principais procedimentos de deposição em fase líquida, citam-se as técnicas de deposição mediante imersão e emersão, rotação e automontagem; estas, geralmente, envolvem a dissolução de um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e, finalmente, a evaporação do solvente e/ou tratamento térmico.

O controle da espessura dos filmes está relacionado ao método de deposição empregado. No caso do procedimento de deposição por imersão e emersão, um fator determinante é a velocidade com que o substrato é retirado; no procedimento de deposição por rotação, a espessura é controlada pela velocidade e pelo tempo de rotação do substrato.

A formação de filmes porosos ou densos pode ter origem na etapa de eliminação do solvente, sendo aspectos importantes a taxa de aquecimento e a temperatura de evaporação do solvente.

3.3.1.1 Imersão e emersão

A técnica de deposição por imersão e emersão, conhecida como *dip-coating*, consiste principalmente em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor (geralmente, um solvente) e depois retirá-la. Geralmente, a amostra é retirada da solução a uma velocidade controlada e constante, e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, à medida que ocorre a evaporação do solvente, deixando o material a depositar na superfície da amostra.

Figura 3.9 - Técnica *dip-coating*. a) imersão; b) emersão; c) deposição e drenagem; d) evaporação. Fonte: OLIVEIRA. (45)

3.3.1.2 Técnica de deposição por rotação

A técnica de deposição por rotação, conhecida também como *spin-coating*, envolve a aplicação de um líquido no substrato, iniciando-se a rotação deste; esse processo leva o líquido a sofrer uma aceleração centrífuga de modo que este se espalhe por todo o substrato (Figura 3.10). Esta técnica é amplamente utilizada na microeletrônica e na produção de células solares poliméricas; apresenta, contudo, a desvantagem do enorme desperdício de material.

Figura 3.10 - Técnica de *Spin Coating*. Fonte: ABREU (3)

3.3.1.3 Técnica de deposição por automontagem

A técnica de automontagem, conhecida também como *self-assembly*, permite obter estruturas organizadas, com controle de espessura e de propriedades em escala molecular. Uma das primeiras tentativas na produção de filmes finos foi a de Langmuir-Blodgett (LB); nesta investigação, utilizou ácido graxo na subfase, para fazer a transferência de monocamadas para um substrato hidrofílico, para o ordenamento das monocamadas. (46)

Métodos alternativos à técnica LB foram desenvolvidos, como uma técnica de automontagem baseada na interação eletrostática entre moléculas com grupos iônicos, como por exemplo: compostos anfifílicos e polieletrólitos. Na Figura 3.11, é ilustrado este método para a fabricação de monocamadas, em que a repetição deste processo leva à formação de filmes finos com multicamadas. Uma das limitações desta técnica de automontagem é o menor grau de organização das cadeias poliméricas, além da dificuldade para obter monocamadas mais grossas. (46)

Figura 3.11 - Ilustração do método de automontagem via adsorção eletrostática. 1) deposição de policação, 2) lavagem e secagem do substrato contendo já uma camada de policação, 3) deposição do poliânion e 4) lavagem e secagem do substrato contendo as camadas alternadas de policação e poliânion. Fonte: PATERNO. (46)

3.3.2 Processo de Desmolhamento

A solução de polímero é depositada sobre o substrato ou mica; para em seguida de um molhamento (*wetting*) e um desmolhamento (*dewetting*), o filme com a solução do polímero

se solidifica. Neste procedimento, ocorrem etapas como a evaporação, além do ponto trifásico, que é a interação do substrato com o bloco de copolímero e o ar.

Figura 3.12 - Interface entre substrato, polímero e ar. Fonte: HASEGAWA. (10)

Os processos de molhamento e desmolhamento do substrato de polímero influem no comportamento das interações e na estabilidade do filme delgado líquido. Muitos estudos usam a microscopia AFM, em modo de operação não contato, para evitar danificar a superfície macia. (4-6)

O processo de desmolhamento pode ser dividido em três etapas: a etapa inicial gera buracos pelo processo de ruptura; na etapa intermediária, o raio dos buracos aumenta pela coalescência e influi nos padrões do desmolhamento; na etapa final, as fitas lineares começam a formar gotinhas pela instabilidade de Rayleigh-Plateau(6). Ocorrem fenômenos como o molhamento (*wetting*) simétrico e assimétrico, o que gera superfícies topográficas de ilhas e buracos com um ordenamento induzido.

A interface ou superfície do polímero está fortemente influenciada pelo comportamento da fase e pela morfologia e cinética de diversos componentes. Entender a influência dos contornos das superfícies, as interações interfaciais e tudo aquilo que pode ser medido é de grande interesse.

A nanopadronização dos filmes de blocos de copolímeros está relacionada com a auto-organização das estruturas, e o controle da orientação dos microdomínios orientados em forma paralela ou perpendicular à superfície. Uma forma efetiva de manipular a orientação e a ordem dos microdomínios nos filmes delgados é usar diversas condições na evaporação do solvente. A taxa de evaporação do solvente e a concentração copolímero/solvente (47) são

fatores importantes no controle da cinética das nanoestruturas, bem como da orientação e da ordem. Por exemplo: fases constituídas de esferas ou cilindros formadas por blocos de copolímeros de poliestireno-butileno. Estudos mais recentes (48) mostram que os microdomínios cilíndricos estão orientados perpendicularmente à superfície do filme e podem ser obtidos mediante a técnica de *spin-coating* nos blocos de poliestireno com solvente de tolueno.

4 VISÃO GERAL DO PROBLEMA ABORDADO

Sistemas copolímeros podem se auto-organizar em seus comportamentos de fase no estado de *bulk*, solução e filmes finos. Neste trabalho, utilizaram-se filmes finos copolímeros SEBS para entender a separação de fases, a miscibilidade, a adesão e os fenômenos de interface-ar nos polímeros. É de relevância estudar as estruturas e morfologias dos blocos copolímeros no nível nanométrico, devido a suas diversas aplicações em áreas como a nanoeletrônica e nanotecnologia. (7)

No filme fino copolímero, foram observadas diversas morfologias organizadas nas microfases. Estas estruturas copolímeras depositadas nos filmes finos foram obtidas mediante dois procedimentos diferentes de preparação de amostras SEBS, sendo obtidas suas respectivas imagens de superfície em resolução nanométrica, mediante Microscopia de Força Atômica (AFM). A formação destas estruturas é proveniente da segregação dos componentes SEBS, os quais têm sido já estudados e reportados através de Microscopia de Força Atômica (AFM). (8-19)

O tribloco copolímero SEBS [poliestireno – poli (etileno-butileno) – poliestireno] apresenta características advindas do componente poliestireno (PS), a parte rígida, e do componente poli(etileno-butileno) (PEB), a parte borrachosa. Os componentes PS espontaneamente se unem uns com outros para formar estruturas estáveis.

Têm sido estudados e reportados polímeros SEBS com diferentes raios de peso do componente poliestireno e diferentes pesos moleculares médios (M_w) (9), cuja morfologia característica exhibe ladeiras e vales. Com o aumento do componente poliestireno, a diferença de altura incrementa tais formações; isto pode ser explicado pelo incremento das forças repulsivas entre o poliestireno e o poli(etileno-co-butileno). Os resultados indicaram que a formação das colinas corresponde ao poliestireno e a formação dos vales, ao poli(etileno-co-butileno). Observe-se que a rigidez nas colinas é muito maior do que a dos vales (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Representação de um perfil de seção da parte da colina e do vale de uma amostra SEBS. Fonte: MOTOMATSU. (9)

Na literatura de amostras SEBS pela microscopia de força atômica reporta-se uma periodicidade na distância entre os componentes de poliestireno (PS) e poli(etileno-co-butileno) (PEB) numa faixa de 20-30 nm. Na Figura 4.2, há um desenho esquemático do comportamento dos componentes poliestireno e poli(etileno-co-butileno) do bloco SEBS. (9)

Figura 4.2 - Desenho esquemático da superfície das estruturas nos filmes SEBS. Os componentes de poliestireno estão representados em blocos retangulares e os componentes de poli (etileno-co-butileno) estão representados como cordas. Fonte: MOTOMATSU. (9)

É de interesse compreender o comportamento dos componentes de bloco SEBS mediante as estruturas obtidas nos filmes finos copoliméricos. Neste trabalho, se pretende caracterizar e analisar as estruturas, mediante um sistema proposto, o qual permita quantificar e analisar as imagens de fase e altura obtidas por Microscopia de Força Atômica.

4.1 Estruturas em forma de Gotículas estratificadas

Este tipo de estrutura foi obtido de um procedimento de deposição num substrato de mica, utilizando uma solução de material SEBS diluído em tolueno, sendo que o substrato foi deixado até a evaporação total do solvente (libre evaporação). Assim, foi formado um filme fino copolimérico, no qual foram observadas diversas estruturas ao longo do substrato da mica. Umas dessas estruturas foram chamadas de gotículas, as quais são de interesse por sua continuidade e morfologia observadas (Figura 4.3).

Figura 4.3 –Região de Gotículas num arranjo de listras, obtidas por Microscopia Ótica. Fonte: ASSUMPÇÃO. (18)

Estas gotículas apresentam anéis concêntricos na imagem de fase e, na projeção da imagem de altura, têm semelhança com uma calota esférica (18). Esta estrutura se caracteriza por sua organização em multicamadas e organização na vertical (Figura 4.4); acredita-se, por isto, que os anéis apresentam uma composição em forma de terraços.

Conjeturando-se um corte na imagem de fase, presume-se pelo percebido na projeção da altura, que os anéis concêntricos formam degraus, tendo uma disposição em forma de terraços para cada anel concêntrico da gotícula. Na Figura 4.4, se faz um corte na imagem de fase e, na parte direita, se representa a suposição de os anéis estarem organizados em forma de terraços.

Figura 4.4 - Estrutura de gotícula. Esquerda a imagem de fase com um corte e da direita o esquema de terraços.
Fonte: Elaborada pela autora.

Analisar a morfologia destas gotículas e a conjectura da formação de terraços por sua organização na vertical é de interesse para descrever e caracterizar o comportamento dos componentes de bloco copolímero SEBS.

Considere-se que os terraços observados na imagem de fase são difíceis de caracterizar por suas particularidades de baixo contraste nas linhas de definição. Estas separações de fase são dadas principalmente pela segregação de fase entre os componentes de copolímero SEBS e pelo procedimento de preparação de filme. É assim que se pretende propor um sistema para facilitar a seleção e a análise destas regiões.

Na Figura 4.5, pode-se observar a análise nas áreas de interesse ou terraços mediante o *software* comercial do fabricante do microscópio AFM. É de interesse ter uma maior amostragem de dados nestas regiões para conferir informações que definam mais precisamente estas observações e poder, assim, caracterizar as estruturas e as separações de fase.

Figura 4.5 – Imagem de fase e altura com a estrutura em forma de calota esférica. Fonte: ASSUMPCÃO (18).

4.2 Estruturas em forma de Listras e Pontos

Esta forma de estruturas foi obtida por um procedimento de deposição, baseado na técnica de imersão e emersão, utilizando um substrato de mica e uma solução de material SEBS diluído em tolueno. No filme fino copolimérico formado, foi observada disposições regulares em forma de listras paralelas e uma grade hexagonal em forma de pontos, na escala nanométrica. Dada a importância destas estruturas, há o interesse por conhecê-las em razão de sua regularidade na morfologia e na organização espacial. São observadas também estruturas em forma de listra com pescoços aprofundados. (17, 19)

Na Figura 4.6, pode-se observar uma amostra de listras e outra de pontos. Acredita-se que as listras são uma fase na qual o solvente teve uma evaporação rápida, e as estruturas em forma de pontos são as listras descontinuadas por ter ocorrido um processo de evaporação mais lento. (17, 19)

Descrever e caracterizar o processo de formação e distribuição espacial destas estruturas é de interesse para entender a organização e o comportamento dos componentes de bloco copolímeros SEBS.

Figura 4.6 - Amostra em forma de listras e em forma de pontos. Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode-se observar na Figura 4.7, o componente poliestireno das amostras SEBS está organizado em domínios cilíndricos, em formas de minhocas (17, 19). É de interesse estudar o comportamento destas estruturas e verificar, com base em dados já descritos na literatura, as características da morfologia de blocos SEBS.

Figura 4.7 - Amostras SEBS amplificadas de a) listras (500x500 nm) e b) gotinhas (700x700 nm) respectivamente. Fonte: CARVALHO. (17)

Existem estruturas em forma de listra com pescoços bem marcados, como pode-se observar na Figura 4.8; desta observação, pode-se presumir que a listra é uma etapa anterior à formação de pontos. A instabilidade da estrutura em forma de listra culmina na estrutura de pontos. É de interesse tentar caracterizar estas formações.

Figura 4.8 - Estrutura de listra com formas de pescoço. Fonte: CARVALHO. (17)

5 SISTEMA DE ANÁLISES DE IMAGENS DE FORÇA ATÔMICA

Neste Capítulo é apresentada uma revisão das ferramentas computacionais existentes para a análise de imagens de força atômica e, também é apresentado detalhes do sistema proposto neste Mestrado.

5.1 Sistemas de Imagens de Força Atômica

Um sistema de análise de imagens de força atômica se caracteriza principalmente pela técnica empregada para a aquisição da imagem, a qual utiliza o instrumento de microscopia de força atômica e determina as propriedades da imagem. A Microscopia de Força Atômica permite a aquisição de imagens topográficas de materiais; assim, a imagem de força atômica é tridimensional e com resolução atômica, extraindo diversas informações, como por exemplo: propriedades físicas, rugosidade e variação de altura. Sistemas de Análise de Imagem de Força Atômica trabalham com estas imagens topográficas para seu processamento e interpretação de informação.

A seguir, serão descritos brevemente conceitos relevantes, referentes à aquisição da imagem AFM, ao pré-processamento a considerar para resolver assuntos, como a histerese da imagem, e finalmente referente ao processamento de imagem em geral, assim como os *softwares* especializados em imagens obtidas de microscopia de varredura por sonda.

5.1.1 Aquisição da Imagem de Força Atômica

A aquisição da imagem de força atômica caracteriza-se por utilizar o instrumento de microscopia de força atômica. Durante a aquisição de imagens, a sonda se aproxima da amostra para fazer contato em alguma modalidade do instrumento (modo contato, modo não

contato ou modo intermitente). O modo de contato utilizado entre a sonda e a amostra define a proximidade entre estas e o tipo de forças envolvidas.

A sonda inicia uma varredura sobre a amostra, se iniciando uma oscilação que é detectada pelos fotodiodos. Em cada ponto de varredura sobre a amostra, é coletada a amplitude e a fase do sinal, sendo que estes variam conforme a força de interação entre a sonda e a amostra, ou seja, conforme as características da superfície. (49)

As variações na diferença de fase entre os sinais são geradas por regiões da superfície da amostra com diferentes propriedades (dureza, tenacidade, aderência, etc.) (49). Conforme ilustrado na Figura 5.1, a amostra tem duas fases e a imagem de fase representa propriedades mecânicas da superfície. O contraste na imagem é devido a interações hidrofóbicas ou/ hidrofílicas, forças de Van der Waals, diferenças de fricção ou eventos específicos de recozimento.

Figura 5.1 - Aquisição de dados na amostra. Esquerda: contraste de fase. Direita: imagem de fase. Fonte: SANTOS. (49)

5.1.2 Pré-processamento e Processamento da Imagem de Força Atômica

Em seguida à aquisição da imagem por Microscopia de Força Atômica, gera-se a imagem topográfica da superfície da amostra. As imagens topográficas geradas pela técnica de AFM vêm acompanhadas de distorções do processo de aquisição de imagens, provocadas tanto pela interação entre a ponta e a amostra como pela não linearidade do *scanner*. (35, 36) Geralmente, os métodos para resolver estas distorções são oferecidos pelos fabricantes do microscópio. No pré-processamento da imagem de força atômica, tem de se considerar os

diversos problemas adquiridos no momento da aquisição da imagem de força atômica. Segue a descrição dos métodos usados para a resolução ou o melhoramento da imagem, e os *softwares* existentes para esta etapa.

Diversos erros na aquisição de imagem por microscopia de varredura podem acontecer. Um problema no equipamento, no momento de fazer a varredura, produz alterações abruptas na altura da superfície, o qual produz uma imagem que mostrará abruptas descontinuidades nas cores (Figura 5.2).

Figura 5.2 – Alterações abruptas na altura da superfície, na aquisição da imagem. Fonte: BARRETT (50)

Problemas referentes de não linearidade no piezo elétrico do AFM, no momento da aquisição, introduzem uma curvatura no plano e causam uma ordem maior e a não linearidade do varrido. Isto causa imprecisão na imagem de altura (Figura 5.3). Métodos de ajuste polinomial de linha por linha, algoritmos de aplanamento de superfície, ou métodos de Fourier ajudam a resolver este problema. (35) A Figura 5.3 ilustra a solução de aplanamento da superfície para o problema do piezo, desenvolvido pelo fabricante de instrumentos AFM Park System.

Figura 5.3 - Ajuste da Superfície da imagem de altura. Fonte: PARK SYSTEM. (51)

No pré-processamento da imagem de altura é recomendável aplicar uma técnica para o alinhamento nos eixos x e y , por exemplo, a técnica conhecida como aplanamento do plano ou '*flat plane*', a qual calcula o melhor ajuste polinomial e resolve algumas propriedades indesejáveis do piezo de material, como por exemplo: a não linearidade e a histerese. (35, 36)

Depois de considerados os possíveis problemas na aquisição da imagem e aplicar um pré-processamento, procedem-se à análise da imagem mediante diversas técnicas de parametrização e medidas quantitativas, por exemplo: Segmentação da imagem (extração de objetos de interesse); parametrização (área, perímetro, forma, descrição estrutural, topologia, etc.); reconhecimento de padrões (classificação dos objetos); análise quantitativa, etc. Na análise de imagem de força atômica, destacam-se funcionalidades, como: rugosidade, análise de perfil '*Profile Section*', e contagem de partículas por limiarização. Para valor de limiar, é utilizada a máxima entropia ou um ajuste manual do usuário.

5.1.3 Software no Mercado Atual

Nesta seção, se realizará uma revisão bibliográfica referente aos *softwares* de análise de imagem de força atômica no mercado, atualmente. Existem diversos *softwares* e bibliotecas orientados para o processamento de imagens de força atômica, seja do tipo comercial, proprietário ou livre. Entre estes, destaca-se o *software* da companhia de fabricante de microscópio AFM.

5.1.3.1 Comerciais

Entre os *softwares* comerciais, destaca-se do fabricante do instrumento AFM, já que geralmente apresenta soluções para o pré-processamento e o processamento de imagens. Estes produtos apresentam licença de *software* com limitações para o usuário. Geralmente, o código fonte não está disponível para o usuário, o qual não tem permissão para modificar e

redistribuir. A seguir, se mencionarão alguns dos *softwares* de fabricantes do mercado atual de instrumentos de AFM.

A Park Scientific Instruments, Estados Unidos. A fundação desta companhia reside nos laboratórios da Universidade de Stanford, em que o Dr. Sang-II Park trabalhou e fundou o grupo de tecnologias de AFM (1985); criou-se então a empresa comercial ‘Park System’ (1989), desenvolvendo produtos para o instrumento AFM assim como *softwares* respectivos para uso deste instrumento. O grupo e a companhia contam com diversos produtos AFM e áreas de pesquisa nesta tecnologia (<http://www.parkafm.com/>).

Outras companhias relevantes no mercado de instrumentos AFM são a Bruker, com o *software* NanoScope Analysis, além da companhia Veeco, da companhia Agilent Technologies, com o *software* Agilent Pico View e da companhia Image Metrology, com o *software* SPIP (Scanning Probe Image Processor) .

5.1.3.2 Não Comerciais

Entre os *softwares* não comerciais, destacasse o Gwyddion, com seu aplicativo para análise e visualização das imagens, disponível para diversas plataformas (GNU/Linux, Microsoft Windows, Mac, FreeBSD). Também há o WSxM *software* da companhia Nanotec eletrônica (Espanha), fundada pelo professor Arturo Baro da Universidade Autónoma de Madrid (UAM) como resultado de sua colaboração com Gerber e H. Rohrer (http://www.nanotec.es/about_us/index.php).

Destaca-se ao Nih Image – ou mais conhecido como ‘ImageJ’ –, um *software* de domínio público disponível por mais de 25 anos na área da análise e do processamento de imagem (52). Foi desenvolvido como um aplicativo da Apple Macintosh e autorizado por Wayne Rasband do Instituto Nacional de Saúde (NIH), USA. Inicialmente, foi desenvolvido para a análise de imagem, mas seu caráter de código de domínio público fez expandir e fortalecer as técnicas desenvolvidas deste *software*. Existem diversos módulos especializados e um deles é dedicado à leitura do formato de microscopia de varredura. (53)

Entre outros *softwares*, cita-se o ‘Image SXM’, *software* especializado na análise de imagens de microscopia de varredura, baseado no *software* de ‘NIH Image’ para a plataforma Macintosh (<http://www.liv.ac.uk/~sdb/ImageSXM/>). Também há o ‘Gnome X Scanning Microscopy’, criado no Instituto da Universidade de Hannover, Alemanha, no Departamento de Física de Sólidos. (54)

5.2 Formato de dados de AFM

Em seguida à aquisição da imagem pela técnica de Microscopia de Força Atômica, gera-se um arquivo com as informações de fase e altura da superfície da amostra. Esta informação é processada e analisada para ser tratada como as características de uma imagem.

Uma das dificuldades do formato de arquivo AFM são os diversos formatos existentes, de acordo com cada fabricante do instrumento (50). O problema está relacionado com os parâmetros da calibração dos dados utilizados no *software* comercial do fabricante do instrumento.

A técnica de microscopia de força atômica produz imagens digitais, as quais apresentam características, tais como: o formato do arquivo é específico do fabricante do microscópio; o arquivo contém parâmetros relacionados à aquisição do modo e do funcionamento do sistema AFM, parâmetros relevantes para a calibração dos eixos x, y e z ; a resolução da imagem; a escala de cinza, etc.

Se o usuário quer realizar um processamento da imagem, tem de considerar a informação especializada para a imagem de força atômica, como por exemplo, a calibração e a informação de fase e altura.

Para realizar uma análise quantitativa da imagem, têm de se considerar as características do formato da imagem de força atômica, já que a calibração espacial da imagem é relevante para

a descrição da topografia das amostras de materiais. Para o processamento da imagem por algum *software*, é necessário customizar a leitura do formato de arquivo.

A aquisição de dados topográficos obtidos pela técnica de AFM é armazenada no formato binário e, geralmente, o arquivo está organizado em duas partes: a parte de cabeçalho, com parâmetros relevantes, e os dados da varredura da amostra obtidos por microscopia de força atômica.

5.3 Sistema Proposto

Os *softwares* são desenhados para funcionalidades de um âmbito genérico, para que sejam utilizáveis para as situações mais comuns. No entanto, existem situações particulares, nas quais se requererão funcionalidades novas ou a combinação destas soluções genéricas, para resolver o problema particular observado nas imagens de força atômica.

Diversos *softwares* têm sido desenvolvidos com funcionalidades complexas, especializados para os instrumentos de AFM e distribuídos comercialmente, tornando dispendioso o uso destes. Assim, alguns grupos de pesquisa viram a necessidade de desenvolver seus próprios *softwares*, para que suas necessidades fossem atendidas.

A ferramenta foi desenvolvida para auxiliar o grupo de polímeros, com o estudo de umas amostras de copolímeros SEBS, as quais apresentam uma serie de características descritas no Capítulo 4. A Figura 5.4 ilustra as partes principais do sistema proposto para a análise de imagens AFM. Em seguida da aquisição da imagem por microscopia de força atômica, recomenda-se um pré-processamento da imagem de força atômica utilizando o software de fabricante. A seguir utiliza-se o sistema proposto, composto basicamente por o módulo arquivo, o módulo de visualização/projeção, o módulo da análise radial, o módulo da análise de estrutura subdividida, o módulo de distribuição espacial e o módulo de exportação.

O sistema proposto se inicia no módulo arquivo, em seguida o módulo de visualização e projeção permite visualizar a imagem, os demais módulos de análise permitem analisar a

imagem com um procedimento específico de cada módulo a ser descrito nas seguintes seções. Os módulos de análise utilizam o módulo de exportação que permitem gerar e exportar os resultados de cada módulo em gráficos ou arquivos de exportação (csv). O módulo de seleção auxilia aos módulos de análise para selecionar alguma região de interesse na imagem.

Figura 5.4 - Sistema Proposto. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.1 Módulo de Arquivo

No módulo Arquivo apresenta como funcionalidade reconhecer o formato da imagem de força atômica. Este módulo reconhece os principais parâmetros do cabeçalho do arquivo de força atômica, para a calibração e visualização da imagem da fase e da altura, como por exemplo: resolução da imagem, quantidade de bytes por pixel, tamanho da linha de varredura, etc. Em seguida do reconhecimento dos parâmetros necessários para a visualização da imagem de altura e fase, este módulo se comunica com o módulo para visualização/projeção.

Na Figura 5.5, se observa a interface da ferramenta ‘Sistema de Análise de Imagem AFM’, com a apresentação do módulo Arquivo, o qual permite abrir um arquivo obtido por

Microscopia de Força Atômica. O sistema mediante o menu arquivo permite ao usuário selecionar o arquivo AFM.

Figura 5.5 - Interface principal. Menu do módulo arquivo. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.2 Módulo de Visualização/Projeção

No módulo de Visualização/Projeção apresenta as funcionalidades para reconhecer o arquivo adquirido na etapa de aquisição, para gerar as imagens de fase e relevo, respectivamente calibradas, e podendo ser também projetadas. A Figura 5.6 ilustra a visualização de um arquivo AFM mediante o sistema proposto.

Figura 5.6 - Visualização da imagem de fase e altura. Fonte: Elaborada pela autora.

A funcionalidade, para a visualização da projeção da superfície utiliza a implementação do algoritmo de Z-Buffer. (55) Na Figura 5.7 visualiza-se a projeção da imagem de fase e altura respectiva do arquivo AFM.

Figura 5.7 - Projeção da imagem de fase e altura do arquivo AFM. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.3 Módulo de Seleção

No módulo de seleção permite selecionar regiões de interesse na imagem de fase e/ou altura, utilizando retas simples ou polígonos. A ferramenta tem critérios de vizinhança para melhorar o traçado da região baseado em critérios de dados de altura.

A seleção de regiões de interesse é mediante os ícones de linha e polígono (Figura 5.8), podendo-se selecionar na imagem de fase e/ou altura. A seleção permite extrair sua morfometria.

Figura 5.8 - Seleção de regiões linha e polígonos. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.4 Módulo da Análise Radial

No módulo da análise radial permite analisar regiões concêntricas em relação a um centro de referência; a partir deste centro, gera certo número de raios indicados pelo usuário, os quais interceptam cada região concêntrica. Em seguida são gerados dados de amostragem em cada região concêntrica – para extrair medidas de distância horizontal, distância vertical (dados reais da imagem topográfica AFM), distância inclinada, área e volume e com suas respectivas diferenças entre as áreas concêntricas, já que é de interesse do usuário caracterizar a região parcialmente.

Na marcação das regiões concêntricas, foi utilizado o Módulo de Seleção para fazer traçados de polígonos. Finalizada a marcação das regiões de interesse, em seguida o usuário escolhe a quantidade de dados de amostragem (raios gerados interceptando os polígonos), para proceder à análise destes dados.

A ferramenta apresenta três opções para o modo de analisar os dados, isto quer dizer, o modo de processar cada ponto de amostragem, gerado da interseção do raio com o traçado do polígono. A primeira opção considera uma suavização do traçado geométrico (Radial Smooth) para a escolha do ponto (esquerda da Figura 5.9). A segunda opção considera um critério baseado na informação topográfica da região, podendo-se escolher entre a máxima, a

mínima e a média altura da região de amostragem (direita da Figura 5.9). A terceira opção é a manual, escolhe-se o ponto de traçado manual por defeito do usuário.

Figura 5.9 - Critérios para escolha do ponto de interseção entre raio gerado e polígono. Esquerda: suavização da geometria; Direita: por critério da altura. Fonte: Elaborada pela autora.

Para a escolha do centro referencial, foi utilizado o critério de ser o ponto com máxima altura na região de interesse (ápice da estrutura). Este ápice será o centro de uma circunferência e, desse ápice, será gerado um conjunto de raios para obter dados de amostragem nas regiões de interesse. Assim, se poderão então extrair medidas descritivas das regiões. Na Figura 5.10, observa-se o marco referencial radial aplicado para a análise da amostra com estruturas em forma de anéis.

Figura 5.10 - Marco referencial radial. Fonte: Elaborada pela autora.

Existem métodos para o reconhecimento automático de estruturas, dependendo da definição da forma destas estruturas; no entanto, para regiões não bem definidas, precisa-se de uma marcação manual. Tal é o caso com as imagens das amostras de gotículas, para as quais se utiliza uma marcação poligonal manual, devido à irregularidade e atenuação para identificar

os anéis na imagem da fase (Figura 5.11). Somente no anel da borda se aplicou o algoritmo de detecção de bordes (56).

Figura 5.11 – Seleção de polígonos nos anéis da fase e a seleção respectiva na imagem de altura. Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5.12 apresenta os modos descritos do módulo da análise radial; em seguida de terminada a seleção das regiões de interesse, pode-se proceder à análise de um conjunto de polígonos concêntricos, selecionados em uma etapa anterior, utilizando o módulo de seleção. Considerou-se o ápice como centro de referencia, no caso da análise das imagens de gotículas com anéis concêntricos.

Figura 5.12 - Menu da Análise Radial. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.5 Módulo da Análise da Estrutura Subdividida

No módulo da Análise da Estrutura subdividida, procede-se a analisar uma estrutura subdividindo as partes dela. A continuação se descreverá o método utilizado para subdividir o polígono.

Considerando-se um polígono P convexo, é possível encontrar uma linha L na direção na qual se quer que seja fragmentado o polígono P . Existe uma linha de referencia E dentro do polígono, tal que L é perpendicular a E . Por exemplo, na Figura 5.13, há a linha L , que intercepta o polígono nos pontos p_i e p_j . É assim que o polígono foi subdividido em outros dois polígonos chamados de A e B . O polígono pode ser subdividido num conjunto finito de trapezoides. (57)

Figura 5.13 – Polígono convexo subdividido pela linha perpendicular ao ponto do esqueleto que intercepta o polígono. Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.14 apresenta o menu correspondente ao módulo de análise da estrutura subdividida. Para encontrar o esqueleto da estrutura (E), se utilizaram algoritmos de Esqueletização, baseando-se no adelgaçamento (*Skeletonize*) (58) e na propagação do rótulo (*Multiscale Skeleton*). (59)

As regiões de interesse são processadas com base em seu eixo principal, obtido pela técnica multiescala do esqueleto, para em seguida ser fragmentado e ser analisada cada parte, já que é

de interesse fazer uma análise quantitativa das propriedades geométricas destas. O número de fragmentos é indicado pelo usuário e é limitado à resolução da imagem. Note-se que cada região é um fragmento da listra, obtida ao dividir o esqueleto.

A funcionalidade de subdividir uma região para sua análise por partes fragmentadas é realizada pela opção ‘Polígono subdividido’ (Figura 5.14). O número de partes para fragmentar o polígono tem que considerar um número limite, de acordo com o tamanho e a resolução da região analisada.

Figura 5.14 – Funcionalidade do polígono subdividido. Fonte: Elaborada pela autora.

5.3.6 Módulo da Análise de Distribuição Espacial

No módulo da análise de Distribuição espacial permite obter o espaçamento entre as estruturas mediante métodos, como o diagrama de Voronoi e Delaunay. A continuação se descreverá estes métodos.

O diagrama de Voronoi corresponde à partição em N regiões (R_i) do plano R^2 , associadas a N pontos (P_i) isolados, respectivamente. Os pontos são equidistantes a dois ou mais pontos (P_i) e são estes que definem os limites de separação.

A Figura 5.15 apresenta um exemplo da transformada da distância, em que: (a) Um conjunto de pontos isolados; (b) A transformada da distância respectiva; (c) Diagrama Voronoi. Cada região é representada por uma cor distinta, na escala de cinza. (59)

Figura 5.15 - Transformada da distância. Fonte: COSTA. (59)

O diagrama de Voronoi provê uma visão lógica da influência das regiões concernente à distância (em geral, é usada a Distância Euclidiana, sendo possível usar outras). Existe uma variedade de algoritmos para calcular a tesselação de Voronoi. A técnica de propagação de rótulos, chamada também SKIZ (60), é utilizada com uma simples modificação no que precede o algoritmo da dilatação exata. Nesta nova abordagem, cada ponto da fronteira do objeto na imagem (N = pontos em total), é rotulado com valores inteiros subsequentes ($L = 1, 2, 3, \dots N$), e estes rótulos são propagadas no espaço adjacente.

A Figura 5.16 ilustra a aplicação do método para calcular o diagrama de Voronoi no sistema proposto.

Figura 5.16 – Análise da distribuição espacial. Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Plataforma Computacional

Este *software* foi desenvolvido em ambiente Java sob o paradigma de orientação a objetos. Possui uma interface amigável e semelhante a outros *softwares* dedicados a processamento de imagens. As técnicas desenvolvidas e aplicadas foram testadas extensivamente e os resultados comprovam sua eficiência; este serão apresentados no Capítulo de Experimentos. Utilizaram-se bibliotecas de leituras de AFM e ImageJ.

6 EXPERIMENTOS

Neste capítulo, será feita a análise de quantificação de estruturas topográficas observadas nas imagens topográficas dos filmes finos copoliméricos obtidos por Microscopia de Força Atômica no modo intermitente. Os filmes finos copoliméricos foram obtidos por dois procedimentos distintos de preparação da amostra, os quais geraram estruturas diversas ao longo do substrato.

Na seção 6.1, é apresentado o experimento com a preparação da amostra do material SEBS diluído em tolueno com a técnica de deposição de imersão e livre evaporação, que forma estruturas em forma de gotículas. E na seção 6.2, é apresentado o segundo experimento analisado, também de amostras de material SEBS diluído em tolueno com a técnica de deposição de imersão e emersão, para, em seguida, um desmolhamento, o qual forma estruturas em forma de listras e pontos.

6.1 Estruturas SEBS em forma de Gotículas com Anéis Circulares

A estrutura em formato de gotícula recebe uma atenção especial pelas propriedades apresentadas e pela natureza característica, pelo qual é o objeto de estudo neste trabalho. Esta gotícula se caracteriza por sua morfologia de anéis circulares, observada na imagem de fase. Foi obtida através de uma técnica de deposição utilizando um substrato de mica e a solução do material SEBS diluído em tolueno. O substrato foi deixado até a evaporação total do solvente (libre evaporação). Este tipo de procedimento gera diversas estruturas na escala nanométrica e micrométrica, entre as quais se encontra a estrutura em forma de gotículas. Na continuidade desta seção, se descreverá o procedimento de preparação da amostra e, a seguir serão apresentados resultados sobre um estudo viabilizado para sua caracterização.

6.1.1 Preparação da amostra

As superfícies analisadas foram geradas a partir de um material copolímero utilizando o procedimento de deposição por imersão numa solução de tolueno, para em seguida ser deixado para sua livre evaporação, deixando assim o material a depositar na superfície da amostra.

O material utilizado foi o copolímero SEBS obtido da firma Kraton (número de catálogo G1560); a proporção de peso dos componentes SEBS foi de 15(S):70(EB):15(S), com $M_w=112,00\text{gmol}^{-1}$ e $M_w/M_n=1,15$. O substrato de mica de 40 mm foi colocado numa proveta e deixado ali para sua livre evaporação (Figura 6.1). O substrato de mica forma um ângulo de 15° na vertical e a proveta contém a solução de copolímero SEBS com o tolueno 0,01%.

O menisco formado vai descendo enquanto a evaporação ocorre, até formar uma deposição de blocos SEBS sobre o substrato de mica. Em cada etapa do processo de livre evaporação, a concentração da solução SEBS/tolueno aumenta e modifica as condições de deposição. A deposição de SEBS/tolueno inicia-se com uma concentração de tolueno 0,01% no topo da posição do substrato da mica e, no final do processo de livre evaporação, há quase somente SEBS puro no substrato de mica. Este procedimento foi realizado em condições ambientais e a temperatura do local do experimento foi aproximadamente de 19°C .

Figura 6.1 - Deposição por imersão e livre evaporação. Fonte: ASSUMPÇÃO (18).

Depois de finalizada a preparação da amostra foi observado diversas morfologias de estruturas ao longo do comprimento da mica, identificando-se oito regiões de morfologias diferentes na escala micrométrica utilizando um microscópio óptico. Uma dessas regiões foi de interesse devido à presença de gotículas regulares no meio de um arranjo de tiras (Figura 6.2).

Figura 6.2 - Região de tiras e gotículas obtidas por Microscopia Óptica. Fonte: ASSUMPÇÃO. (18)

Empregando-se o microscópio AFM nesta região, foram obtidas as imagens da topografia destas gotículas, no modo contato intermitente, usando o instrumento Digital Instruments (Veeco) e o *software* do fabricante Nanoscope IIIa. Foi utilizada uma ponta de silício de constante de mola 70 N/m, uma frequência de oscilação de 330 Hz e uma velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m/s}$, para gerar as imagens de fase e altura (Figura 6.3).

Figura 6.3 - Imagens de Fase e Altura da amostra com gotículas obtidas por Microscopia de Força Atômica.
Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.2 Quantização das estruturas

A partir da informação topográfica das gotículas obtidas por Microscopia de Força Atômica, procedeu-se à análise das imagens de fase e relevo. Observa-se, na imagem de fase, que a gotícula apresenta dois tipos de formas regulares: anéis concêntricos e lamelas aglomeradas no centro da gotícula. É de interesse quantificar ambos os tipos de formas para descrever e compreender a organização da gotícula. Foram analisadas 11 imagens com suas respectivas imagens de fase e relevo; a seguir, se apresentará o procedimento de quantização e os resultados.

6.1.2.1 Estrutura em forma de Anéis

Nesta seção, se caracteriza a estrutura em forma de anéis, utilizando suas respectivas imagens de fase e altura. Aferir-se-á o processo de quantização para uma imagem, para então ser apresentado o resumo das 11 imagens.

A gotícula se caracteriza pela presença de anéis concêntricos na imagem de fase. Pode-se observar na Figura 6.4 a presença de quatro anéis concêntricos. Estas observações de contraste na imagem de fase referem-se à organização dos componentes de bloco SEBS, ou seja, o poliestireno (PS) e o poli(etileno-co-butileno) (PEB) se auto-organizando em várias camadas, como já se tem sido reportado na literatura. (8-19)

Figura 6.4 – Estrutura de gotícula com anéis concêntricos. Imagem de fase (2,06x2,06μm). Fonte: Elaborada pela autora.

Na imagem de altura, é observada a gotícula em alto contraste, já que valores de baixo brilho correspondem a uma baixa altura, e valores em alto brilho correspondem a uma altura maior. Na projeção da imagem de altura, pode ser observado que a gotícula tem a forma de uma calota esférica, constituindo-se uma organização vertical.

Figura 6.5 - Estrutura de gotícula. Esquerda: a imagem de altura (2,06 x 2,06μm); Direita: a projeção respectiva (2,06x2,06 μm x 150 nm). Fonte: Elaborada pela autora.

Anéis concêntricos são observados na imagem de fase e, na projeção da imagem de altura, é notada a forma de uma calota esférica. Conjetura-se que estes anéis concêntricos formam degraus, tendo uma disposição em forma de terraço para cada anel concêntrico da gotícula. É de importância conferir a morfometria destes anéis. Em continuidade, se aferirá uma imagem para explicar o processo de quantização realizado e em seguida se apresentará o resumo de 11 imagens analisadas aplicando o mesmo processo de quantificação.

6.1.2.1.1 Aferindo os Anéis Concêntricos da Gotícula

Nesta seção, será acompanhado o processo de quantização dos anéis concêntricos para uma só imagem, tendo sido utilizados 360 pontos de amostragem em cada anel da gotícula. Como bem se sabe, é de interesse as separações de fase em forma de anéis concêntricos e a relação com sua imagem de altura, para verificar a conjectura de que a gotícula apresenta uma formação de terraços. O sistema desenvolvido quantificou estas áreas de interesse para entender, descrever e conferir a organização destes anéis.

Para caracterizar estes anéis concêntricos, se utilizou um marco radial baseado no ápice da estrutura como centro de uma circunferência (Figura 6.6). Deste ápice, foram gerados 360 raios para produzir dados de amostragem em cada anel concêntrico. Em seguida, fez-se uma análise quantitativa utilizando este marco radial, que permite extrair medidas de cada anel, como distância vertical, distância horizontal, distância inclinada, área e volume, que permitam comprovar as observações da fase e da altura, assim como as conjecturas da formação dos terraços na estrutura de gotícula.

Na Figura 6.6, se pode verificar o marco radial proposto, sendo que o centro é o ápice da estrutura. Na parte esquerda, os três anéis concêntricos da imagem de fase encontram-se já marcados. E, na parte direita, observa-se a projeção da imagem de altura e a gotícula toma forma de uma calota esférica; note-se a marcação dos anéis da fase nesta calota esférica.

Figura 6.6 – Estrutura de gotícula. Esquerda: imagem de fase ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$) com o marco radial considerado para a análise da estrutura; Direita: projeção da imagem de altura ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m} \times 110 \text{ nm}$) com a seleção respectiva dos anéis concêntricos. Fonte: Elaborada pela autora.

A seguir, se apresenta a quantificação da gotícula mediante as medições de distância vertical e horizontal, área e volume. Estas medidas são de relevância para descrever a disposição física destes anéis concêntricos e a organização dos componentes de bloco copolímero SEBS, tendo já sido reportados certos comportamentos. (8-19)

Na Figura 6.7, é apresentado o gráfico da distância vertical (altura) dos pontos de amostragem gerados pelos raios do marco radial na interseção com os anéis concêntricos na imagem de fase. A distância vertical é uma medição relevante na caracterização da topologia da estrutura. Foi percebido que os anéis concêntricos exibem uma organização vertical apreciado na projeção de sua imagem de altura, na qual nota-se a forma de uma calota esférica. O anel mais externo (cor verde) – ou chamado de anel borda – apresenta uma distância vertical próxima de 8 nm, sendo que este anel é próximo ao substrato de mica. O seguinte anel (cor azul) – ou chamado também de anel intermediário – exibe um valor próximo de 84 nm; com relação ao anel borda, apresenta um grande aumento na altura. E, por último, o anel próximo ao ápice (cor vermelho), chamado de anel topo, que tem um valor próximo a 103 nm.

O anel externo é a borda da gotícula e encontra-se próximo ao substrato de mica; acredita-se que essa gotícula ainda esteja fortemente influenciada pela interação com o substrato. A altura neste anel borda de 8 nm quer dizer que a primeira formação dos componentes de bloco SEBS é pequena, conforme os resultados na literatura do comportamento de organização do bloco SEBS no filmes finos copoliméricos. (8-16) O anel seguinte ao anel borda eleva-se notoriamente em relação à altura e o próximo anel eleva-se numa forma mais proporcional.

Figura 6.7 - Distância Vertical (nm) dos anéis concêntricos. Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 6.8 apresenta o gráfico da média da altura e a média da diferença de altura nos anéis concêntricos dos dados apresentados na Figura 6.7, considerando-se que a diferença se dá em relação ao anel antecessor (altura menor). A altura média dos anéis na ordem descendente é $102,89 \pm 2,72$; $83,98 \pm 6,33$; e $8,39 \pm 3,80$ nm. A diferença de altura entre os anéis é de relevância, para caracterizar a organização vertical e constatar a formação dos terraços. Os valores desta diferença de altura na ordem descendente é $13,48 \pm 2,71$; $18,91 \pm 4,36$; $75,59 \pm 6,60$ e $8,39 \pm 3,80$ nm. A primeira diferença de altura é do ápice com o anel topo (cor vermelha). A seguinte diferença é do anel topo com respeito ao anel antecessor (cor azul) ou chamado de anel intermediário. E a última diferença é do anel terraço intermediário com o anel borda da estrutura.

As diferenças de altura permitem constatar as observações de organização vertical dos anéis concêntricos e, em relação aos anéis posteriores ao anel borda, nota-se uma proporção na altura. Na literatura, é reportado que os componentes de poliestireno e poli(etileno-co-butileno) apresentam uma periodicidade na faixa de 20 a 30 nm na morfologia destes componentes de bloco SEBS. Verifica-se que a diferença de altura do anel intermediário está próxima a esta faixa, que o anel topo reporta a um tamanho menor do que esta faixa e que o anel borda apresenta uma diferença mais inferior a esta faixa.

Figura 6.8 - Média da Distância Vertical (nm) e a Média da Diferença da Distância Vertical (nm) dos anéis.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.9, é apresentado o gráfico da distância horizontal dos pontos de amostragem dos anéis na imagem de fase. Considerando-se que é medido o comprimento desde o ápice até a borda, a distância média do anel borda (cor verde) tem um valor aproximado de $0,6 \mu\text{m}$, flutuando muito, como se pode verificar no gráfico. O anel seguinte (cor azul) apresenta um valor próximo a $0,3 \mu\text{m}$ e, por último, o anel topo (cor vermelha) apresenta um valor próximo de $0,2 \mu\text{m}$.

Pelo gráfico, pode-se perceber que o anel borda (verde) apresenta distâncias horizontais flutuantes em relação ao centro de referência da estrutura, enquanto que, nos valores do anel intermediário (azul) e do anel topo (vermelho), se nota uma proporcionalidade nos pontos de amostragem.

Figura 6.9 - Distância horizontal (μm) dos anéis. Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 6.10 apresenta a média da distância horizontal e a diferença de distância entre os anéis concêntricos. A média da distância horizontal dos anéis na ordem descendente ao ápice é $0,20 \pm 0,03$, $0,31 \pm 0,03$ e $0,55 \pm 0,05$ μm. A diferença da distância horizontal entre os anéis é importante para caracterizar a organização horizontal entre os anéis. Os valores da diferença da distância horizontal na ordem descendente ao ápice é $0,20 \pm 0,03$, $0,12 \pm 0,02$ e $0,23 \pm 0,04$ μm. Considerando-se que a primeira diferença de distância horizontal é do ápice com o anel topo (cor vermelha), a seguinte diferença é do anel topo com o anel antecessor (cor azul) ou anel intermediário. E a última diferença é a do anel intermediário com o anel borda da estrutura.

Figura 6.10 - Média da Distância Horizontal (μm) e a Média da Diferença da Distância Horizontal (μm) dos anéis. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.11, é apresentada a distância inclinada dos pontos de amostragem dos anéis na imagem de fase, utilizando, para esta medida, a informação da altura no ponto de amostragem. Considerando-se que é medido o comprimento desde o ápice até a borda, a distância inclinada do ápice ao anel topo (cor verde) tem um valor aproximado de 114 nm, variando muito, como se pode observar no gráfico. O anel seguinte (cor azul) apresenta um valor próximo a 38 nm. E, por último, o anel topo (cor vermelha), que apresenta um valor de 19 nm.

A distância inclinada entre o anel topo (vermelho) e o anel intermediário (azul) apresenta uma proporcionalidade em seus valores. Similarmente, foi observada relação entre as quantidades na distância vertical (Figura 6.7) e na distância horizontal (Figura 6.9) dos anéis topo e intermediário.

Figura 6.11 - Distância inclinada (nm) dos anéis. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.12, é apresentado o gráfico da média da distância inclinada e a diferença desta medida entre os anéis concêntricos dos dados da Figura 6.11. A média da distância inclinada dos anéis na ordem descendente ao ápice é: $18,94 \pm 4,10$; $38,44 \pm 6,43$ e $114,27 \pm 2,68$ nm. A diferença da distância inclinada entre os anéis na ordem descendente ao ápice é $18,94 \pm 4,10$, $19,50 \pm 4,15$ e $75,83 \pm 6,77$ nm. Considerando-se que a primeira diferença é do ápice ao anel topo (cor vermelha), a diferença seguinte é do anel topo com o anel intermediário (cor azul) e a ultima diferença é do anel intermediário com o anel borda da estrutura da gotícula.

A distância inclinada destes resultados apresenta uma organização na vertical dos anéis concêntricos observados na fase. A distância entre os anéis próximos ao ápice mantém uma diferença dentro da faixa de 18-20 nm.

Figura 6.12 - Média da Distância Inclinada (nm) e a Média da Diferença da Distância Inclinada (nm) dos anéis.
Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.13, apresenta-se o gráfico da área e do volume dos anéis da estrutura de gotícula (Figura 6.6). A área total da estrutura é de $0,95 \mu\text{m}^2$, representando 23,63% da área total ($4,0 \mu\text{m}^2$). As áreas de cada anel em sentido à borda são de $0,12 \mu\text{m}^2$ (3,0%), $0,31 \mu\text{m}^2$ (7,8%) e $0,95 \mu\text{m}^2$ (23,63%). As diferenças de áreas entre os anéis são de 0,12, 0,19 e $0,63 \mu\text{m}^2$. O volume da estrutura em forma de calota esférica é aproximadamente de $0,6 \mu\text{m}^3$ e o volume de cada anel em sentido à borda apresenta os valores de 0,01; 0,03 e $0,06 \mu\text{m}^3$. As diferenças de volume entre os anéis, também em sentido à borda, são 0,01, 0,02 e $0,03 \mu\text{m}^3$.

Figura 6.13 - Área (μm^2) e Volume (μm^3) dos anéis respectivos. Fonte: Elaborada pela autora.

A estrutura em forma de gotícula com anéis concêntricos (Figura 6.6) foi quantificada por 360 pontos de amostragem para cada anel, e descrita com medidas geométricas, como as seguintes: distância vertical, distância horizontal, distância inclinada, área e volume. Na Tabela 6.1, se apresenta o resumo das medidas para esta estrutura analisada. Estas medidas permitem constatar a organização dos anéis na fase e verificar sua altura para a conjectura da formação de terraços.

O anel borda é o mais próximo ao substrato de mica e apresenta os maiores valores flutuantes nas medidas, com diferentes proporcionalidades em relação aos dados dos outros anéis da amostra. Acredita-se que esta região ainda esteja fortemente influenciada pela interação com o substrato.

A altura do anel borda apresenta a espessura mais baixa ($8,39 \pm 3,80$) em relação aos demais; acredita-se que o poliestireno (PS) se adere ao substrato da mica (18) e, em seguida, as outras camadas dos componentes SEBS acomodam-se com o comportamento já reportado na literatura. (8-16)

Têm sido reportadas na literatura morfologias dos componentes de bloco SEBS com formas de colinas e vales, e com periodicidade na diferença de altura na faixa de 20 – 30 nm (9). O poliestireno conforma as colinas e a diferença de altura entre a colina e o vale aumenta de acordo com o aumento do conteúdo de componente de poliestireno. Isto pode ser explicado pelo incremento das forças repulsivas entre o poliestireno e o poli(etileno-co-butileno). No caso da imagem analisada (Figura 6.6), os valores da distância vertical foram $13,48 \pm 2,71$; $18,91 \pm 4,36$ e $75,59 \pm 6,60$ na ordem descendente ao ápice da estrutura. As diferenças de altura permitem constatar as observações de organização vertical dos anéis concêntricos. Verificou-se que a diferença de altura do anel intermediário está próxima à faixa reportada na literatura. O anel topo reporta um tamanho menor a esta faixa e o anel borda apresenta uma diferença de altura inferior a esta faixa.

A distância inclinada apresenta uma organização na vertical dos anéis concêntricos observados na fase. A distância entre os anéis próximos ao ápice mantém uma diferença dentro da faixa de 18-20 nm.

Tabela 6.1- Medidas geométricas dos anéis.

Medidas	Anel Topo	Anel Intermediário	Anel Borda
Dist. Vertical (nm)	102,89±2,72	83,98±6,33	8,39±3,80
Dist. Vertical Δ (nm)	13,48±2,71	18,91±4,36	75,59±6,60
Dist. Horizontal (μm)	0,20±0,03	0,31±0,03	0,55±0,05
Dist. Horizontal Δ (μm)	0,20±0,03	0,12±0,02	0,23±0,04
Dist. Inclínada (nm)	18,94±4,10	38,44±6,43	114,27±2,67
Dist. Inclínada Δ (nm)	18,94±4,10	19,50±4,15	75,83±6,77
Área (μm^2)	0,12	0,31	0,95
Volume (μm^3)	0,01	0,03	0,06

Fonte: Elaborada pela autora.

Com as medidas descritas anteriormente para a gotícula da Figura 6.6, se consegue desenhar um modelo para representar sua organização vertical e horizontal, comprovando-se a formação de terraços para cada um dos anéis concêntricos observados na imagem de fase (Figura 6.14). A gotícula na sua projeção de altura tem forma de uma calota esférica e assim que se forma a conjectura de os anéis terem forma de terraços na projeção de sua altura respectiva. Com a análise realizada, se verifica a conjectura inicial para esta gotícula.

Figura 6.14 - Desenho dos terraços da Gotícula. a) Imagem de fase da gotícula; b) Modelo de terraços obtido pelas medidas deste trabalho. Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.2.1.2 Resumo da Aferição dos Anéis Concêntricos das Gotículas

Foram analisadas e quantificadas 11 imagens com estruturas de gotículas (Apêndice A), realizando-se a mesma quantificação dos anéis concêntricos descrita na seção anterior. Foram utilizados 100 pontos de amostragem nos anéis concêntricos das gotículas, sendo observados

cerca de cinco anéis nas imagens de fase. A escala destas imagens varia numa faixa de 1,66-3,71 μm e uma resolução de 512×512 pixels. A seguir, se apresenta o resumo dos resultados obtidos da morfometria dos anéis.

Na Figura 6.15 se apresentam os gráficos da distância vertical e a distância vertical relativa tendo como referencia o ápice – dos anéis concêntricos das 11 gotículas analisadas. O anel topo apresenta uma distância vertical próxima de 79-97% de seu ápice, sendo que as médias desta medida nos anéis topos das imagens analisadas encontram-se na faixa de 101–192 nm. Os anéis intermediários apresentam uma distância vertical próxima de 42-79% do ápice e as médias desta medida encontram-se na faixa de 51-157 nm. O anel borda tem uma distância vertical na faixa de 30-72% do ápice e as médias respectivas estão na faixa de 7-19 nm.

Observa-se que o anel borda, próximo ao substrato de mica, é o que apresenta maiores flutuações em relação aos outros anéis. Os anéis intermediários mantêm uma razão aproximada de 1,2 vezes entre si e a razão do anel borda com o seguinte é aproximadamente de 6-10 vezes sua distância vertical.

Figura 6.15 - Distância Vertical (nm) e Distância Vertical Relativa (%), em relação ao ápice. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.16, se apresenta o gráfico da diferença da distância vertical entre os anéis. A diferença de altura do anel topo, em relação ao ápice encontra-se numa faixa de 13-41 nm. Os anéis intermediários apresentam uma diferença de altura na faixa de 18-34 nm. O anel borda apresenta uma diferença de altura entre 74 e 85 nm.

Observa-se a regularidade na diferença de altura nos anéis intermediários na faixa de 27-30 nm, para aquelas imagens de fase com mais de três terraços. Na literatura, têm sido reportadas organizações dos componentes SEBS na faixa de 20-30 nm. (8-19)

Figura 6.16 - Diferença da Distância Vertical (nm). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.17, se apresentam os gráficos da distância horizontal e a distância horizontal relativa, tendo como referência a máxima distância. Para calcular a distância horizontal entre os anéis, se utiliza o marco radial descrito no Capítulo 5. A distância horizontal máxima foi medida do centro de referência (ápice) até a borda da gotícula, utilizando o marco radial; assim, estas médias são de 0,5-1,1 μm (100%). As médias do ponto ápice até os anéis intermediários são de 0,3-0,8 μm , aproximadamente de 50-82% da distância máxima. As

médias do ponto ápice ao anel topo são de 0,2-0,4 μm , aproximadamente entre 34 e 46% da distância máxima.

Figura 6.17 - Distância Horizontal (μm) e Distância Horizontal Relativa (%), com referência ao comprimento do ápice à borda. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.18, se apresenta o gráfico da diferença da distância horizontal entre os anéis. A diferença da distância horizontal do ápice ao anel topo apresenta uma faixa de 0,2–0,4 μm . Os anéis intermediários apresentam uma diferença de 0,1-0,2 μm e a diferença da distância horizontal do anel borda apresenta valores de 0,2-0,3 μm . Considerando-se que a distância horizontal máxima (ápice até borda) esta na faixa de 0,5-1,1 μm , a diferença da distância horizontal dos anéis intermediários apresentam um comprimento mais regular e de menor flutuação do que as diferenças dos anéis topo e borda.

Figura 6.18 - Diferença da Distância Horizontal (μm). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.19, se apresentam os gráficos da distância inclinada e a distância inclinada relativa, tendo como referência a máxima distância. A distância inclinada máxima foi medida do ápice à borda da gotícula utilizando o marco radial e estas médias estão na faixa de 113-215 nm (100%). As médias da distância inclinada em relação ao ápice até os anéis intermediários são 38-135 nm, aproximadamente de 33-62% da distância máxima. As médias do ápice ao anel topo apresentam o valor de 19-45 nm, aproximadamente entre 17 e 25% da distância máxima.

Figura 6.19 - Distância Inclinada (nm) e Distância Inclinada Relativa (%), respeito à distância máxima. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.20 se apresenta o gráfico da diferença da distância inclinada entre os anéis. A diferença da distância inclinada do ápice ao anel topo apresenta uma faixa de 19-45 nm. Os anéis intermediários apresentam uma diferença de 18-34 nm e a diferença da distância inclinada do anel borda apresenta valores de 75-86 nm. Observa-se a proporcionalidade destas faixas como a da diferença da distância vertical.

Figura 6.20 - Diferença da Distância Inclinação (nm). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.21, se apresentam os gráficos da área e a área relativa, tendo como referência a área da estrutura. A área das gotículas está na faixa de $0,8\text{-}3,7\ \mu\text{m}^2$ (100%). A área – considerando-se até os anéis intermediários – está na faixa de $0,3\text{-}2,0\ \mu\text{m}^2$, aproximadamente de 25-66% da área total, e a área até o anel topo está na faixa de $0,1\text{-}0,5\ \mu\text{m}^2$, aproximadamente de 12-21% da área total.

Figura 6.21 - Área (μm^2) e Área Relativa (%). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.22, se apresenta o gráfico da diferença de áreas entre os anéis. A diferença da área de ápice com o anel topo é considerada a mesma área para este caso, na faixa de 0,1-0,5 μm^2 . A diferença da área dos anéis intermediários apresenta os valores de 0,2-0,6 μm^2 . E a diferença da área do anel borda apresenta valores de 0,5-1,7 μm^2 .

Figura 6.22 - Diferença de Áreas (μm^2). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.23, se apresentam os gráficos de volume e o volume relativo, tendo como referência o volume total da gotícula. Os volumes das estruturas estão na faixa de $0,05$ - $0,41 \mu\text{m}^3$. O volume dos anéis intermediários está na faixa de $0,03$ - $0,32 \mu\text{m}^3$, aproximadamente de 43-73% do volume total. O volume do anel topo apresenta o valor de $0,01$ - $0,09 \mu\text{m}^3$ aproximadamente de 21-36% do volume total. Pelo gráfico, podem-se observar proporções entre os resultados do volume.

Figura 6.23 - Volume (μm^3) e Volume Relativo (%). Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.24, apresenta-se o gráfico da diferença de volume entre os anéis. Considera-se a diferença do volume do anel topo em relação ao ápice o mesmo volume do anel topo na faixa de 0,01-0,09 μm^3 . A diferença do volume nos anéis intermediários apresenta os valores de 0,01-0,05 μm^3 e a diferença do volume do anel borda apresenta valores de 0,03-0,09 μm^3 .

Figura 6.24 - Diferença do Volume (μm^3). Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 6.2 apresenta o resumo das medidas geométricas inerentes aos anéis concêntricos de 11 gotículas analisadas mediante 100 pontos de amostragem em cada respectivo anel.

O anel da borda tem valores flutuantes e de diferentes proporcionalidades nas medições quando comparado aos demais anéis; acredita-se que os componentes de bloco SEBS ainda estejam fortemente influenciados por sua proximidade com o substrato de mica. O poliestireno (PS) se adere ao substrato de mica (18) e em seguida as outras camadas (anéis) dos componentes SEBS acomodam-se conforme o comportamento já reportado na literatura. (8-16)

Têm sido reportadas na literatura morfologias dos componentes de bloco SEBS com formas de colinas e vales, e com periodicidade na diferença de altura na faixa de 20 – 30 nm (39). O poliestireno conforma as colinas e a diferença de altura entre a colina e o vale aumenta de acordo com o aumento do conteúdo de componente de poliestireno. Isto pode ser explicado pelo incremento das forças repulsivas entre o poliestireno e o poli(etileno-co-butileno). No

caso das imagens analisadas (Apêndice A), comprova-se um ordenamento nos anéis intermediários e anéis topos. As diferenças de altura permitem constatar as observações de organização vertical dos anéis concêntricos. Verificou-se que a diferença de altura do anel intermediário está próxima à faixa reportada na literatura. O anel topo e o anel borda reportam tamanhos flutuantes.

Tabela 6.2 - Medidas geométricas dos anéis.

Medidas	Anel Topo	Anel Intermediário	Anel Borda
Dist. Vertical (nm)	101-192	51-157	7-19
Dist. Vertical Δ (nm)	13-41	18-34	74-85
Dist. Vertical Rel. (%)	79-97	42-79	6-9
Dist. Horizontal (μm)	0,18-0,38	0,29-0,79	0,5-1,1
Dist. Horizontal Δ (μm)	0,18-0,38	0,10-0,18	0,20-0,28
Dist. Horizontal Rel. (%)	34-46	50-82	100
Dist. Inclínada (nm)	19-45	38-135	113-215
Dist. Inclínada Δ (nm)	19-45	18-34	75-86
Dist. Inclínada Rel. (%)	17-25	33-62	100
Área (μm^2)	0,1-0,5	0,3-0,2	0,8-3,7
Área Δ (μm^2)	0,1-0,5	0,15-0,58	0,54-1,7
Área Rel. (%)	12-21	25-66	100
Volume (μm^3)	0,01-0,09	0,03-0,32	0,05-0,41
Volume Δ (μm^3)	0,01-0,09	0,01-0,05	0,03-0,09
Volume Rel. (%)	21-36	43-79	100

Fonte: Elaborada pela autora.

Com as medidas descritas anteriormente para as gotículas do Apêndice A, se consegue desenhar um modelo para representar sua organização vertical e horizontal, comprovando-se a formação de terraços para cada um dos anéis concêntricos observados na imagem de fase. A Figura 6.25 apresenta um modelo genérico dos terraços com as medidas das imagens analisadas. Destaca-se a organização vertical e horizontal dos anéis intermediários (cor azul) por ter proporcionalidade e ordem entre eles.

Conclui-se que os anéis concêntricos apresentam uma organização nos sentidos horizontal e vertical, verificando a conjectura da formação de terraços.

Figura 6.25 - Modelo de terraços obtido pelas medidas deste trabalho. Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.2.2 Estrutura em forma de Lamelas

Nesta seção, se caracterizará a estrutura em forma de lamelas. Esta formação é exibida regularmente no centro dos anéis concêntricos na imagem de fase.

Na Figura 6.26, pode-se observar à esquerda a projeção da imagem de altura com forma de calota esférica. A região com corte no ápice da calota esférica representaria a localização destas lamelas observadas no centro dos anéis concêntricos na imagem de fase. Estas formações encontram-se no ápice da calota. As formas de lamelas nos blocos SEBS têm sido já reportadas na literatura (8-19), motivo que despertou o interesse em descrever esta região de lamelas.

Figura 6.26 - Estrutura de gotícula. Esquerda: a imagem da projeção de altura ($2,06 \times 2,06 \mu\text{m} \times 150 \text{nm}$); Direita: a ampliação da imagem da fase ($700 \times 700 \text{nm}$). Fonte: Elaborada pela autora.

6.1.2.2.1 Resumo da Aferição das Lamelas das Gotículas

Foi analisada a região do ápice em 11 imagens (Apêndice B), calculando-se as distâncias horizontais entre as linhas de contraste que definem as lamelas (Figura 6.10).

Figura 6.27 – Lamelas formadas no centro das estruturas de terraços. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.28, é apresentada o gráfico da distância horizontal. A média da distância horizontal é $27.93 \pm 1.5 \text{ nm}$. A faixa de 20-30 nm reportada no tamanho de blocos SEBS é mantida; o mesmo caso acontece com os valores da diferença de altura nos terraços intermediários.

Figura 6.28 - Distância Horizontal (nm) da região das lamelas. Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.29, há a imagem da fase com marcação na região das lamelas, para analisar a distância vertical. Podem-se observar pequenos desníveis na distância vertical, aproximadamente na faixa de 1-2 nm. Acredita-se que esta diferença seja devida aos componentes do bloco SEBS.

Figura 6.29 – Imagem de fase com marcação da região de lamelas. Gráfico da Distância Vertical (nm). Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 6.3 apresenta o resumo das medidas realizadas nas lamelas localizadas no ápice das gotículas, descritas anteriormente.

Tabela 6.3 - Medidas lamelas	
Dist. Horizontal (nm)	$27,93 \pm 1,5$
Dist. Vertical (nm)	$90,11 \pm 2,9$
Dist. Vertical Δ (nm)	$0,43 \pm 0,29$

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.30, podem-se resumir as conclusões da análise das estruturas de gotícula: os anéis concêntricos e as lamelas. Pode-se concluir pelos resultados obtidos que as lamelas e os anéis intermediários apresentam a organização, já reportada, em relação aos componentes de bloco copolímero SEBS (8-19), os quais se encontram dentro da faixa de 20-30 nm.

Figura 6.30 - Lamelas da calota esférica. Fonte: Elaborada pela autora.

Na amostra com estruturas em forma de gotículas com anéis concêntricos, o sistema proposto considera um marco radial para poder descrever, organizar e comparar os dados de amostragem. Dos resultados obtidos, podem-se inferir as seguintes conclusões com respeito a este tipo de estrutura:

- O anel borda, próximo ao substrato da mica, presume-se que está formado pelo poliestireno, componente rígido do SEBS, o qual se adere à mica em maior concentração. Possui uma baixa altura e características diferentes de geometria em relação às outras formações. Presume-se também que há instabilidade ainda dos componentes SEBS, referente à sua proximidade da mica.
- Os anéis seguintes mantêm uma relação de proporcionalidade entre si. Pode-se afirmar que os componentes SEBS têm um comportamento estável de organização.

- Nos anéis intermediários, a distância vertical entre as camadas encontra-se na faixa de 20-30 nm, um dado já reportado na literatura. (8-19)
- As distâncias horizontais entre as lamelas obtidas na fase da imagem encontram-se na faixa de 20-30 nm, o que permite constatar a organização dos componentes SEBS em forma de cilindros. Encontra-se reportada já na literatura esta organização (8-19), em que o diâmetro dos cilindros está nesta faixa.

6.2 Estruturas SEBS em forma de Listras e Pontos

O segundo tipo de estruturas a ser analisada é chamado de Listras e Pontos, pela morfologia observada. Este tipo de estruturas foi obtido por uma técnica de deposição, utilizando um substrato de mica e a solução do material SEBS diluído em tolueno. O substrato foi imerso e emerso, para em seguida passar por um processo de desmolhamento. Este tipo de procedimento gera diversas disposições regulares submicrométricas na superfície do substrato na escala nanométrica e micrométrica, entre as quais se encontra a estrutura de pontos e listras. É de interesse por sua regularidade na forma e sua distribuição espacial. A seguir será descrito o procedimento de preparação da amostra para este tipo de estrutura e os resultados obtidos sobre o estudo viabilizado para sua caracterização.

6.2.1 Preparação da amostra

As superfícies analisadas foram geradas a partir de um material copolímero, utilizando o procedimento de deposição por imersão e emersão (*dip-coating*) em uma solução de tolueno, para em seguida ser deixado para um processo de desmolhamento, deixando assim o material depositado sobre o substrato de mica.

O material utilizado foi o copolímero SEBS obtido da firma Kraton (número de catálogo G1560) e a proporção de peso dos componentes SEBS foram de 15(S):70(EB):15(S), com

$M_w=112.00\text{g mol}^{-1}$ e $M_w/M_n=1,15$. O substrato de mica foi imerso numa proveta por cerca de 5 segundos e retirado imediatamente, para em seguida ser deixado na vertical até a evaporação do solvente, seguida do desmolhamento (Figura 6.31). A proveta continha a solução de copolímero SEBS com o tolueno 0,01% como o solvente, a temperatura do laboratório variou entre 22 e 24°C, e a umidade relativa do ar, entre 40 e 50%.

Figura 6.31 - Deposição por imersão e emersão sobre substrato. Fonte: LONGARESI (7).

O processo de desmolhamento forma uma deposição de blocos SEBS sobre o substrato de mica. As morfologias das estruturas estão fortemente ligadas à concentração polimérica da solução, a qual varia numa faixa entre 0,005 e 0,2 g/L. Para concentrações intermediárias (0,01g/L), foram obtidas estruturas bem organizadas: tiras paralelas regularmente espaçadas e pontos com uma formação hexagonal. E há situações na quais se podem verificar as tiras em formas instáveis enquanto ainda se contém solvente, o que é devido à segunda instabilidade de Rayleigh (61), desintegrando-se em pontos.

As imagens da topografia sobre o substrato de mica foram obtidas por Microscopia de Força Atômica no modo intermitente, usando o instrumento Digital Instruments/Veeco, e o *software* do fabricante Nanoscope IIIa. Foi utilizada uma ponta de silício de constante de mola 70 N/m, uma frequência de oscilação de 330 Hz e uma velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m/s}$ para gerar as imagens de fase e altura.

Estas estruturas bem organizadas, observadas na superfície do substrato da mica, de acordo com certo grau de concentração crítica do polímero SEBS, apresentam morfologias com forma de listras paralelas e uma grade hexagonal de pontos na escala nanométrica. Dada a importância destas estruturas, surge o interesse por conhecê-las e verificar a sua regularidade, a topografia, e a distribuição espacial (Figura 6.32). A variedade de estruturas altamente

ordenadas é explicada pelo mecanismo da instabilidade de Rayleigh nas três fases da linha na solução dos copolímeros durante a secagem (19). É observado também em certas imagens que a instabilidade da estrutura em forma de listra resulta na estrutura de pontos (17, 19).

Figura 6.32 – Estruturas de listras e pontos obtidas sobre o substrato da mica. Imagens de altura ($100 \times 100 \mu\text{m} \times 50\text{nm}$). Fonte: SALVADOR (19).

6.2.2 Quantização das estruturas

A partir da informação topográfica das estruturas em forma de listras e pontos obtidas por Microscopia de Força Atômica, procede-se às análises das imagens de fase e relevo.

Algumas imagens revelam que as listras não são retas simples, e apresentam pescoços espaçados regularmente. Acredita-se que as listras adquirem estas formas instáveis enquanto ainda se contém solvente – isto é devido à segunda instabilidade de Rayleigh (61) – para em seguida se desintegrarem em pontos. São de interesse a análise e a quantização das estruturas em forma de listras e pontos, para descrever e compreender seu comportamento, já que se acredita que as listras são uma etapa de formação prévia da estrutura dos pontos.

Nas seguintes seções, se apresentam os resultados obtidos da análise destas estruturas.

6.2.2.1 Estrutura em forma de Listras

A estrutura em forma de listras se caracteriza por estar levemente inclinada e paralela com as outras listras, com uma distribuição espacial na imagem de fase e altura. Pela imagem de altura, percebe-se uma ligeira flutuação nos valores de altura, formando vales e ladeiras. Estas observações de contraste na imagem de fase e altura referem-se à organização dos blocos poliestireno (PS) e poli(etileno-butileno) (PEB) em uma única camada.

Para descrever esta estrutura e suas características utilizaram-se técnicas de processamento de imagens para analisar a distribuição espacial e a estrutura morfológica das listras. Os resultados permitem descrever a morfometria das listras e a organização dos blocos copolímeros SEBS na amostra.

A Figura 6.33 apresenta este tipo de estrutura em forma de listras. A amostra SEBS tem uma área recoberta pelas estruturas de $17,40 \mu\text{m}^2$, o que é equivalente a 4,32 % da área total ($400 \mu\text{m}^2$).

Figura 6.33 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de listras, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional. Fonte: Elaborada pela autora

Foi aplicada a técnica de Esqueletização para encontrar o centro de referência das estruturas e assim realizar a análise respetiva para a extração de medidas. A seguir, serão descritos os resultados obtidos para caracterizar este tipo de estrutura.

A Figura 6.34 apresenta na parte (a) o esqueleto das estruturas em forma de listra e na parte (b) é mostrado o gráfico das alturas, considerando a altura máxima na área do eixo central do esqueleto.

Figura 6.34 - Imagem SEBS com estruturas de listras, a) Esqueletos e b) Gráfico das alturas. Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.35, à esquerda, há o gráfico das distâncias; considerando-se a perpendicular do eixo central à estrutura mais próxima, a distância média é de $2,44 \pm 0,22 \mu\text{m}$ e com uma faixa de $2,09\text{--}2,85 \mu\text{m}$; na parte direita, visualiza-se o gráfico das áreas, em que a área média é $0,79 \pm 0,41 \mu\text{m}^2$, tendo uma ampla variação nos valores das áreas, com uma faixa de $0,19\text{--}1,51 \mu\text{m}^2$.

Figura 6.35 - a) Distância e b) Área das listras. Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 6.4 se apresenta o resumo da morfometria das listras. A altura média das estruturas, considerando o centro de referência do esqueleto, é de $24,68 \pm 3,52 \text{ nm}$, tendo uma faixa de

altura das estruturas entre 18,18 e 30,97 nm, com uma inclinação média de $125,75 \pm 5,76^\circ$, numa faixa de $116,57 - 143,13^\circ$, e o comprimento das estruturas tem uma média de $4,71 \pm 1,10 \mu\text{m}$, com uma faixa de $3,32 - 6,91 \mu\text{m}$.

Tabela 6.4 - Medidas das Listras

Altura (nm)	$24,7 \pm 3,5$	[18,2 - 31,0]
Comprimento (μm)	$4,7 \pm 1,1$	[3,3 - 6,3]
Área (μm^2)	$0,8 \pm 0,4$	[0,2 - 1,5]
Dist. Viz. (μm)	$2,4 \pm 0,2$	[2,1 - 2,9]
Inclinação ($^\circ$)	$125,8 \pm 5,8$	[116,6 - 143,1]
Volume (μm^3)	0,020	

Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.36, na parte 'a', verifica-se a imagem de uma estrutura em forma de listra dividida em regiões menores. Na parte 'b', há o gráfico do volume acumulativo das partes da listra, sendo o volume da listra de $0,038 \mu\text{m}^3$ e a média do volume de $0,002 \pm 0,0007 \mu\text{m}^3$, existindo volumes na faixa de $0,001 - 0,004 \mu\text{m}^3$.

Figura 6.36 – Imagem da listra com regiões de interesse, e gráfico do volume acumulativo. Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.37 na parte 'a', visualiza-se o gráfico de área das partes da listra, com a média de $0,11 \pm 0,031 \mu\text{m}^2$, existindo áreas na faixa de $0,047 - 0,174 \mu\text{m}^2$; na parte 'b', há o gráfico de volume das partes da listra, com a média de $0,002 \pm 0,001 \mu\text{m}^3$, existindo volumes na faixa de $0,001 - 0,004 \mu\text{m}^3$.

Figura 6.37 - Área e Volume da listra de análise. Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 6.5 apresenta o resumo da morfometria na lista fragmentada. Destaca-se o valor da altura com média cerca de 20 nm, já reportado na literatura (8-19).

Tabela 6.5 – Medidas da Listra Fragmentada		
Altura (nm)	$20,6 \pm 2,4$	
Área partes (μm^2)	$0,11 \pm 0,31$	[0,05 – 0,2]
Área (μm^2)	1,73	
Volume partes (μm^3)	$0,002 \pm 0,001$	[0,001 – 0,004]
Volume (μm^3)	0,038	

Fonte: Elaborada pela autora

6.2.2.2 Estrutura em forma de Pontos

Os componentes da amostra SEBS apresentam um espaçamento regular e com estruturas em formas de pontos. Na Figura 6.38, pode-se observar na parte ‘a’ a imagem da altura e, na parte ‘b’, sua projeção. A área recoberta pelas estruturas é de $56,84 \mu\text{m}^2$, o que é equivalente a 3,55 % da área total ($1\,600 \mu\text{m}^2$).

Figura 6.38 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de pontos, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional. Fonte: Elaborada pela autora

Assim que foi realizada a análise com o sistema proposto, descreveram-se as informações e os dados relevantes para caracterizar esta estrutura. A Figura 6.39 apresenta, na parte 'a', a triangulação de Delaunay e, na parte 'b', a distribuição de frequências de acordo com a quantidade de vizinhos dos pontos. Observa-se a tendência de uma ligação de uma vizinhança de grau seis, representando 79,35 % dos pontos analisados.

Figura 6.39 – Imagem SEBS com estruturas de pontos, a) Triangulação de Delaunay e b) distribuição de Delaunay. Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.40, se apresenta a distribuição de valores de distância entre as estruturas, de acordo com o diagrama de Delaunay. A maior concentração é na faixa entre 2 e 3 μm com uma frequência aproximada de 1600 valores de distâncias, o equivalente a 70,15 % da distribuição.

Figura 6.40 - Distribuição e Distâncias dos vizinhos próximos. Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 6.41, apresentam-se os gráficos da altura e da área das estruturas em forma de pontos, e a altura média das estruturas, considerando o ponto mais representativo de $35,72 \pm 1,38$ nm, tendo uma faixa de 29,69 – 46,53 nm. A área média das estruturas é de $0,16 \pm 0,01$ μm^2 , tendo uma faixa de 0,12 – 0,20 μm^2 . O volume médio das estruturas é de 0,0058 μm^3 .

Figura 6.41 - Altura e Área da imagem com estruturas em forma de pontos. Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 6.6 apresenta o resumo das medidas dos pontos, descritos anteriormente. A distribuição dos pontos forma uma rede hexagonal, a altura dos pontos é ligeiramente mais elevada que as listras, na faixa de 30-40 nm aproximadamente, a média da área dos pontos é 0,2 μm^2 e a distância entre os pontos considerando seu centro é 2,6 μm .

Tabela 6.6 – Medidas dos Pontos

Altura (nm)	$35,7 \pm 1,4$	[29,7 – 47,0]
Diâmetro (μm)	$2,6 \pm 0,4$	[2,0 – 3,0]
Área (μm^2)	$0,2 \pm 0,01$	[0,1 – 0,2]
Distância. Viz. Prox. (μm)	$2,6 \pm 0,4$	[2,1 – 3,2]
Distrib. Viz. Prox.	6	[79,35%]
Volume (μm^3)	0,006	

Fonte: Elaborada pela autora.

6.2.2.3 Estruturas em forma de Listras e Pontos misturadas

Amostras SEBS apresentam também as estruturas misturadas de pontos e listras. Na Figura 6.42, pode-se notar, na parte ‘a’, a imagem da altura e, na parte ‘b’, a projeção desta imagem. A área recoberta pelas estruturas é de $3,67 \mu\text{m}^2$, o que é equivalente a 3,67 % da área total ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$), e o volume recoberto pelas estruturas é de $0,085 \mu\text{m}^3$.

Figura 6.42 - Imagem da altura da amostra SEBS com estruturas de listras e pontos, na sua representação (a)bidimensional e (b) tridimensional. Fonte: Elaborada pela autora

Realizada a análise nesta imagem com estruturas de listras e pontos misturadas, descrevem-se a seguir informações e dados relevantes para caracterizar as estruturas. Na Figura 6.43, há a seleção de estruturas em forma de listras e pontos: a Estrutura 1 é uma listra pequena, com a formação já de um ponto em seu interior; a Estrutura 2 é uma estrutura em forma de ponto; a Estrutura 3 é uma listra com formações de pescoços em seu comprimento, e a Estrutura 4 é também uma estrutura em forma de ponto.

Figura 6.43- Análise de imagens com estruturas em forma de listra e pontos misturadas. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.44, visualiza-se o gráfico das alturas das estruturas. Considerando-se o ponto mais representativo para a Estrutura 1, em forma de ponto-listra, é de 32,40 nm; para a Estrutura 2, em forma de ponto é de 37,36 nm; para Estrutura 3, em forma de listra é 30,55 nm, e para a Estrutura 4, em forma de ponto também, a altura é de 37,32 nm.

Figura 6.44 - Altura das estruturas analisadas. Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 6.45, é possível visualizar o gráfico da área e do volume acumulativos das partes das estruturas analisadas. A Estrutura 1, em forma de ponto-listra tem uma área de $0,15 \mu\text{m}^2$ e $0,004 \mu\text{m}^3$ de volume; a Estrutura 2, em forma de ponto tem uma área de $0,17 \mu\text{m}^2$ e $0,005 \mu\text{m}^3$ de volume; a Estrutura 3, em forma de listra tem uma área de $0,36 \mu\text{m}^2$ e $0,009 \mu\text{m}^3$ de volume, e a Estrutura 4, em forma de ponto tem uma área de $0,18 \mu\text{m}^2$ e $0,005 \mu\text{m}^3$ de volume.

Figura 6.45 - Área e Volume acumulativo das partes das estruturas em forma de listras e pontos analisadas.
Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 6.7, apresenta o resumo dos resultados das estruturas de listras e pontos combinados numa região da imagem. Por meio dos resultados, se infere que existe um relacionamento entre as regiões misturadas e as regiões com único domínio de listras ou pontos.

Tabela 6.7 - Medidas de listras e pontos combinados.

	Part1	Part2	Part3	Part4
Altura (nm)	32,4	37,4	30,6	37,3
Área (μm^2)	0,15	0,17	0,36	0,18
Volume (μm^3)	0,004	0,005	0,009	0,005

Fonte: Elaborada pela autora.

Na amostra com estruturas em forma de listras e pontos, o sistema proposto considera o espaçamento entre estas e a fragmentação das estruturas, para poder descrever, organizar e comparar os dados de amostragem, na Tabela 6.8 se apresenta o resumo das medições.

Tabela 6.8 - Resumo de Medições nas estruturas de Listras e Pontos.

Listra			Pontos		
Altura (nm)	$24,7 \pm 3,5$	[18,2 - 31,0]	Altura (nm)	$35,7 \pm 1,4$	[29,7 - 47,0]
Comprimento (μm)	$4,7 \pm 1,1$	[3,3 - 6,3]	Diâmetro (μm)	$2,6 \pm 0,4$	[2,0 - 3,0]
Área (μm^2)	$0,8 \pm 0,4$	[0,2 - 1,5]	Área (μm^2)	$0,2 \pm 0,01$	[0,1 - 0,2]
Volume (μm^3)	0,020		Volume (μm^3)	0,006	
Dist. Viz. (μm)	$2,4 \pm 0,2$	[2,1 - 2,9]	Dist. Viz. (μm)	$2,6 \pm 0,4$	[2,1 - 3,2]
Inclinação ($^\circ$)	$125,8 \pm 5,8$	[116,6 - 143,1]			

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos resultados obtidos, podem-se inferir as seguintes conclusões acerca deste tipo de estrutura:

- O espaçamento nas imagens de listras e pontos é o mesmo, se mantendo a mesma distância de 2-3 μm . Estas medidas colaboram com a conjectura, que a listra decai na estrutura de pontos. (17, 19)
- A altura das estruturas em forma de pontos é maior, em relação às listras, com altura média de 35,72 e 24,68 nm, respectivamente. A área e o volume são proporcionais ao tamanho das estruturas, sendo maiores os valores nas listras do que nos pontos.
- As estruturas de listras e pontos misturadas numa mesma imagem mantêm as mesmas características geométricas descritas em imagens somente de listras ou pontos.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um conjunto de ferramentas computacionais organizadas na forma de Sistema, para analisar imagens de força atômica, com o propósito de auxiliar o grupo de Polímeros no estudo de amostras copoliméricas. O grupo de Polímeros vem estudando estruturas copoliméricas em nanoescala. Estas estruturas apresentam singularidades em sua forma que permitem entender melhor a configuração molecular dos copolímeros SEBS.

As amostras estudadas foram provenientes de dois experimentos. No primeiro, foi obtida através de uma técnica de deposição por imersão com o material SEBS, sendo então deixado para sua livre evaporação. Este procedimento gera estruturas na forma de gotículas com anéis concêntricos e levantou-se a conjectura de que os anéis se organizam em degraus. Mediante a ferramenta, foi possível analisar e quantificar estas observações, comprovando-se que os anéis se organizam em terraços. No segundo experimento, a amostra foi obtida através de uma técnica de deposição por imersão e emersão com o material SEBS, e seu desmolhamento. Este procedimento gera estruturas na forma de listras e pontos; houve a conjectura de que a listra é uma etapa prévia à formação dos pontos e a ferramenta apresentou resultados que demonstram relacionamentos de distribuição espacial entre estas estruturas.

O sistema desenvolvido neste Mestrado permitiu a análise de estruturas que surgem em copolímeros de SEBS. Além das duas estruturas analisadas neste trabalho, o sistema pode ser utilizado em outros materiais que apresentem estruturas similares, o que torna uma ferramenta útil para as pesquisas em polímeros e microscopia AFM.

7.1 Trabalho gerado

GUILLEN, C., PEREIRA DA SILVA, MA, FARIA, RM, BRUNO M., O. Uma ferramenta visual para analisar as imagens de microscopia de força atômica AFM In: WORKSHOP DE

VISÃO COMPUTACIONAL, 7, 2011. Curitiba. **Proceedings...** Curitiba: WVC, 2011. p. 85-90.

REFERÊNCIAS

- 1 HANSMA, P. et al. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. **Science**, v. 242, n. 4876, p. 209-216, 1988. doi: 10.1126/science.3051380.

- 2 GOULD, S. A. C. et al. The atomic force microscope: a tool for science and industry. **Ultramicroscopy**, v. 33, n. 2, p. 93-98, 1990.

- 3 ABREU, F. O. M. D. S. **Blendas de polipropileno com elastômeros termoplásticos tipo SBS e SEBS**. 2004 Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

- 4 BECKER, J. et al. Complex dewetting scenarios captured by thin-film models. **Nature materials**, v. 2, n. 1, p. 59-63, 2003. doi: 10.1038/nmat788.

- 5 FETZER, R. et al. Thermal noise influences fluid flow in thin films during spinodal dewetting. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 11, p. 114503-114503, 2007. doi: 10.1103/PhysRevLett.99.114503.

- 6 RAYLEIGH, L.; STRUTT, J. W. On the instability of jets. **Proceedings of the London Mathematical Society**, v. 10, p. 4-13, 1878.

- 7 LONGARESI, R. H. **Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em litografia**. 2008. 90 p. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.

- 8 THOMANN, Y. et al. Investigation of morphologies and nanostructures of polymer blends by tapping mode phase imaging. **Applied Physics A**, v. 66, n. 7, p. S1233-S1236, 1998. doi: 10.1007/s003390051333.

- 9 MOTOMATSU, M.; MIZUTANI, W.; TOKUMOTO, H. Microphase domains of poly(styrene-block-ethylene/butylene-block-styrene) triblock copolymers studied by atomic force microscopy. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1779-1785, 1997. doi: 10.1016/S0032-3861(96)00725-2.

10 HASEGAWA, H.; HASHIMOTO, T. Morphology of block copolymers and mixtures of block copolymers at free surfaces. **Polymer**, v. 33, n. 3, p. 475-487, 1992.

11 WANG, L.; ZHAO, J.; HAN, C. C. Phase separation of polystyrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene (SEBS) deposited on polystyrene thin films. **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 2153-2159, 2008.

12 WANG, L. et al. The surface morphology evolution of an ultrathin film of poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene] during its dewetting process. **Langmuir**, v. 23, n. 5, p. 2304-2307, 2007. doi: 10.1021/la063314u.

13 WANG, Y. et al. Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers. **Surface Science**, v. 530, n. 3, p. 136-148, 2003.

14 BAR, G.; THOMANN, Y.; WHANGBO, M. H. Characterization of the morphologies and nanostructures of blends of poly (styrene)-block-poly (ethene-co-but-1-ene)-block-poly (styrene) with isotactic and atactic polypropylenes by tapping-mode atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 14, n. 5, p. 1219-1226, 1998.

15 HAN, X. et al. Morphology of films of SEBS triblock copolymers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 13, n. 4, p. 498-503, 2005.

16 HAN, X. et al. A new approach to thick films of a block copolymer with ordered surface structures. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 22, p. 1810-1813, 2005. doi: 10.1002/marc.200500440.

17 CARVALHO, A. J. F.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; FARIA, R. M. Self-organization of triblock copolymer patterns obtained by drying and dewetting. **European Physical Journal**, v. 20, n. 3, p. 309-315, 2006. doi: 10.1140/epje/i2006-10021-5.

18 ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA, M. et al. Accessing 3D dimension on a wedding cake like SEBS block copolymer droplet. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES MATERIALS, 2009, Rio de Janeiro. 2009. Disponível em: <<http://www.sbpmat.org.br/icam2009dir/submission/autor/arquivos/T533.pdf>>. Acesso em: jan,2014.

19 SALVADOR, M. A. et al. Dynamic formation of SEBS copolymer submicrometric structures. **Polymer**, v. 51, n. 18, p. 4145-4151, 2010.

20 BINNIG, G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57-61, 1982. doi: 10.1103/PhysRevLett.49.57.

21 SZPOGANICZ, B. **Átomos e elétrons: evidência direta dos átomos: os microscópios de varredura**. Disponível em: <<http://http://www.passeidireto.com/arquivo/1193322/atomos-e-eletrons-bruno-szpoganicz>>. Acesso em: dez, 2013.

22 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930-933, 1986.

23 HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51-61, 1997. doi: 10.1590/S0104-14281997000400009.

24 BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V.; WENDT, S. STM studies of model catalysts. **Nano Today**, v. 2, n. 4, p. 30-39, 2007. doi: 10.1016/S1748-0132(07)70115-9.

25 EISI TOMA, H. **A nanotecnologia das moléculas**. 2005 Disponível em: <<http://http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc21/v21a01.pdf>>. Acesso em: nov, 2013.

26 WICKRAMASINGHE, H. K. Scanning probe microscopy: current status and future trends. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 8, n. 1, p. 363-363, 1990. doi: 10.1116/1.576397.

27 ZANETTE, S. I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica**. 1997. Disponível em: <<http://http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/>>. Acesso em: set, 2013.

28 GIRARD, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. **Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 485-490, 2001. doi: 10.1088/0957-4484/12/4/321.

29 COFFEY, D. C.; GINGER, D. S. Time-resolved electrostatic force microscopy of polymer solar cells. **Nature Materials**, v. 5, n. 9, p. 735-740, 2006. doi: 10.1038/nmat1712.

30 MANSUR, H. S. **Técnicas de caracterização de materiais**, 2013. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>> . Acesso em: dez, 2013.

31 DONAHUE, M. J. **Magnetic force microscopy**. Disponível em: <<http://http://math.nist.gov/~MDonahue/mfm.html>>. Acesso em: jun, 2013.

32 INSTRUMENTS, N. AFM & optical profiler system. 2011. June 29. Disponível em: <<http://http://www.prweb.com/releases/2011/6/prweb8608941.htm>>. Acesso em: 2013.

33 SOUZA, U. L. D. **Microscopia de varredura a microscopia do novo milênio**. Disponível em: <<http://http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/UilianSouza.pdf>>. Acesso em: set, 2013.

34 MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in Surface Science**, v. 41, n. 1, p. 3-49, 1992. doi: 10.1016/0079-6816(92)90009-7.

35 VEECO. **Di nanoScope IVa controller manual**: software versão 6.13. 1999. Disponível em<https://depts.washington.edu/ntuf/facility/docs/NanoScope_Controller_Manual.pdf>. Acesso em: nov, 2013.

36 RODRIGUES, C. A. **Aplicações de processamento e análise avançada de imagens para a caracterização de imagens de microscopia de força atômica**. 2003. 154 p. Tese (Doutorado)- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

37 BOTTOMLEY, L. A.; COURY, J. E.; FIRST, P. N. Scanning probe microscopy. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 185-230, 1996. doi: 10.1021/a1960008+.

38 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. New York: Academic Press, 2011. 704 p.

39 HOWLAND, R.; BENATAR, L. **A practical guide to scanning probe microscopy**. 1996. Disponível em: <gato-docs.its.txstate.edu/cos-department-of-physics/manuals/.../SPM1.pdf>. Acesso em: jan 2014.

40 FROMMER, J. E. Scanning probe microscopy of organics, an update. **Thin Solid Films**, v. 273, n. 1-2, p. 112-115, 1996. doi: 10.1016/0040-6090(95)06997-6.

41 WAWKUSCHEWSKI, A. et al. Optimization of experiment in scanning force microscopy of polymers. **Ultramicroscopy**, v. 58, n. 2, p. 185-196, 1995.

42 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007. 288 p.

- 43 COMMONS, W. **Polystyrene packaging material**. Disponível em: <http://http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Expanded_polystyrene_foam_dunnage.jpg>. Acesso em: jan, 2014.

- 44 AMURIN, L. G. **Estudo do processamento e da orientação microestrutural em nanocompósitos de copolímeros em bloco**. 2010. 165p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politecnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

- 45 OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005. doi: 10.1590/S0100-40422005000100024.

- 46 PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. D. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 228-235, 2001. doi: 10.1590/S0100-40422001000200013.

- 47 BLOSSEY, R. Nucleation at first-order wetting transitions. **International Journal of Modern Physics B**, v. 09, n. 27, p. 3489-3525, 1995. doi: 10.1142/S0217979295001373.

- 48 PARK, S. et al. A simple route to highly oriented and ordered nanoporous block copolymer templates. **ACS Nano**, v. 2, n. 4, p. 766-772, 2008. doi: 10.1021/nn7004415.

- 49 SANTOS, D. F. A. D. **Microscopia de força atômica IN-SITU de superfícies de membranas poliméricas de nafion com nanopartículas de sílica incorporadas**. 2008. 67p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

- 50 BARRETT, S. D. Software for scanning microscopy. **Proceedings of the Royal Microscopy Society**, v. 37, p. 167-174, 2002.

- 51 SYSTEMS, P. **Park systems AFM solutions**. Disponível em: <<http://http://www.parkafm.com/application/overview.php>>. Acesso em: jan, 2014.

- 52 SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012. doi: 10.1038/nmeth.2089.

- 53 COLLINS, T. J. ImageJ for microscopy. **BioTechniques**, v. 43, n. 1 Suppl, p. 25-30, 2007.

54 ZAHL, P. et al. Open source scanning probe microscopy control software package GXSM. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 28, n. 3, p. C4E39-C34E39, 2010. doi: 10.1116/1.3374719.

55 BARTHEL, K. U. 3D-Data Representation with ImageJ. In: IMAGEJ USER AND DEVELOPER CONFERENCE, 2006. Disponível em: <<http://http://www.f4.fhtw-berlin.de/~barthel/ImageJ/ImageJ3D/3D-Data%20Representation%20with%20ImageJ.pdf>>. Acesso em: jan 2014.

56 CANNY, J. A computational approach to edge detection. **IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence**, v. PAMI-8, n. 6, p. 679-698, 1986. doi: 10.1109/TPAMI.1986.4767851.

57 SHERMER, T. C. A linear algorithm for bisecting a polygon. **Information Processing Letters**, v. 41, n. 3, p. 135-140, 1992.

58 LEE, T. C.; KASHYAP, R. L.; CHU, C. N. Building skeleton models via 3-D medial surface axis thinning algorithms. **Graphical Models and Image Processing**, v. 56, n. 6, p. 462-478, 1994.

59 COSTA, L. D. F.; CESAR JUNIOR, R. M. **Shape analysis and classification**. New York: CRC Press, 2000. 680 p.

60 VINCENT, L. **Exact Euclidean distance function by chain propagations**. 1991. Disponível em: <<http://http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=139746>>. Acesso em: nov, 2013.

61 WEH, L. Self-organized structures at the surface of thin polymer films. **Materials Science and Engineering C**, v. 8, p. 463-467, Dec. 1999.

APÊNDICE A – Seleção dos Anéis na estrutura de Gotícula

4

5

6

7

8

9

10

11

APÊNDICE B – Seleção de Lamelas na estrutura de Gotícula

APÊNDICE C – Seleção de listras e pontos

Partícula 1

Partícula 2

Partícula 3

Partícula 4