**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE FORÇAS DE ADESÃO EM
MATERIAIS UTILIZANDO A MICROSCOPIA
DE FORÇA ATÔMICA**

Fábio de Lima Leite

Dissertação apresentada à Área
Interunidades em Ciências e Engenharia
de Materiais, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

São Carlos

2002

USP/IFSC/SBI

8-2-001459

OK

Leite, Fabio de Lima

L533c Caracterização de forças de adesão em materiais utilizando a microscopia de força atômica/ Fábio de Lima Leite. -- São Carlos, 2002.
165p.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr.

1. Forças de adesão 2. Microscopia de força atômica 3. Curva de força. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil
Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerezo@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO DE LIMA LEITE, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 19-08-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. PAULO SÉRGIO DE PAULA HERRMANN JUNIOR (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. ERVINO CARLOS ZIEMATH – UNESP

Prof. Dr. UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO – IQSC-USP

*"Para os crentes, Deus está no princípio
de todas as coisas. Para os cientistas no
final de toda a reflexão".*

Max Planck

"Dê – me um ponto de apoio e levantarei o mundo".

Arquimedes

*"Eu quero saber como Deus criou o Universo.
Eu não estou interessado neste ou naquele fenômeno,
no espectro deste ou aquele elemento. Eu quero conhecer
o seu pensamento, o resto são detalhes".*

Albert Einstein

*Aos meus pais, Wilson e Maria Luzia,
meus irmãos Andréia e Gilberto e
à minha namorada Alessandra.*

in memoriam

*A Fernando Lopes Leitao,
Alex Cambiaghi,
José Leite e
Clarice Lorena*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para conseguir continuar, por estar vivo e poder desfrutar de novas experiências, e por permitir que eu reparasse meus erros.

Ao meu amigo e orientador Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr. pela orientação, ensinamentos, idéias, confiança, atenção e amizade sempre dispensados, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath pela grande ajuda prestada a minha pessoa nos momentos que mais precisei, pela atenção sempre dispensada, por ser meu amigo e confiar em minha pessoa. E por tudo que me ensinou durante minha vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprígio. S. Curvelo por ter me recebido tão bem em sua sala e pelas valiosas discussões, idéias e sugestões.

Ao Prof. Dr. Ubirajara P. Rodriguês Filho pelas discussões e pelo tratamento gentil e amigo dispensado.

Ao prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez por ter apostado e confiado em mim, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago pelo auxílio e incentivo ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco Nart por ter permitido a utilização de seu laboratório de microscopia sem restrições, e a Dra. M. Janeth Giz pela confiança depositada em minha pessoa.

Ao Prof. Dr. Odílio B. Garrido de Assis e ao Prof. Dr. Rubens Bernardes Filho pela ajuda prestada e discussões pertinentes ao trabalho além da atenção dispensável.

Ao Prof. Sérgio Antônio Spinola Machado e ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pelas discussões e atenção dispensável.

Ao Prof. Dr. Ladislau Martin Neto, Dr. Carlos M. P. Vaz e Prof. Dr. Luiz H. C. Mattoso pelo apoio e incentivo.

À minha namorada Alessandra Luzia Da Róz, por existir, por toda a dedicação a minha pessoa e ao meu trabalho, pelo carinho e amor doados através de atitudes e palavras. Te agradeço por estar comigo neste momento tão difícil. Minhas sinceras desculpas pelos momentos de ausência.

Ao meu pai Wilson Rodrigues Leite, a minha mãe Maria Luzia de Lima Leite e aos meus irmãos, Gilberto de L. Leite e Andréia de L. Leite por existirem e por acreditarem que um dia eu conseguiria realizar meus sonhos e ambições.

Ao corpo técnico da EMBRAPA Instrumentação Agropecuária pelo apoio nunca negado, incentivo e agradável ambiente de trabalho.

À EMBRAPA Instrumentação Agropecuária por oferecer toda a infraestrutura necessária na realização deste trabalho.

Ao meu amigo Carlos Eduardo Borato pela sua incansável obstinação por querer ajudar as pessoas, e por todos os momentos em que prestou –me a sua atenção, seu conselho e suas opiniões. Muito obrigado.

Ao Totó e Pacato pelas discussões e opiniões e por estarem sempre dispostos a ajudar e fornecendo o máximo de atenção e disposição.

Aos meus amigos da EMBRAPA: Elisângela, Mercedes, Milena, Tatiana, Alessandra, Ana Carolina, Giuliane, Rodrigo, Garbin, Eliton, Fábio, André, Rogério e Marcelo pela companhia, amizade, atenção, dedicação e por todos os momentos de descontração.

À Ana Paula Joaquim, Daniel Paschini e Antônio Felix de Carvalho pela colaboração.

Ao meu amigo Adriano M. Flores pelo incentivo e pela ótima amizade e confiança que cultivamos durante esse mestrado.

Às secretárias de seção de alunos da pós graduação, pelos esclarecimentos e simpatia.

Aos meus amigos João Renato, Lucas Celeri, Valdeci Mariano e Márcio Yassuda pela amizade e pela ótima convivência nestes anos tão difíceis.

Aos amigos da minha cidade natal, Itanhaém, Ivo dos Santos, Carlos A. J. Santos, Everton Clébio e Osmar P. de Lima por serem meus amigos, pela grande amizade cultivada desde a infância e o excelente convívio durante todos esses anos.

Ao Antônio Carlos, Pablo Munhoz, Tiago Mayor e Joares pela amizade.

Agradeço também a Daniele Cristina Rosalem pelo apoio e dedicação a minha pessoa durante toda a minha vida acadêmica, e por todas as lições que aprendemos juntos. Obrigado por tudo.

A todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	5
<i>CAPÍTULO 1</i>	6
1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM)	6
1.1 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	10
1.1.1 SISTEMA PIEZOELÉCTRICO.....	11
1.1.2 CONJUNTO HASTE-AGULHA	12
1.1.3 MODOS DE OPERAÇÃO.....	14
1.1.3.1 Modo Contato.....	16
1.1.3.2 Modo de Contato Intermitente	17
1.1.3.3 Modo não – Contato	18
1.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FORÇA	18
1.1.4.1 Curva de Força	19
1.1.4.2 Interpretação das curvas de força	20
1.1.4.3 As Regiões da Curva de Força	24
1.1.4.3.1 Linha Zero.....	27

1.1.4.3.2 Linha de Contato	28
1.1.4.3.3 Região de não – Contato.....	30
1.1.4.3.3.1 Força Atrativa (Pull-On Force) ..	30
1.1.4.3.3.2 Força de Desprendimento (Pull-Off Force)	31
1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
CAPÍTULO 2.....	33
2 MINERAIS DO SOLO.....	33
2.1 ASPECTOS GERAIS.....	33
2.1.1 FILOSSILICATOS	35
2.1.2 TECTOSSILICATOS	38
2.1.3 SILÍCIO	39
2.2 INTERAÇÕES SOLO –ÁGUA	42
2.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
CAPÍTULO 3.....	47
3 ADESÃO.....	47
3.1 FORÇAS DE SUPERFÍCIE	48
3.1.1 FORÇAS ELETROSTÁTICAS	48
3.1.1.1 Campos eletrostáticos induzidos	49
3.1.1.2 Campos eletrostáticos aplicados.....	50
3.1.1.3 Campos eletrostáticos naturais (“patch – charge”).....	51
3.1.2 FORÇAS ELETRODINÂMICAS.....	52
3.1.2.1 Forças de Van der Waals	52
3.1.2.1.1 Forças de dispersão	53
3.1.2.1.2 Forças de indução e orientação	55
3.1.2.1.3 Constante de Hamaker.....	56
3.1.2.1.4 Cálculo das Forças de Interação para AFM.....	58
3.1.3 FORÇAS ELETROMAGNÉTICAS	60
3.1.4 FORÇAS LÍQUIDAS	62
3.1.4.1 Em Ar.....	62
3.1.4.1.1 Espessura da camada de água adsorvida em sólidos.....	62
3.1.4.1.2 O Efeito da Condensação Capilar na Adesão	66
3.1.4.2 Em Líquidos.....	69

3.1.4.2.1 Dupla Camada Elétrica (Teoria de DLVO)	70
3.1.4.2.2 Forças estruturais (Teoria de X -DLVO).....	73
3.1.5 FORÇAS QUÍMICAS	75
3.2 TEORIAS DE ADESÃO	76
3.2.1 TEORIA DE HERTZ.....	77
3.2.2 TEORIA DE BRADLEY, DERJAGUIN – MULLER - TOPOROV (DMT) E JOHNSON – KENDALL - ROBERTS (JKR):	78
3.2.3 TEORIA DE MAUGIS	81
3.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS QUATRO TEORIAS MAIS CONHECIDAS DA MECÂNICA DE CONTATO	83
3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
CAPÍTULO 4.....	88
4. OBJETIVOS.....	88
CAPÍTULO 5.....	89
5. MATERIAIS E MÉTODOS	89
5.1 MICROSCOPIO DE FORÇA ATOMICA.....	89
5.1.1 PROCEDIMENTO PARA AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE IMAGENS	90
5.1.2 PROCEDIMENTOS PARA AQUISIÇÃO DE CURVAS DE FORÇA.....	92
5.1.3 CALIBRAÇÃO DO “SCANNER” PIEZOELÉTRICO.....	92
5.2 SUBSTRATOS	93
5.2.1 DESCRIÇÃO DOS SUBSTRATOS	93
5.2.2 PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS DE QUARTZO E SILÍCIO OXIDADO	95
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	95
5.4 CÁLCULO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE	96
5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
CAPÍTULO 6.....	98
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
6.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONJUNTO HASTE – AGULHA.....	98

6.2 FORÇAS DE ADESÃO	100
6.2.1 FORÇA DE ADESÃO OBTIDA EM AR	101
6.2.1.1 Resultados obtidos para mica utilizando a ponta de Si/SiO ₂	102
6.2.1.1.1 Variação Pontual	102
6.2.1.1.2 Variação Regional	107
6.2.1.1.3 Variação superficial.....	116
6.2.1.2 Resultado de curvas de força pontuais e regionais utilizando ponta de nitreto de silício	124
6.2.1.3 Avaliação da adesividade nas amostra.....	125
6.2.1.4 Resultados de força de adesão obtidos para o quartzo e para o SiO ₂ /Si utilizando agulhas de SiO ₂ /Si.....	128
6.2.1.5 Comparação dos resultados obtidos para as três amostras	132
6.2.1.6 Comparação dos resultados obtidos com os modelos teóricos	135
6.2.2 FORÇA DE ADESÃO EM LÍQUIDOS.....	138
6.2.2.1 Mica Muscovita.....	138
6.2.2.1.1 Caracterização das forças de adesão	138
6.2.2.1.2 Fatores que influenciam na Força de Adesão	140
6.2.2.1 Mica Muscovita.....	145
6.2.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM AR E EM ÁGUA.....	147
6.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
CAPÍTULO 7.....	151
7 CONCLUSÕES.....	151
CAPÍTULO 8.....	154
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	154
ANEXOS.....	155
ANEXO I.....	156
ANEXO II.....	163
APÊNDICES.....	165
APÊNDICE A.....	I
APÊNDICE B.....	V
APÊNDICE C.....	VIII
APÊNDICE D.....	X

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1– Representação esquemática da água interagindo com as partículas e as forças capilares atuando na formação de agregados de minerais do solo.....2
- Figura 1.1– Esquema mostrando os componentes básicos do Microscópio de Varredura por Sonda (SPM).7
- Figura 1.2– Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM. Forças atuando entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível, as quais são detectadas pelo fotodetector ótico, com a deflexão do feixe de laser. Através de um sistema de realimentação, um “scanner” movimenta a ponta no plano x,y , a eletrônica de controle realiza a realimentação e mantém constante a distância ponta – amostra de forma tal que a força permaneça constante.9
- Figura 1.3- Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra de acordo com a distância que as separa.10
- Figura 1.4- Movimento do “scanner” durante a aquisição de dados.12
- Figura 1.5– Propriedades mecânicas das hastes de AFM. Que pode ser em forma de “V” (a), ou em forma de “I” (retangular) (b), com a ponta de prova no lado de baixo, na extremidade da haste.13
- Figura 1.6- Curva de força pela distância de separação entre a agulha e a amostra...15
- Figura 1.7- Sistema ponta – amostra. D é a distância real ponta – amostra, e Z é a distancia entre a amostra e a posição de repouso da haste21
- Figura 1.8- Representação gráfica de uma curva de força. Em (a), a curva $F(D)$ (curva de força – distância) representa a força de interação e as linhas 1, 2 e 3 representam a força elástica da haste; em (b) é esquematizado a curva de força correspondente (curva de força – deslocamento).22
- Figura 1.9 – Curva de força por Microscopia de Força Atômica. (a) ilustrando todas as possíveis regiões e os pontos onde ocorrem o destacamento e a atração da haste, e (b) ilustrando o movimento da haste em relação as forças de interação na agulha – amostra.....25

- Figura 1.10– Representação esquemática da interferência entre o feixe de laser refletido pela face da haste (cantilever) e o feixe espalhado pela superfície da amostra, resultando em uma oscilação da linha zero. A oscilação resultante tem um período espacial determinado pelo comprimento de onda do laser e pela geometria do microscópio.....27
- Figura 1.11 - Curva carga versus profundidade de penetração para um material: (a) Idealmente elástico, (b) Idealmente plástico, e (c) Idealmente elásto-plástico. H' é a “indentação plástica de carga nula”, isto é, a profundidade de penetração em que a força da curva de descarga é igual a zero. H é a “ deformação elástica de carga nula”, isto é, a distancia que a amostra retorna30
- Figura 2.1 – (a) desenho em diagrama mostrando o tetraedro SiO_4 isolado e (b) estrutura em folha dos tetraedros em uma rede hexagonal (c) modelo de Si_2O_5 (estrutura em folha)36
- Figura 2.2 – Desenho em diagrama da estrutura da Muscovita, mostrando íons de potássio entre as placas.(a); esquema em 3 D da estrutura da muscovita com a perspectiva perpendicular ao eixo-c (direção vertical) com vermelho = oxigênio, roxo = potássio, cinza = alumínio e verde = silício (b); vista da muscovita ao longo dos eixos a e b mostrando as micelas ligadas por íons (c).....37
- Figura 2.3 – Ligação tridimensional. Os tetraedros estão ligados entre si pelos quatros vértices em um arranjo de três dimensões, formando um cristal. A rigidez do conjunto provém das fortes ligações Si – O – Si entrecruzadas, que são como as vigas de uma construção opondo-se a qualquer deformação.38
- Figura 2.4 – (a) estrutura bidimensional do silício; (b) estrutura cristalina do silício. Cada átomo do silício se liga a quatro átomos vizinhos através da ligação covalente, ou seja, pares de elétrons (da última camada do Si) são compartilhados entre dois átomos. Os elétrons das camadas internas giram em torno do núcleo.....41
- Figura 2.5– Escala proposta pela sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSC) e a escala proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA).....42
- Figura 2.6– Ilustração da água contida no solo. Onde mostra os tipos de água contido no solo. A altura capilar que a água alcança em um solo, se determina considerando sua massa como um conjunto de tubos capilares, formado pelos seus vazios. Na realidade, estes “tubos” são irregulares.....44
- Figura 2.7- Ilustração da camada adsorvida.45
- Figura 3.1 – Comportamento geral de forças eletrostáticas e forças eletrodinâmicas como uma função da separação ponta-amostra δ . Forças capacitivas aproximadamente seguem uma lei tipo $1/\delta$, com as forças de van der Waals

- seguindo uma lei tipo $1/\delta^2$. “Patch charge forces” podem primeiro ser repulsivas antes de se tornarem atrativas.....52
- Figura 3.2 - .Forças de van der Waals: a) forças de orientação (Keesom); b) forças de indução (Debye); c) forças de dispersão (London).56
- Figura 3.3– Geometria empregado na aproximação de Derjaguin. As duas esferas de raio R_1 e R_2 estão a uma distância D . A força é integrada sob pequenas seções circulares de raio x e altura dx em distancias $Z=D+z_1+z_2$59
- Figura 3.4- Adsorção em superfícies planas e entre placas paralelas: (a) única superfície, (b) placas paralelas, e (c) ascensão e depressão do líquido entre as placas, as setas indicam a direção do movimento do líquido.....66
- Figura 3.5 – Característica da ponte líquida formada entre superfícies esféricas e planas.67
- Figura 3.6- Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua de duas partículas. (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário).....72
- Figura 3.7- Esquerda: esfera deformável (1) sob uma superfície rígida (2) na ausência (Hertz) e na presença (JKR) de adesão. Direita: esfera elástica se desprendendo do contato adesivo da superfície. O perfil da ponta esférica na teoria DMT é a mesma que na teoria de Hertz. F é a força de carga, R_p é o raio da esfera, δ_{pen} é a profundidade de penetração, a_{cH} e a_{cJ} são os raios de contato segundo a teoria de Hertz e de JKR.79
- Figura 3.8 – variação $\bar{F}$ com o parâmetro elástico μ , onde: ---- Muller; — Maugis; * Greenwood.82
- Figura 3.9 - Distribuição de Maugis – Dugdale de tração de superfície compreende dois termos: a pressão de Hertz P_1 agindo sob uma área de raio a e a tensão adesiva P_a agindo no raio c . Forças adesivas de intensidade σ_0 estendem por um raio c . A tração líquida P agindo na área de contato é a soma de P_1 e P_a 82
- Figura 3.10 – Diagrama esquemático comparando as quatro teorias de deformação discutidas no texto. (a) O potencial de Maugis – Dugdale; (b) desenho esquemático no modelo Maugis – Dugdale; (c) modelo de Hertz sem forças de superfícies ; (d) modelo de DMT com extensão das forças de superfície; (d) modelo JKR mostrando a extensão das forças de superfície dentro da área de contato.....84
- Figura 3.11– Forças de interação por unidade de área para os modelos de Hertz, JKR e DMT comparado com a interação real. Não há forças atrativas no modelo de Hertz, somente forças de repulsão. O modelo de JKR inclui adesão de curto alcance, que é uma função que atua somente dentro da zona de contato. A curva de DMT representa uma força de superfície de longo alcance, a curva real representa o modelo de Maugis.....85

- Figura 5.1– Foto do equipamento Discoverer TMX 2010 Topometrix.90
- Figura 5.2 – Representação esquemática da célula para fluido utilizada para obtenção de imagem e curvas de força em solução.91
- Figura 5.3 - Imagem da grade padrão e a utilização do histograma para realçar a imagem.....93
- Figura 5.4- Superfície de quartzo hidratado: (a) grupos silanóis livres, (b) grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio, (c) grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio à água adsorvida e (d) grupos siloxanos.94
- Figura 6.1 – Figura ilustrando o conjunto haste – agulha, obtido por MEV. Onde (a) e (b) são as hastes de Si_3N_4 e Si/SiO_2 , respectivamente, e (c) e (d) são as pontas de Si_3N_4 e Si/SiO_2 , respectivamente..... 100
- Figura 6.2 – Curva de força típica obtida sobre uma superfície de mica em ar ambiente ($T=26^\circ\text{C}$; $UR=50\%$). 102
- Figura 6.3 – Figura ilustrando o raio crítico de variabilidade, a_v , que é o raio máximo de variação do piezo na medida de curva de força. A área de variabilidade é calculado pela simples relação: $A_v = \pi a_v^2$. A área de cor vermelha nesta figura representa o *raio de contato*, a_c 103
- Figura 6.4 – Ilustração das curvas de força obtidas em substratos de mica muscovita em condições ambiente ($T=26^\circ\text{C}$; $UR=50\%$). (a) representação contendo 8 curvas de força obtidas para o mesmo ponto, (b) histograma para 30 medidas obtidas no mesmo ponto. O valor médio da deflexão da haste foi de $\bar{\delta}_H = (233 \pm 4) \text{ nm}$ 104
- Figura 6.5 – Demonstração da repetibilidade das medidas de força de adesão realizadas em quatro pontos distintos de uma mesma região varrida. Em cada ponto foram realizadas 20 medidas de curva de força..... 107
- Figura 6.6 – Curvas de força versus deslocamento do piezo para uma amostra de mica muscovita em condições ambiente ($T=26^\circ\text{C}$; $UR=50\%$). Os números juntos às curvas representam os pontos na região varrida, mostrados na Figura 6.7... 108
- Figura 6.7 –ilustração da análise estatística dos dados de curva de força por AFM em substrato de mica muscovita, em condições ambiente ($HR=50\%$; $T=26^\circ\text{C}$). (a) histogramas dos valores da deflexão da haste na região varrida da amostra. (b) Topografia de uma região da mica muscovita, o valor da rugosidade média foi de $R_a = (0,01 \pm 0,01) \text{ nm}$ 109
- Figura 6.8 - Figura ilustrando a análise de seção feita na região em estudo da mica muscovita. (a) Topografia da amostra com a linha de seção mostrada. (b) histograma dos valores obtidos para a deflexão da haste ao longo da linha indicada. (c) análise de seção indicando a rugosidade na linha horizontal, $R_a =$

(0.04±0,01) nm, (d) análise de seção indicando a rugosidade na linha vertical, $R_a = (0.07 \pm 0,01)$ nm.	111
Figura 6.9 – Desenho esquemático de duas diferentes topografias objetivando ilustrar a influencia da rugosidade da amostra sobre a força de adesão: degrau (a) e protuberância (b). A ponta é representada por uma esfera com raio R . O Degrau pode ser descrito pela altura, s , e a protuberância pelo seu raio, R_{bl} , espessura d e altura b . Os degraus representam mudanças topográficas agudas enquanto que as protuberâncias esféricas representam uma mudança contínua.....	112
Figura 6.10 – Figura ilustrando a influência da topografia (rugosidade) na adesão feito através de uma análise de seção. (a) representa a topografia em degrau e (b) a variação da adesão ao longo da linha. (c) representa a topografia em forma de gota e (d) a variação da adesão na linha.	113
Figura 6.11 – Desenho esquemático do raio da ponta na região de contato com a superfície da amostra. (a) Para uma superfície inclinada e (b) para uma superfície horizontal. Assume-se que o raio da ponta no contato com a superfície da amostra é maior para uma superfície inclinada (a) do que para uma superfície horizontal (b), $R' > R$	114
Figura 6.12– (a) Figura ilustrando a distribuição superficial da adesão numa região da superfície da mica muscovita. Foram obtidos 100 pontos igualmente espaçados em 100 nm em toda a superfície, em cada ponto foram realizadas 10 medidas. O valor médio da força de adesão foi de (29 ± 3) nN. (b) Topografia da superfície da mica.....	116
Figura 6.13 – Histogramas de regiões distintas da amostra.	117
Figura 6.14 – Mapa de adesão de três regiões distintas da amostra de mica. (a) região A, (b) região B e (c) região C. Cada mapa equivale a uma área de $1 \mu m^2$	120
Figura 6.15– Mapa de adesão para uma área de $7 \mu m^2$ de varredura para uma amostra de mica. A média da força de adesão foi de (24 ± 12) nA.....	121
Figura 6.16– Imagens das pontas de nitreto de silício (a) e silício (b).	122
Figura 6.17 –Gráficos da força de adesão em função da umidade relativa para uma ponta de nitreto de silício e uma amostra de mica recentemente clivada, utilizando-se uma ponta limpa e contaminada.....	122
Figura 6.18 – Histograma da magnitude de deflexão da haste.....	123
Figura 6.19 – Histograma dos valores de deflexão da haste para o sistema agulha de nitreto de silício–amostra de mica muscovita. Os valores da força de adesão foram: $\overline{F_A} = (44 \pm 4)$ nN, $\overline{F_b} = (85 \pm 10)$ nN, $\overline{F_C} = (27 \pm 5)$ nN e $\overline{F_D} = (49 \pm 7)$ nN. ..	124

- Figura 6.20 – Imagens das amostras de silício (a) e quartzo (b), obtidas pelo método contato de obtenção de imagem. 129
- Figura 6.21 – Gráfico demonstrando a variação das medidas de curva de força obtidas sobre o mesmo ponto numa região específica da amostra. (a) medidas para quartzo e, (b) medidas para silício. 129
- Figura 6.22 – Figura ilustrando a variação regional numa amostra de silício, em áreas de $1\mu\text{m}^2$. (a) Região A; (b) Região B e (c) Região C. 130
- Figura 6.23 - Histograma representando a variabilidade da força de adesão por análise de seção em amostra de SiO_2/Si 131
- Figura 6.24 – Gráfico de variação pontual e regional. As regiões onde têm-se uma maior heterogeneidade obteve uma maior variabilidade nos resultados. (a) amostra de mica; (b) amostra de quartzo e (c) amostra de silício. 134
- Figura 6.25– gráficos comparativos dos valores teóricos e experimentais para mica. Para uma ponta de silício (a) e, para uma ponta de nitreto de silício (b). 136
- Figura 6.26 – Figura ilustrando a força de adesão experimental e teórica, para as três amostras (quartzo, mica e silício). 137
- Figura 6.27 - Curva de força obtida em superfície de mica em ambiente líquido (água pura). Observa-se que a força de adesão foi de $F = (1.1 \pm 0.2) \text{ nN}$ 139
- Figura 6.28 – Mapas de adesão demonstrando a variabilidade da força de adesão da amostra de mica em ar (a) e em água (b). A altura no mapa de adesão está relacionado com a magnitude das forças de adesão. A força de adesão média em água foi de $\bar{F} = (1.2 \pm 0.2) \text{ nN}$ 140
- Figura 6.29 – Curva de força típica obtida em ambiente líquido. A elevação da linha de aproximação (vermelha) indica a presença de dupla camada elétrica. 141
- Figura 6.30 – Curvas de aproximação ilustrando forças de hidratação sobre mica em solução de MgCl_2 em diferentes concentrações, com pontas de nitreto de silício (a); e curvas de aproximação experimentais para mica em água, utilizando uma ponta de silício (b). 142
- Figura 6.31 – Curva de Força obtido em água de uma amostra de mica muscovita que foi exposta ao ar por algumas horas. 144
- Figura 6.32– Figura ilustrando a interação entre a agulha e a amostra de quartzo (a) e amostra de silício (b). 145
- Figura 6.33- Mapa de adesão para superfície de silício (a) e quartzo (b). o valor da força de adesão ficou em torno de $(5,9 \pm 1,2) \text{ nN}$ e $(6,1 \pm 1,5) \text{ nN}$ para o silício e quartzo, respectivamente. 146

Figura 6.34 – Componentes da força de adesão para os três substratos (quartzo, silício e mica)	148
--	-----

Figura 6.35- Ilustração da variabilidade das amostras nos dois ambientes.....	149
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Valores das propriedades mecânicas das hastes de MFA.	14
Tabela 2.1 – Classificação dos Silicatos.	35
Tabela 3.1– Constantes de Hamaker ($\times 10^{-20}$ J) obtidas em ar (valores em <i>itálico</i>) ou água (valores em negrito) para os materiais mais comuns em experimentos de AFM.	58
Tabela 3.2- Interações de van der Waals para as geometrias mais comuns. R é o raio das esferas, D é a distância entre corpos interagindo, e A constante de Hamaker.	60
Tabela 3.3 Tabela resumindo as teorias de mecânica de contato.	83
Tabela 6.1 – Resultados experimentais dos valores de k_h e R_p , obtidos por MEV e os seus valores nominais.	99
Tabela 6.2 –Valores médios da adesão e a incerteza estimada nas medidas.	110
Tabela 6.3 – resultados experimentais de adesão sobre mica muscovita em ar.	126
Tabela 6.4 – Valores das forças de adesão da literatura para as amostras de quartzo, silício e mica.	127
Tabela 6.5– Lista do valores experimentais da adesão média no mesmo ponto para as três amostras. Utilizou-se agulha de silício.	132
Tabela 6.6 – Resultados teóricos e experimentais da força de adesão	147

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy)
CFD	Curva de Força – Deslocamento
DDL	Dupla Camada Difusa
DLVO	Teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMT	Teoria de Derjaguin-Muller-Toporov
EFM	Microscopia de Força Eletrostática (electrostatic force microscopy)
JKR	Teoria de Johnson-Kendall-Robert
JTC	“salto” para o contato (jump-to contact)
JOC	“salto” para o desprendimento (jump-off contact)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
SCAM	Microscopia de Varredura por Capacitância (Scanning Capacitance Microscopy)
SFA	Equipamento para medir forças de superfície (Scanning Force Apparatus)
SThM	microscópio de varredura térmico (Scanning Thermal Microscope)
SFM	Microscopia de Varredura por Força (Scanning force Microscopy)
SNOM	Microscópio de Varredura ótica de campo próximo (Scanning Near – Field Optical Microscope)
SPM	Microscopia de Varredura por Sonda (Scanning Probe Microscopy)
SThM	Microscópio de Varredura por Capacitância (Scanning Thermal Microscope)
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy)
UHV	vácuo ultra-alto (ultrahigh vacuum)
vdW	van der Waals

XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica por Raio-X (X-ray photoelectron spectroscopy)
-----	---

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{B}$	densidade de fluxo magnético
$\overline{F}_{Ad}$	força de adesão de Maugis
$\vec{m}$	momento magnético
$\overline{A}$	parâmetro do raio de contato normalizado
A	área
A, B	coeficientes dos termos atrativos e repulsivos da equação de Lennard–Jones
a_c	raio de contato
a_{oc}	comprimento molecular
A_{pl}	área da placa
a_{sc}	raio de contato na separação
a_v	raio crítico de variabilidade
BE	barreira de energia
C	constante do potencial de átomo–átomo
c	velocidade da luz
C_a	capacitância entre a ponta e a amostra
D	distância real ponta–amostra
D_{jtc}	distância do “salto” para o contato (jump-to contact distance)
D_{joc}	distância de desprendimento (jump-off contact distance)
E	módulo de Young
E^*	módulo de Young reduzido
$F(D)$	força de interação ponta-amostra
F_A	força atômica
F_{Ad}	força de adesão
F_{apl}	força aplicada

F_{ele}	força eletrostática
$F_{\text{esfera-plano}}$	força de interação esfera–plano
F_{ha}	força haste–amostra
F_{I}	força imagem
F_{ion}	força iônica
F^{ret}	força de retardo
F_{vdw}	força de van der Waals
h	constante de Planck
h	espessura do filme
H	espaçamento entre as placas
H_c	espaçamento crítico
h_c	espessura crítica
UR	umidade relativa
J	joule
K	kelvin
k^{-1}	espessura da parte difusa da dupla camada elétrica das partículas
k_a	constante elástica da amostra
k_B	constante de Boltzmann
k_{ef}	constante da mola efetiva
k_h	constante elástica da haste
L	comprimento da haste
m	razão do raio c pelo o raio de contato a_c
MM	massa molar
MP	mínimo primário
MS	mínimo secundário
n	constante que depende do tipo de interação entre a ponta e a amostra
N_A	número de Avogadro
n_i	índice de refração
p	pressão
p/p_{sat}	pressão de vapor relativa
p_g	pressão do gás

p_l	pressão da fase líquida
p_n	pressão normal ao filme de líquido
q	carga do elétron
R	constante universal dos gases
r	distância interatômica
R_a	rugosidade média
R_{bl}	raio do blister (protuberância)
r_c	raio capilar
R_{ef}	raio efetivo
r_K	raio de Kelvin
r_m	raio do menisco
R_p	raio da ponta de prova
s	desvio padrão
S	coeficiente de espalhamento
T	temperatura
Th	espessura da haste-
$U_a(\delta_a)$	potencial que descreve a deformação da amostra
$U_h(\delta_h)$	potencial elástico de Hooke da haste
$U_{ha}(D)$	potencial de interação entre a ponta e a amostra
U_{tot}	potencial de interação total
V	voltagem aplicada
V_{ASS}	associação hidrofóbica
V_E	Energia devida às forças elétricas de repulsão
V_{est}	Energia devida ao efeito estérico de repulsão
V_m	volume molar
V_{S-}	Energia devida às forças atrativas hidrofóbicas
V_S	Energia devida às forças estruturais
V_{S+}	Energia devida às repulsivas de hidratação
V_T	Energia total de interação
V_w	Energia devida às forças de van der Waals
W	largura da haste
$W_{dispersão}(r)$	potencial de dispersão

Z	distância entre a superfície da amostra e a posição inicial de equilíbrio da haste
z_o	distância de equilíbrio
α	polarizabilidade do átomo
δ	separação ponta-amostra
δ_{def}	deformação
δ_{pen}	profundidade de penetração
$\bar{\delta}$	parâmetro de deformação normalizada
δ_h	deflexão da haste
ϵ, ϵ_i	permissividade do meio
ϵ_o	permissividade dielétrica do vácuo
γ	energia interfacial/energia de superfície
γ_{SV}	energia de superfície sólido-vapor
γ_{SL}	energia de superfície sólido-líquido
γ_{LV}	energia de superfície líquido-vapor
λ	parâmetro de Maugis
μ_r	massa reduzida
μ	parâmetro de Muller
ν	frequência
ν_m	volume molecular
ν_o	frequência fundamental
ν	coeficiente de Poisson
θ	ângulo de contato
ρ	densidade
σ_o	força adesiva
w	energia de interação por unidade de área, trabalho de adesão
ω	frequência de ressonância
ξ	potencial zeta
ψ_i	função trabalho
ζ	altura do filme precursor
Λ	constante de Hamaker

Π	pressão disjoining
Π_m	componente molecular da pressão disjoining
Π_e	componente eletrostática da pressão disjoining
Π_s	componente estrutural da pressão disjoining
Π_a	componente de adsorção da pressão disjoining
$\text{\AA}$	angstroms

RESUMO

O Microscópio de Força Atômica foi usado para investigar interações de força de adesão na nano-escala entre superfícies sólidas, através de medidas de curvas de força em dois ambientes: em ar e em água. As medidas de curva de força adquiridas em ar quantificaram as forças de adesão devido a componente capilar, que surge da camada de água adsorvida na superfície da amostra. Os valores médios da força de adesão para o quartzo, silício e mica foram de: 20 nN; 23 nN e 32 nN, respectivamente. As medidas realizadas em água detectaram a força de adesão devido somente as forças de van der Waals, na ausência de cargas eletrostáticas, apresentando os seguintes resultados: 6nN, 6nN e 1nN, para as amostra de quartzo, silício e mica, respectivamente. Esta análise revelou para os materiais utilizados nesse trabalho, que na nanoescala, são as condições ambientais, e não as propriedades do material que desempenha um papel mais importante nas interações adesivas entre sólidos. A caracterização da força de adesão em sólidos foi obtida através de 20 medidas realizadas no mesmo ponto, em 5 pontos distintos na mesma região e em 3 regiões distintas da amostra. Isto possibilitou investigar a variabilidade das forças de adesão na superfície em estudo, mostrando que a nano-adesão varia com a topografia e com as condições físicas locais. Mapas de adesão foram utilizados para caracterizar a heterogeneidade de superfícies atômicamente planas (mica) e superfícies rugosas (quartzo).

ABSTRACT

The atomic force microscopy was used to investigate adhesion force interactions at the nanoscale level between solid surfaces through force curve measurements in air and water. Curve force measurements acquired in air quantified the adhesion forces due to the capillary effect coming from the adsorbed liquid layer on to the sample surface. The average values of adhesion force to quartz, silicon and mica were 20 nN, 23nN and 32 nN, respectively. The measurements in water detected only the adhesion force due to van de Waals forces, presenting the following values: 6nN (quartz); 6nN (silicon); and 1nN (mica). This investigation revealed that at the nanoscale the ambient condition, and not the material properties, pave the role in the adhesive interaction between solid surfaces in the materials investigated. The characterisation of adhesion force in solids was obtained throughout 20 measurements at the same point, made in 5 distinct points of the same region, and in 3 different regions of the samples. With that it was possible to explore the variability of the adhesion forces on the surface, showing that a nano-adhesion varies with both the topography and the local physical conditions of the substrates. Adhesion maps were used to characterise the heterogeneity of atomically planar surfaces (mica) and rough surfaces (quartz).

INTRODUÇÃO

Segundo Israelachvili (1992)¹, nos dias atuais, informações vêm sendo acumuladas sobre as propriedades de diversos sistemas em nível molecular, particularmente interfaces, devido ao desejo natural de se entender esses fenômenos em termos das forças que alteram o sistema. De acordo com Stumm et al.² tem-se que “Quase todos os problemas associados com o entendimento dos processos que controlam o nosso meio-ambiente estão relacionados a interfaces, acima de tudo as interfaces da água com sólidos de ocorrência natural”.

Quando ocorre a formação de filme de água sobre superfície de materiais expostos à condição ambiente, em particular os *minerais do solo*, observa-se o fenômeno de capilaridade, o qual é devido à interação de forças van der Waals. Esse fenômeno tem importante papel nos processos que envolvem a dinâmica estrutural de agregados (Figura 1)^{3,4}. Esses processos estão diretamente relacionado aos fenômenos físico, químico e biológico, em particular à adsorção. Uma pequeno filme de água sobre a superfície ou através do contato de superfícies sólidas pode alterar as propriedades mecânicas e adesivas de muitas substâncias, como por exemplo, a questão da consistência da areia (redução de porosidade) e a adesão de pequenas partículas sólidas à superfície⁵.

Esses filmes de água, várias vezes de dimensão molecular, têm sido avaliados por intermédio de isotermas de adsorção, Elipsometria, Ressonância

Magnética Nuclear, equipamento para medida da Força de Superfície (SFA – “Surface Forces Apparatus”), entre outras técnicas. De acordo com os resultados de Elipsometria, a espessura média do filme de água sobre a mica muscovita é de 2 Å, quando a umidade relativa encontra-se em 50%⁴.

Figura 1– Representação esquemática da água interagindo com as partículas e as forças capilares atuando na formação de agregados de minerais do solo⁵.

Do ponto de vista da ciência fundamental e tecnológica, é importante o estudo dos fenômenos que ocorrem em superfícies de materiais, e seu controle implica compreensão dos processos básicos que ocorrem na micro e nanoescala. Os Microscópios de Varredura por Sonda (SPM – “Scanning Probe Microscope”) em particular o Microscópio de Varredura por Força (SFM – “Scanning Force Microscope”), permitem o estudo de superfícies e processos físicos, químicos e biológicos, assim como a interação entre as partículas da ponta de um SFM e da amostra, na escala nanométrica. Com o desenvolvimento destas técnicas no anos 80 abriu-se novas possibilidades para a investigação desses fenômenos em escalas com resolução atômica molecular.

Depois da invenção do Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM – “Scanning Tunneling Microscope”)⁶, e do desenvolvimento do Microscópio de Força

Atômica (AFM – “Atomic Force Microscope”)⁷, ampliou – se ainda mais o número de ferramentas para realizar observações de fenômenos, tanto do ponto de vista qualitativo e quantitativo, na nanoescala. Isso porque o processo de obtenção de imagem do AFM não se baseia na leitura de uma corrente túnel entre a ponta e a amostra, como no caso do STM, mas na determinação da força de interação entre a ponta e a amostra, o que permite estudar amostra não-condutoras.

O AFM é uma ferramenta que vêm sendo bastante utilizada para se estudar propriedades de superfície. Isso se deve às várias técnicas desenvolvidas (Espectroscopia de força, Microscopia de Força Lateral, Microscopia de Força Elétrica e outras), e à sua principal característica, que é a obtenção de imagens topográficas de amostras isolantes, com resolução atômica/molecular.

Uma vantagem dessa técnica é a capacidade de obter a topografia e as propriedades nanotribológicas* com alta resolução da amostra, em ar e em líquidos. Além da imagem, a técnica de AFM permite obter informações sobre a força de adesão entre a agulha e a superfície da amostra, pelo monitoramento do deslocamento do conjunto haste-agulha somente no eixo z, denominado *curva força-deslocamento* (CFD).

A possibilidade de estudar e caracterizar superfícies na escala nanométrica refletem em novas informações para a nanotecnologia, o qual é, sem dúvida uma das áreas da ciência e tecnologia que em médio e longo prazo irá produzir um grande impacto na economia, na indústria e na sociedade. Para o desenvolvimento da nanotecnologia é fundamental o estudo de interações que governam o “nanomundo”.

*O termo tribologia refere-se ao estudo de todas as propriedades de materiais que têm relação com a interação de interfaces em movimento relativo (por exemplo: atrito, lubrificação e adesão). Estas propriedades são diferentes quando se trata de tamanhos macroscópico, microscópico e nanoscópico.

Estas interações intermoleculares e superficiais são importantes do ponto de vista da ciência básica. Por outro lado, sua compreensão será valiosa em aplicações tais como dispositivos nanoeletrônicos e nanobiosensores. Neste sentido é necessário controlar as interações entre átomos, moléculas e partículas de tamanho nanométrico.

O fenômeno de molhamento e, em particular, a adsorção de água em superfícies, já vem sendo investigado há muito tempo, entretanto, seu mecanismo básico de entendimento tem sido elucidado recentemente⁸. Propriedades de molhamento dependem da umidade relativa, da temperatura, e das forças de interação entre interfaces gás-líquido e líquido-sólido. Essas forças entre interfaces são causadas pelas forças intermoleculares entre moléculas da superfície sólida e aquelas na fase líquida e gasosa. Um grande número de trabalhos experimentais tem sido realizados com varias técnicas na macro e micro-escalas^{9,10}.

Interferometria, Elipsometria, e SFA¹¹ tem apresentado resultados bastante importantes para a nanociência, mas nenhuma destas técnicas alcança a resolução lateral avaliável como o SFM ou STM. Portanto, existe ainda um vasto campo aberto para experimentos na escala nanométrica, que pode resultar em estudos inéditos acerca do mecanismo que induz o molhamento. A presença de água afeta os experimentos obtidos com SFM, pois o filme de água é adsorvido tanto na ponta da agulha quanto na superfície da amostra, e a interação entre eles é influenciada pela a camada de água. Para o modo contato de operação o efeito da água na medida da fricção¹² e adesão¹³ já tem sido investigado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. San Diego, Academic Press, 1992. 450p.
- 2 STUMM, W.; WERHLI, B.; WIELAND, E. *Croat. Chem. Acta*, v.60, p.429, 1987.
- 3 NIELSEN, D. R; HOPMANS, J. W; REICHARDT, K. An emerging technology for scaling field soil-water behavior. In: SPOSITO, G. *Scale dependence and scale invariance in hidrology*. Cambridge, Cambridge University Press, cap.5, p.137, 1988.
- 4 XU, L.; LIO, A.; HU, J.; OGLETREE, D. F.; SALMERON, M. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, n.3, p.540, 1988.
- 5 LIBARDI, P. L. *Dinâmica da água no solo*. 1.ed. Piracicaba, Serviços gráficos DEGASPARI, 1995.
- 6 BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C.; WEIBEL, E. *Phys. Rev. Lett.*, v.49, p.57, 1982.
- 7 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. *Phys. Rev. Lett.*, v.56, p.930, 1986.
- 8 GENNES, P. G. *Rev. Mod. Phys.*, v.57, n.3, p.827, 1985.
- 9 HERMINGHAUS, S.; FERY, A.; REIM, D. *Ultramicroscopy*, v.69, p.211, 1997.
- 10 KATAOKA, D. E.; TROIAN, S. M. *Nature*, v.402, p.794, 1999.
- 11 ISRAELACHVILI, J. N.; TABOR, D. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v.19, p.331, 1972.
- 12 PINER, R. D.; MIRKIN, C. A. *Langmuir*, v.13, p.6864, 1997.
- 13 PABLO, P. J.; COLCHERO, J.; GÓMEZ-HERRERO, J.; BARÓ, A. M. *Appl. Phys. Lett.*, v.73, p.3300, 1998.

CAPÍTULO 1

1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM)

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) é na realidade um grupo de instrumentos que possibilita realizar medidas físicas e químicas de um conjunto de interações de força (forças atrativas e repulsivas, por exemplo). O SPM é composto basicamente de sonda sensora, cerâmicas piezelétricas (scanners) para posicionar a amostra e realizar varreduras, circuitos elétricos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e converte-los em imagens por meio de um software específico para esse fim (Figura 1.1).

O STM foi o precursor dos Microscópios de Varredura por Sonda, desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM® em Zurique, Suíça¹. Em 1986 os inventores ganharam o prêmio Nobel de Física pelo desenvolvimento da técnica, e a partir de uma modificação do Microscópio de Tunelamento, combinado com um Perfilômetro convencional (aparelho para medir rugosidade em escala microscópica) Binnig, Quate e Gerber ², desenvolveram o AFM em 1986. Devido aos seus diversos modos de operação o AFM, tornou-se SPM, em função das diversas técnicas propostas para medidas dos diferentes tipos de interação.

Figura 1.1– Esquema mostrando os componentes básicos do Microscópio de Varredura por Sonda (SPM)³.

Os SPM geram as imagens varrendo a superfície com uma sonda ultrafina e, de acordo com o tipo de interação que possuam com a amostra, são conhecidos como: Microscópio de Varredura por Tunelamento, Microscópio de Varredura por Força, Microscópio de Varredura ótica de campo próximo (SNOM – “Scanning Near – Field Optical Microscope”), Microscópio de Varredura Térmica (SthM – “Scanning Thermal Microscope”), Microscópio de Varredura por Capacitância (SCAM – “Scanning Capacitance Microscope”), entre outros ⁴.

Os SFM geram as imagens da superfície por intermédio da detecção da força de repulsão ou atração que a amostra exerce na sonda, que causa uma deflexão em uma haste. Os SFM podem ser divididos em AFM, Microscopia de Força Magnética (MFM – “Magnetic Force Microscopy”), Microscopia de Força

Eletrostática (EFM – “Eletrostatic Force Microscopy”) e Microscopia de Força Lateral (LFM – “Lateral Force Microscopy”).

No caso do AFM a atração e/ou repulsão é devido a força de van der Waals entre outras que serão discutidos com mais detalhes no capítulo 3. O princípio fundamental de funcionamento baseia-se nas medidas das deflexões de uma haste em cuja extremidade livre está montada a sonda (ponta). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra (Figura 1.2).

A varredura é feita pelo sistema piezelétrico* (em x , y e z) e com precisão de décimo de angstroms, o que é possível pela variação da tensão aplicada no mesmo. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a *força e/ou altura* constante da ponta. Um sistema ótico, com feixe de laser e um fotodetector, determinam o quanto a haste deflete devido à topografia da amostra, com os dados de deflexão da haste nos eixos x , y e z reconstrói-se a imagem por intermédio do software dedicado.

Os modos de se obter as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra no momento da varredura, e às formas de se movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

O AFM pode operar no regime de trabalho conhecido como modo contato, que possui uma faixa de medida de forças que se estende de 10^{-6} a 10^{-10} N, e no regime de trabalho de não-contato, que chega a medir forças da ordem de 10^{-13} N.

* Piezelétrico: Um material é piezelétrico quando se torna eletricamente carregado ao ser deformado mecanicamente, ou vice-versa.

O modo repulsivo propicia imagens de maior resolução – o AFM pode obter imagem com uma resolução lateral de 0,2 nm e uma resolução vertical de $<0,01\text{nm}$. Além disso, o AFM atua em uma ampla faixa de magnificação, que passa de 10^4 vezes, isto é, partindo-se de uma imagem atômica até o perfil de uma estrutura microscópica⁵.

Figura 1.2– Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM. Forças atuando entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível, as quais são detectadas pelo fotodiodo, com a deflexão do feixe de laser. Através de um sistema de realimentação, um “scanner” movimenta a ponta no plano x,y , a eletrônica de controle realiza a realimentação e mantém constante a distância ponta–amostra de forma tal que a força permaneça constante.

O AFM pode ser usado para medir muitos tipos de forças, incluindo forças atrativas de van der Waals, forças eletrostáticas, forças de menisco e outras forças associadas com forças friccionais, interfaciais de líquido/sólido ou líquido/gás ou forças de contato repulsivas. Nas seções seguintes serão descritos com maiores detalhes aspectos experimentais e teóricos do AFM.

1.1 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Vários tipos de forças contribuem para a deflexão de uma haste em um AFM. A Figura 1.3 ilustra de forma simplificada as principais forças envolvidas, de acordo com a distância que separa a agulha da amostra.

Para dois corpos eletricamente neutros e não-magnéticos separados por uma ou várias dezenas de nanômetros, pode-se dizer que as forças de van der Waals usualmente dominam a interação entre eles. Essas forças são consideradas atrativas. Diminuindo a distância de separação entre os dois corpos para a casa de fração de angstroms, as forças que dominam são as repulsivas e isso se deve, principalmente, à componente de força coulombiana.

Figura 1.3- Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra de acordo com a distância que as separa⁶.

1.1.1 SISTEMA PIEZELÉTRICO

O sistema piezelétrico possibilita a varredura nos eixos x , y e z . Esse sistema é um dispositivo que se move em escala nanométrica/micrométrica quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos. O sistema de varredura é usado também para transladar a amostra até a haste ou a haste até a amostra.

Em todos os microscópios do tipo SPM, um “scanner” piezelétrico é usado como estágio de posicionamento extremamente fino para mover a ponta de prova acima da amostra (ou a amostra abaixo da ponta de prova). O “scanner” move-se ao longo de uma linha de varredura e volta, só então movimentar-se na direção perpendicular à segunda linha de varredura; move-se ao longo dela e volta, então passa para a terceira linha, e assim por diante (Figura 1.4). A direção perpendicular, na qual o “scanner” passa de linha-a-linha é chamada a direção de varredura lenta. O espaçamento entre os pontos de dados é chamado de passo. O tamanho de passo é determinado pelo tamanho de varredura total e o número de pontos de dados por linha.

Num SPM típico, tamanhos de varredura vão de dezenas de angstrons até mais de 100 microns, e de 64 a 512 pontos de dados por linha (alguns sistemas oferecem 1024 pontos de dados por linha). O número de linhas num conjunto de dados geralmente equivale ao número de pontos por linha. Assim, o conjunto de dados ideal é compreendido de uma grade quadrada, densa de medidas ⁷.

Figura 1.4- Movimento do “scanner” durante a aquisição de dados.

1.1.2 CONJUNTO HASTE-AGULHA

O conjunto haste-agulha possui características (constante de mola e geometria da agulha) que podem ser escolhidas conforme o tipo de medida que se deseja realizar. A constante de mola da haste, k_h , onde a agulha é fixada (Figura 1.5) possui um valor menor do que a constante de mola efetiva, k_{ef} , das ligações interatômicas da amostra. O valor aproximado de k_{ef} em sólidos pode ser calculado considerando um oscilador harmônico linear, com frequência de ressonância $\omega_0 = \sqrt{k_{ef}/\mu_r}$ apropriada para um oscilador harmônico, onde μ_r é a massa reduzida. A frequência de ressonância é dada por $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, onde ν_0 é a frequência fundamental do oscilador (número de vibrações na unidade de tempo), e assim, $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{k_{ef}/\mu_r}$, onde $k_{ef} = 4\pi^2\nu_0^2\mu_r$.

Para calcular a constante k_{ef} para um sólido qualquer assume-se que a frequência dos fônons (quantum de energia de vibração da rede cristalina) é em torno de $\nu = 10^{12}$ Hz ⁸ e a massa reduzida em torno de $\mu_r \cong 10^{-25}$ kg. Assim, a constante elástica efetiva para um sólido é em torno de $k_{ef} = 4\pi^2(10^{12}\text{s}^{-1})^2(1,59 \times 10^{-25})\text{kg} \cong 10$ Nm⁻¹. Desta forma, pode-se observar através da Tabela 1.1 que a k_{ef} dos átomos é maior do que k_h .

Para calcular a constante de mola da haste *retangular* pode-se utilizar a equação abaixo, deduzida na referência ⁹.

$$k_h = \frac{E W T_H^3}{4 L^3}, \quad [1.1]$$

onde W , T_H e L são a largura, a espessura e o comprimento da haste (vide Figura 1.5) e E é o módulo de Young (Nm⁻²).

A densidade (ρ) e o módulo de Young (E) do material, Si₃N₄ e SiO₂, são úteis no cálculo da constante de mola (k_h) da haste, as quais são: $\rho_{\text{nitreto}} = 3,1 \times 10^3$ kg/m³ e $\rho_{\text{óxido}} = 2,5 \times 10^3$ kg/m³ e $E_{\text{nitreto}} = 3,85 \times 10^{11}$ N/m² e $E_{\text{óxido}} = 0,73 \times 10^{11}$ N/m².

Figura 1.5– Propriedades mecânicas das hastes de AFM, que podem ser em forma de “V” (a), ou em forma de “I” (retangular) (b), com a ponta de prova no lado de baixo, na extremidade da haste.

A obtenção do valor de k_h de uma haste é importante, pois possibilita extrair dados quantitativos da força no modo contato e também no modo não-contato de

obtenção de imagem. A Tabela 1.1 sumariza as propriedades mecânicas de diversos tipos de microhastes de filme fino.

Tabela 1.1 – Valores das propriedades mecânicas das hastes de AFM.

Formato	Material	L (μm)	W (μm)	T_H (μm)	k_h (N/m)
Retangular	SiO_2	100	20	1,5	1,0
Retangular	SiO_2	180	20	1,5	0,16
Retangular	SiO_2	240	20	1,5	0,07
Retangular	SiO_2	500	5	1,0	0,0006
Retangular	SiO_2	500	10	1,0	0,001
V	Si_3N_4	100	13	0,4	0,06
V	Si_3N_4	100	13	0,7	0,34
V	Si_3N_4	100	22	0,4	0,11
V	Si_3N_4	100	22	0,7	0,59
V	Si_3N_4	200	18	0,4	0,01
V	Si_3N_4	200	18	0,7	0,06
V	Si_3N_4	200	36	0,4	0,02
V	Si_3N_4	200	36	0,7	0,12
V*	Si_3N_4	200	18	0,6	0,032
V*	Si_3N_4	200	36	0,6	0,064
V*	Si_3N_4	100	13	0,6	0,21
V*	Si_3N_4	100	22	0,6	0,37
I*	SiO_2	450	30	3 – 5	0,3 – 1,5
I*	SiO_2	225	30-45	6-8	24-85
I*	SiO_2	125	23-38	3-5	13-100

*hastes utilizadas no laboratório de nanoscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

1.1.3 MODOS DE OPERAÇÃO

Os modos de obtenção de imagens podem ser classificados em três tipos: operação em contato, em não-contato ou contato intermitente, dependendo das forças entre a ponta e a amostra.

Quando o aparelho é operado na *região atrativa*, o método chama-se não – contato, onde a haste do AFM se enverga na direção da amostra. A operação na *região repulsiva* chama-se contato e a haste se dobra, afastando-se da amostra.

Na Figura 1.6 estão representadas as duas regiões que determinam os modos de operação do AFM.

Figura 1.6- Curva de força em função da distância de separação entre a agulha e a amostra.

O potencial de Lennard–Jones, equação [1.2], que descreve a interação entre moléculas de um gás, é considerado um modelo empírico fenomenológico simples para caracterizar a repulsividade atômica¹⁰.

$$U(r) = -U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad [1.2]$$

onde U_0 e r_0 são a energia e a distância entre os átomos em equilíbrio, respectivamente.

Assim, observando a Figura 1.6, nota-se que no lado direito da mesma os átomos estão separados por uma longa distância. À medida em que se aproximam, eles primeiramente se atraem um em relação ao outro. Essa atração aumenta até que os átomos fiquem tão próximos que suas nuvens eletrônicas passam a se repelir uma em relação à outra, eletrostaticamente. A repulsão eletrostática, progressivamente,

vai enfraquecendo as forças atrativas, isso pelo fato de que a separação interatômica continua a cair.

1.1.3.1 Modo Contato

O modo contato foi a primeira técnica utilizada para obtenção de imagem com AFM ². Nesse caso, as forças que interagem entre a agulha e a amostra (modo repulsivo) causam a deflexão quase-estática seguindo a lei de Hooke, equação [1.3], e essa deflexão é diretamente obtida com o sistema de tunelamento eletrônico e/ou sistema de deflexão de laser:

$$F = k_h \delta_h \quad [1.3]$$

onde F é a força em newtons (N) e k_h é a constante elástica da mola (N/m) e δ_h é o valor da deflexão da haste.

Para o AFM medir a força atômica, F_A , duas componentes devem ser observadas. A primeira é descrita como sendo originada da repulsão coulombiana entre os núcleos iônicos, F_{ion} , e a segunda é descrita como força eletrostática, F_{el} , isso devido à interação dos elétrons de valência com os núcleos iônicos. Na pequena separação agulha-amostra, a força repulsiva, F_{ion} , é maior ($|F_{ion}| > |F_{el}|$) e varia mais rapidamente com a posição dos átomos externos da agulha do que F_{el} . Assim sendo, AFM operando no modo contato, repulsivo, espera-se ser mais sensível às interações coulombianas repulsivas entre o núcleo iônico dos átomos da agulha e da superfície da amostra.

Dessa forma, o AFM supõe-se estar medindo diretamente a posição do núcleo atômico, ao contrário do STM, no qual o contraste observado é dominado pela estrutura eletrônica da superfície local, próximo ao nível de Fermi, o qual pode diferenciar significativamente do arranjo geométrico dos núcleos iônicos ⁵.

O modo contato é o método mais utilizado para se fazer imagens em AFM e possui a seguinte característica: a força a ser detectada é do tipo repulsiva e a constante de mola da haste, em geral no formato de V, com baixa constante elástica, para se conseguir uma boa flexão sem deformar a amostra. As constantes de mola destas hastes variam de 0,02 e 0,36 N/m. Eventualmente, podem ser utilizadas hastes mais rígidas, cujas constantes de mola variam entre 20 e 80 N/m ¹¹.

1.1.3.2 Modo de Contato Intermitente

Neste modo de operação a haste é obrigada a oscilar a uma frequência próxima de sua frequência de ressonância enquanto é feita a varredura sobre a amostra. A ponta é aproximada da amostra até que ela comece a fazer contato intermitente (tapping) sobre a superfície. O controlador é um sistema que realiza realimentação ajustando a separação entre a ponta e a amostra para manter a amplitude de oscilação constante durante a varredura. Como o contato é apenas intermitente, a ponta faz um atrito desprezível sobre a amostra e, portanto, não há danos provenientes de forças laterais, o que é adequado para aplicação em materiais biológicos. Além disso, a amplitude de oscilação é fixada suficientemente alta (10-100 nm) de forma tal que quando a sonda toca na superfície a haste tenha suficiente força restauradora (devida à deflexão) para impedir que a sonda fique presa pelas forças de menisco e eletrostática na camada de contaminação da amostra. As mudanças na amplitude e fase da haste causadas por esta interação são utilizadas para produzir a imagem.

1.1.3.3 Modo não – Contato

Este método baseia-se na separação da agulha em relação a amostra em torno de 10 a 100 nm. Somente forças de interação de longo alcance, tais como eletrostáticas e forças de dipolo magnético irão interagir.

Como a grandeza das forças de longo-alcance, para separações relativamente grandes é, em geral, bastante menor que aquela das forças interatômicas de curto-alcance, a haste vibra perto de sua frequência de ressonância por meio de um piezelétrico. Em vez de medir as deflexões quase-estáticas da haste, medem-se as variações na frequência que resultam da interação das forças entre a ponta e a amostra.

As hastes usadas no modo não-contato possuem em geral altas constantes de mola, da ordem de 10 a 100 N/m ou mais ¹¹.

Os contornos medidos pelo modo não-contato não necessariamente correspondem à topografia da superfície, mas se relacionam ao perfil da resposta da constante dielétrica. Neste caso, a amostra deve ter o mínimo possível de camada de contaminação, pois, caso contrário, corre-se o risco de obter imagens muito distorcidas ou mesmo de fazer a imagem da camada de contaminação.

1.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FORÇA

O estudo da relação entre força e distância agulha-amostra chama-se *espectroscopia de força*¹². Quando determina-se a curva de força em função da distância em um local determinado sobre a superfície da amostra, denomina-se *espectroscopia de força local*¹¹.

Atualmente as principais pesquisas em andamento, utilizando o microscópio de força atômica, têm como objetivo compreender as *curvas de força*. O comportamento dessas curvas depende de um grande número de parâmetros e situações, como o material que constitui a ponta da agulha de prova e sua funcionalização, o tipo de superfície em estudo, bem como as moléculas adsorvidas na superfície do material e o ambiente que envolve a superfície e a agulha.

1.1.4.1 Curva de Força

Desde 1986², o uso do AFM tem crescido como uma ferramenta útil para o estudo de interações de força sobre uma superfície utilizando para isto curvas de força. Ele é capaz de medir curvas de força em toda espécie de superfície em diversos ambientes, com resolução lateral (25 nm)¹³, vertical (0,1 Å) e de força (1 pN)¹⁴.

Existem dois modos principais de aquisição de curvas de força. No primeiro modo, chamado “modo estático”, a amostra é deslocada ao longo do eixo z em passos discretos e a variação nas deflexões da haste é medida. No segundo modo, denominado “modo não-contato”, a haste vibra por intermédio de um piezelétrico, enquanto a amostra é aproximada e afastada da ponta, e a amplitude ou a frequência de ressonância da oscilação da haste é coletada como uma função da distância ponta-amostra.

Mizes et al.¹⁵ fizeram a primeira medida direta da variação espacial da adesão. Desde então, duas linhas de pesquisas diferentes tem caracterizado a pesquisa de curvas de força: 1) o estudo de diferentes interações em vários meios e (2) a “cartografia” de tais interações, traçado (esboçado) em curvas de força, a fim

de distinguir materiais com diferentes propriedades físico-químicas (uma espécie de “espectroscopia” de superfície).

Em 1994, Florin et al.¹⁶, introduziram mais uma nova técnica que emprega pontas funcionalizadas, ou seja, pontas cobertas com determinadas moléculas que seletivamente adere às outras da amostra, a fim de se estudar forças específicas por meio de curvas de força.

1.1.4.2 Interpretação das curvas de força

Uma curva de força por AFM é um gráfico de forças, que representa a interação ponta-amostra versus a distância ponta - amostra. A fim de se obter tais curvas, a amostra (ou a ponta) é erguida ao longo do eixo z e a deflexão da haste é medida. A força ponta - amostra é calculada pela equação [1.3].

Para Cappella¹⁷, a distância controlada durante a medida não é a distância real ponta – amostra D (Figura 1.7), mas a distância Z entre a superfície da amostra e a posição inicial de equilíbrio (posição de repouso) da haste. Essas duas distâncias diferem-se por causa da deflexão da haste δ_h e por causa da deformação da amostra δ_a . Essas quatro quantidades estão relacionadas como a seguir:

$$D = Z - (\delta_a + \delta_h) \quad [1.4]$$

Figura 1.7- Sistema ponta – amostra. D é a distância real ponta – amostra, e Z é a distância entre a amostra e a posição de repouso da haste¹⁸.

Não se conhece a deflexão da haste e a deformação da amostra na aproximação, e somente a distância que se pode controlar é a distância Z , isto é, o deslocamento do piezo. Portanto, a curva inicial obtida pelo AFM pode ser chamada “curva de força–deslocamento” e não “curva de força–distância”. Este último termo pode ser empregado somente para curvas em que a força é plotada versus a distância verdadeira ponta–amostra.

Uma curva de força não reproduz interações ponta-amostra, mas sim o resultado de duas contribuições: interação ponta-amostra, $F(D)$, e a força restauradora da haste. Tais resultados podem ser entendidos por meio da construção esquemática do gráfico mostrado na Figura. 1.8.

Figura 1.8- Representação gráfica de uma curva de força. Em (a), a curva $F(D)$ (curva de força-distância) representa a força de interação e as linhas 1, 2 e 3 representam a força elástica da haste; em (b) é esquematizado a curva de força correspondente (curva de força-deslocamento)¹⁸.

Na Figura 1.8, $F(D)$ representa a força de interação ponta-amostra, dada pela força interatômica de Lennard-Jones¹⁹, $F(D) = \frac{-A}{D^7} + \frac{B}{D^{13}}$, supondo que nenhuma força de superfície tenha sido introduzida. Nesta equação D é a distância entre a ponta e a amostra, e A e B são constantes. O primeiro termo é atrativo e é a interação instantânea dipolo-dipolo entre moléculas, que é a força de van der Waals. O segundo termo é repulsivo, e se refere a repulsão eletrostática sentida pelos elétrons em cada molécula quando os orbitais começam a se sobrepor.

A força ponta-amostra obtida por meio de uma força interatômica Lennard-Jones, serve somente para fornecer uma simples descrição qualitativa do mecanismo envolvido em aquisição de curvas de força-deslocamento¹⁸. Em particular, a força atrativa entre superfícies geralmente segue uma lei de força $-D^n$ com $n \leq 3$ (e não $n=7$) e a parte repulsiva da força é muito mais complexa que o modelado por força

Lennard-Jones.

Duas características da forma da curva (Figura 1.8) podem ser notadas: 1) a descontinuidade BB' e CC' e 2) a diferença nas curvas de aproximação e de afastamento. Essas formas são devidas ao fato de que na região entre b' e c' (Figura 1.8(a)) cada linha tem três intersecções, e portanto três pontos de equilíbrio. Dois desses pontos (entre c' e b e entre b' e c) são estáveis, enquanto que o terceiro ponto (entre c e b) é instável. Durante a fase de aproximação, a ponta segue a trajetória de c' para b e então “salta” de b para b' (do valor da força, de f_b para f_b'). Esse “salto” corresponde à descontinuidade BB' na Figura 1.8(b). Durante o afastamento, a ponta segue de b' para c e então “salta” de c para c' (de f_c para f_c'). Esse “salto” corresponde à descontinuidade CC' na Figura 1.8(b). Note que a região entre b e c não é mostrada.

A diferença no caminho entre as curvas de aproximação e afastamento é geralmente chamada de “histerese da curva de força”; as duas descontinuidades são chamadas “jump-to-contact (JTC)”^{*} (na curva de aproximação) e “jump-off-contact (JOC)”[†] (na curva de afastamento). A partir de B' até A , e de A para C ao longo da curva de afastamento, a ponta está em contato com a amostra e as linhas $B'A$ e CA são chamadas “linha de contato”. Antes de B na curva de aproximação, e de C' em diante, na curva de afastamento, a deflexão é quase zero e a linha horizontal é chamada “linha zero”. A origem da curva de força (ponto O na Figura 1.8 (b)) é geralmente colocada na intersecção entre a extensão da linha zero e a linha contato da curva de aproximação.

^{*} Termo relacionado com o fenômeno de instabilidade da haste, ao atingir uma certa distância da superfície, o gradiente de força ponta – amostra é maior que a constante elástica da haste, ocorrendo assim o “salto”.

[†] Termo relacionado a outra instabilidade, em que a haste se desprende da superfície, “salta” da superfície

A inclinação (coeficiente angular) das linhas 1,2 e 3 na Figura 1.8(a) é a constante elástica da haste, k_h , portanto, utilizando-se hastes com alta constante elástica, tanto a histerese como o “salto” diminuem e a extensão $b-c$, não mostrada, torna-se menor. Quando a constante elástica da haste é maior que o maior valor do gradiente de força da ponta-amostra, a histerese e o “salto” virtualmente desaparecem e a curva toda é mostrada.

Na ausência de ligações químicas, deformações não-elásticas ou forças de menisco, a força de interação pode ser descrita por uma força equivalente de Lennard-Jones e o mecanismo envolvido na aquisição de curva de força-deslocamento pode ser bem descrito pela Figura 1.8. É evidente que, também nesse caso, a descontinuidade CC' é maior que BB' . Essa é a razão mais importante da histerese da curva de força-deslocamento.

1.1.4.3 As Regiões da Curva de Força

A curva de força (Figura 1.9) pode ser dividida em três regiões: a linha de contato, a região de não-contato e a linha zero. A descrição de cada parte do gráfico da Figura 1.9(a) é mostrada com detalhes na Figura 1.9(b), onde está ilustrado o movimento da haste devido as interações agulha-amostra.

Analisando a Figura 1.9, temos:

(A) Do ponto 1 até a mudança para o ponto 2, o piezo está se estendendo para o contato com a agulha; portanto, não há contato algum. Nessa região, se a haste sentir uma força atrativa de longo-alcance ela defletirá para baixo fazendo contato com a superfície. No caso mostrado, existe uma força mínima de longo-alcance, assim este “não-contato” parcial da curva de força mostra não deflexão;

(B) No ponto 2 a agulha é puxada para baixo pelas forças atrativas próximas à superfície (como a ponta de prova está muito próximo da superfície, ela pode saltar para o contato se sentir força atrativa suficiente na amostra) até o ponto 3;

(C) Na direção do ponto 4 a agulha está pressionada contra a superfície, e a haste se desloca para cima. Se a haste é suficientemente rígida, a ponta de prova pode fazer uma indentação na superfície neste ponto. Nesse caso, o declive de contato parcial da curva de força pode fornecer informações sobre a elasticidade da superfície da amostra;

(D) Do ponto 4 para o ponto 5, o piezo começa a se retrair e a haste começa a voltar ao equilíbrio com as forças de superfície. A continuação do deslocamento do ponto 5 para o ponto 6 mostra que o piezo continua se retraindo e a haste se curva para baixo com a atração da superfície, retraindo assim a agulha devido à força de adesão e de ligação;

Figura 1.9 – Curva de força por Microscopia de Força Atômica. (a) ilustrando todas as possíveis regiões e os pontos onde ocorrem o destacamento e a atração da haste, e (b) ilustrando o movimento da haste em relação as forças de interação no sistema agulha-amostra.

(E) Do ponto 6 para o ponto 7 é mostrado o ponto de ruptura entre a agulha e a superfície. A haste retorna rapidamente a posição inicial e a continuação da retração do piezo pode ser vista na direção do ponto 7 a 8. Não há mais qualquer contato entre a agulha e a amostra.

A origem da curva de força O (Figura 1.8b) é geralmente colocado na intersecção entre o prolongamento da linha zero e a linha-contato da curva de aproximação. Em relação a Figura 1.8 (b), as distancias $O-\beta$ e $O-\gamma$ são chamadas “jump – to – contact distance” (D_{JTC})* e “jump-off-contact distance” (D_{JOC})†. O trabalho de adesão é igual a área entre a parte negativa da curva de retração e o eixo z . A histerese da curva é a diferença entre o trabalho de adesão e a área entre a parte negativa da curva de aproximação e o eixo z .

A região mais interessante da curva de força são as duas regiões de não-contato, contendo o JTC e o JOC (Figura 1.8). A região de não-contato na curva de aproximação fornece informações sobre forças atrativas ou repulsivas antes do contato. Em particular, o valor máximo da força atrativa é igual ao “Pull-on force” (força atrativa), isto é, o produto da deflexão da haste do JTC e k_h .

Outra descontinuidade ocorre quando, durante a retração, a constante elástica efetiva supera o gradiente de força, esse é o JOC. A D_{JOC} é sempre maior que a D_{JTC} . Isso ocorre por várias razões:

- 1) Durante o contato, algumas ligações adesivas são produzidas²⁰.
- 2) Durante o contato, a amostra prende e “envolve” a ponta, aumentando a área de contato; a força de adesão, assim, depende também da indentação²¹.
- 3) Força de menisco exercida pela camada de líquido contaminante atua contra o

* Distancia em que a haste “salta” para a superfície, relacionado com as forças de superfície.

† Distância em que a haste desprende-se da superfície, relacionado com a força de adesão.

“pull-off (desprendimento)^{22,23}. O “pull-off-force” (força de desprendimento), é o produto da deflexão da haste pelo sua constante elastica, k_h , e isso é igual a força de adesão, F_{ad} .

1.1.4.3.1 Linha Zero

A linha zero é obtida quando a ponta está muito longe da amostra e a deflexão da haste é quase zero. Quando se trabalha em líquidos, essas linhas dão informações sobre a sua viscosidade. A linha zero também exhibe um tipo de histerese que resulta em uma separação da linha de aproximação e afastamento. A histerese da linha zero é devida à viscosidade do ambiente (da atmosfera). A força viscosa puxa a haste para cima com a aproximação da amostra e a faz curvar-se para baixo quando a amostra é afastada. Essa histerese é influenciada pelo *scan rate* (taxa de varredura); quanto maior o *scan rate* maior a histerese. A separação entre a linha zero de aproximação e retração é em torno de 5 nm para a haste de 200 μm de comprimento, um *scan range* de 500 nm e *scan rate* de 40 $\mu\text{m/s}$ (em água). A oscilação desta linha é resultante da interferência entre a forma de reflexão na haste e a reflexão na superfície (Figura 1.10)¹⁸.

Figura 1.10– Representação esquemática da interferência entre o feixe de laser refletido pela face da haste (cantilever) e o feixe espalhado pela superfície da amostra, resultando em uma oscilação da linha zero. A oscilação resultante tem um período espacial determinado pelo comprimento de onda do laser e pela geometria do microscópio¹⁸.

1.1.4.3.2 Linha de Contato

A linha de contato pode fornecer informações sobre a rigidez da amostra, definida como a força de carga dividida pela profundidade da penetração, sendo a sua dimensão N/m. E ainda dentro deste contexto, pode-se medir a dureza da amostra. A forma do segmento da curva de aproximação indica se a amostra está se deformando em resposta à força da haste, e sua inclinação pode ser utilizada para se obter informação sobre a dureza da superfície em estudo. A dimensão utilizada para dureza é Pa (pascal = newton/m²)¹¹.

As pesquisas sobre dureza em filmes ultrafinos (da ordem de 10 a 30 nm), são de interesse no que se refere ao recobrimento com camadas de proteção, para aumentar a durabilidade, por exemplo, de discos magnéticos. Macroscopicamente, a dureza está determinada pela carga normal aplicada, dividida pela área superficial. Isto é o chamado número de dureza de Rockwell ou de Vickers. A dureza também pode ser definida pela carga normal aplicada dividida pela área de contato projetada, entre o indentador e a amostra, denominada número de dureza de Knoop ou de Berkovich²⁴.

A caracterização da dureza de filmes de menos de 100 nm de espessura só pode ser feita com um aparelho do tipo do AFM, já que com ele se tem a possibilidade de medir diretamente a área indentada. Antes de janeiro de 1989, alguns autores reportaram ter feito indentadores em laboratório, com resolução em força de 100 nN mas, o melhor sem dúvidas é o reportado por Burnham e Colton²⁵, usando um AFM, com uma resolução de 1 nN e de profundidade de 0,02 nm.

Conhecendo a constante de mola da haste e o movimento no eixo z da amostra, temos a carga aplicada. O quociente entre a carga aplicada e a área de indentação, determina a dureza da amostra. A profundidade de penetração é definida

como a diferença entre a distância que se moveu a amostra, e o deslocamento sofrido pela ponta.

Os componentes importantes na técnica para se medir a dureza são os sensores de força e a ponteira, a qual deve possuir uma geometria apropriada para indentação e uma dureza maior que a da amostra a ser estudada. Outro elemento que é muito importante nestas experiências é o sistema de posicionamento e localização pois, uma vez indentada a amostra, é necessário achar exatamente o local da indentação para se realizar a varredura. Uma técnica muito utilizada é aquela onde muitas indentações iguais são feitas em diversos locais da amostra para não haver o problema de localização.

A partir da linha contato, da curva de força, é possível obter informações sobre o comportamento elásto-plástico dos materiais. Considerando um material idealmente elástico, como mostrado na Figura 1.11(a), durante a curva de aproximação, isto é, de O para A , a ponta introduz na amostra uma profundidade δ , causando uma deformação. Durante a retração a ponta volta de A para O , e já que a amostra é elástica, ela recupera sua forma, exercendo sobre a ponta a mesma força. Daí as curvas de carga e descarga, isto é, as linhas de aproximação e retração se sobrepõem.

Se a amostra é idealmente plástica (Figura 1.11(b)), ela sofre uma deformação durante a curva de carga, e quando a ponta é retirada, ela não retorna a sua forma original e a carga diminui, visto que a penetração (profundidade) permanece a mesma, ou seja, foi produzido uma deformação permanente.

A maior parte das amostras possui um comportamento entre o elástico e o plástico, de modo que as curvas de carga e descarga raramente sobrepõem-se. Em particular, a uma profundidade de penetração obtida, a força da curva de descarga é

menor que a força da curva de carga (Figura 1.11(c)). A diferença entre a linha contato de aproximação e de retração é chamado de “histerese carga-descarga”.

Figura 1.11 - Curva carga versus profundidade de penetração para um material: (a) Idealmente elástico, (b) Idealmente plástico, e (c) Idealmente elasto-plástico. H' é a “indentação plástica de carga nula”, isto é, a profundidade de penetração em que a força da curva de descarga é igual a zero. H é a “deformação elástica de carga nula”, isto é, a distância que a amostra retorna ¹⁸.

1.1.4.3.3 Região de não – Contato

1.1.4.3.3.1 Força Atrativa (Pull-On Force)

O *mergulho para o contato* (jump-to-contact) é uma das quantidades importantes que se pode medir em uma curva força–deslocamento; essa descontinuidade ocorre quando o gradiente de força ponta–amostra é maior que a constante elástica da haste.

Hao et al. ²⁶ obtiveram uma expressão analítica para curvas de força. O sistema haste–amostra pode ser descrito por meio de um potencial U_{tot} que é a soma de três potenciais: $U_{\text{ha}}(D)$, $U_{\text{h}}(\delta_{\text{h}})$ e $U_{\text{a}}(\delta_{\text{a}})$, onde U_{ha} é o potencial de interação entre a ponta e a amostra, $U_{\text{h}}(\delta_{\text{h}})$ é o potencial elástico de Hooke da haste, e $U_{\text{a}}(\delta_{\text{a}})$ é o potencial que descreve a deformação da amostra e é obtido, em uma primeira

aproximação, pela lei de Hooke, o potencial elástico da haste e amostra são:

$$U_h(\delta_h) = \frac{k_h(\delta_h)^2}{2} \text{ e } U_a(\delta_a) = \frac{k_a(\delta_a)^2}{2}, \text{ em que } k_h \text{ e } k_a \text{ são as constantes elásticas}$$

da haste e da amostra. Geralmente, a força de interação pode ser escrita como:

$$F_{ha} = \frac{-\partial U_{ha}}{\partial D} = -\frac{C}{D^n}, \quad [1.5]$$

onde C e n dependem do tipo de força que age entre a ponta e a amostra. A força expressada em [1.5] leva em consideração somente a parte atrativa da interação, isto é, somente a interação antes do contato com a amostra¹⁸.

1.1.4.3.3.2 Força de Desprendimento (Pull-Off Force)

A força de desprendimento é representado pelo segmento 6-7 da Figura 1.9 e é resultante da atração sentida pela haste. Esse segmento mostra o “salto” da haste para fora da amostra quando a força restauradora da haste excede as forças adesivas. A força no ponto 6 é a força de adesão total entre a ponta e a amostra. Esta é a chave para a informação necessária a estudos de adesão.

O tipo de forças de interação dependem de vários fatores, como o tipo de ambiente (ar, liquido, vácuo) e/ou tipo de material (ponta ferromagnética, amostra isolante ou não, etc.). A fim de relacionar as energias de superfície da ponta, a energia de superfície da amostra e a força de adesão, é necessário avaliar a deformação da ponta e a área de contato. Isto pode ser feito por meio de diferentes teorias que serão apresentadas no Capítulo 3.

1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, CH.; WEIBEL, E. *Phys. Rev. Lett.* v.49 (1), p.57, 1982.
- 2 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, CH. *Phys. Rev. Lett.* v.56, n. 9, p.930, 1986.
- 3 Scanning Probe Microscopy – Training Manual. Berkley, San Jose, 1998.
- 4 WICKRAMASINGUE, H. K. *Sci. Am.* v.261, n. 4, p.98, 1989.
- 5 PAULO S. P. H JR. Estudo de filmes finos automontados de proteínas por U.V e microscopia de força atômica. São Carlos, 1999. 142p. Tese doutoramento - . Físico – Química,.. Universidade de São Paulo.
- 6 HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P. DA.; BERNARDES FILHO, R.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p 51, 1997.
- 7 RODRIGUES, S. G. Estudos de técnicas de microscopia para caracterização estrutural de heteroestruturas. São Carlos, 1997. 105p. Dissertação – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 8 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. John Willey & Sons, Inc, 1978.
- 9 TABOR, D. Gases, Liquids and Solids and other States of Matter. 3rd. ed, Cambridge University Press, 1991.
- 10 ISRAELACHVILLI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. San Diego, Acedemic Press Inc, 1992, 450p.
- 11 ZANETTE, S. I. <http://152.84.252.125/apostila/38.html>
- 12 WIESENDANGER, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy – *Methods and Applications*. Cambridge University Press 1994, 637p
- 13 ROTSCH, CH.; RADMACHER, M. *Langmuir*. v.13, p.2825, 1997.
- 14 AOKI, T.; HIROSHIMA, M.; KITAMURA, K.; TOKUNAGA, M.; YANAGIDA, T. *Ultramicroscopy*. v. 70, p.45, 1997.
- 15 MIZES, H. A.; LOH, K-G.; MILLER, R. J. D.; AHUJA, S. K.; GRABOWSKI E., F. *Appl. Phys. Lett.* v. 59, p.2901, 1991.
- 16 FLORIN, E-L.; MOY, V. T.; GAUB, H. E. *Science*. v.264, p.415, 1994.
- 17 CAPPELLA, B.; BASHIERI, P.; FREDIANI, C.; MICCÓLI, P.; ASCOLI, C. *IEEE Engineering in Medicine and Biology*. v.16, p.58, 1997.
- 18 CAPPELLA, B.;DIETLER, G. *Surface Science Reports*. v.34, p.1, 1999.
- 19 ATKINS, P. W. Physical Chemistry. Oxford University Press, Oxford, 1978.
- 20 JOHNSON, K. L. *Tribology International*. v.31, n.8, p.413. 1998.
- 21 WEISENHORN, A.L.; MAIVALD, P.; BUTT, H. J.; HANSMA, P. K. *Phys. Rev. B*. v.45, p.11226, 1992.
- 22 BURNHAM, N.A.; COLTOHN, R. J.; POLLOCK, H. M. *J. Vac. Sci. Technol.* v. A9, p.2548, 1991.
- 23 WEISENHORN, A.L.; HANSMA, P. K.; ALBRECHT, T. R.; QUATE, C. F. *Appl. Phys. Lett.* v.54, p.2651, 1989.
- 24 BHUSHAN, B. Tribology and Mechanics of Magnetics Storage Devices. Springer, Berlin, Heidelberg, 1990.
- 25 BURNHAM, N. A. ; COLTON, R. J. *J. Vac. Sci. Technol.* v.7, n 4, 1989.
- 26 HAO, H. W.; BARO, A. M.; SAENZ, J. J. *J. Vac. Sci. Technol.* v.B 9, p.1323, 1991.

CAPÍTULO 2

2 MINERAIS DO SOLO

2.1 ASPECTOS GERAIS

Solos são materiais que resultam do intemperismo ou meteorização das rochas, por desintegração mecânica ou decomposição química¹. Por decomposição química, através de agentes como água, temperatura, vegetação e vento formam-se os pedregulhos e areias (solos de partículas grossas) e até mesmo os siltes (partículas intermediárias) e, somente em condições especiais, as argilas (partículas finas).

Por decomposição química entende-se o processo em que há modificação química ou mineralógica das rochas de origem. O principal agente é a água e os mais importantes mecanismos de ataque são a oxidação, hidratação, carbonatação e os efeitos químicos da vegetação¹.

Reconhecem-se cinco fatores na formação do solo: material original (rocha), tempo (idade), clima, topografia e organismos vivos. Da combinação dos quatros últimos fatores atuando em diferentes intensidades sobre o mesmo material original, podem resultar diferentes tipos de solo.

Os minerais* encontrados nos solos são os mesmos das rochas de origem (minerais primários), além de outros que se formam na decomposição (minerais secundários). Quanto à composição química dos principais minerais componentes dos solos grossos, agrupamo-los em:

Silicatos → feldspatos, mica, quartzo[†], serpentina, clorita, talco;

Óxidos → hematita, magnetita, limonita;

Carbonatos → calcita, dolomita;

Sulfatos → gesso, anidrita.

A classe mineral dos silicatos é de maior importância do que qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos comuns são silicatos², correspondendo, assim a classe química máxima entre os minerais. Contêm vários elementos, dos quais os mais comuns são o sódio, o cálcio, o magnésio, o alumínio e o ferro, em combinação com o silício[‡] e o oxigênio, formando freqüentemente estruturas químicas muito complexas.

Com algumas exceções de menor significação, todos os minerais que formam as rochas ígneas são silicatos, constituindo, assim, mais que 90% da crosta da Terra. O solo do qual se retira, em última instância, os alimentos é constituído, em grande parte, de silicatos. O tijolo, a pedra, o concreto e o vidro utilizados na construção civil são silicatos ou seus derivados. Os silicatos também são empregados no fabrico de materiais cerâmicos, que possuem grande importância e contribuem para o padrão de vida atual da humanidade. Têm-se, portanto, os importantes motivos e razões para se estudar os silicatos.

* Mineral é uma substância inorgânica e natural, com composição química e estrutura definidas¹.

[†] Minerais (quartzo e mica) utilizados em nossa pesquisa para caracterização de superfície e caracterização de forças adesivas.

[‡] Outro material utilizado em nossa pesquisa. Quando exposto ao ar ambiente forma-se SiO₂.

A relação do raio do íon silício tetravalente ($R_{Si} = 0,42 \text{ \AA}$) para o do íon oxigênio ($R_O = 1,32 \text{ \AA}$) é de 0,318. Esta relação de raios indica que a coordenação 4 será o estado estável dos agrupamentos silício-oxigênio. A unidade fundamental sobre a qual se baseia a estrutura de todos os silicatos consiste em 4 íons de oxigênio nos vértices de um tetraedro regular rodeando o íon de silício tetravalente e coordenado por este. A forte ligação que une os íons de oxigênio e silício é estimada mediante o uso do conceito de eletronegatividade de Pauling como sendo 50% iônica e 50% covalente. Isto significa que embora a ligação se origine em parte da atração de unidades de cargas opostas, ela implica também a participação de elétrons e interpenetração das superestruturas eletrônicas dos íons envolvidos².

Os silicatos podem ser classificados em 6 classes distintas, como mostrado na Tabela 2.1

Tabela 2.1 – Classificação dos silicatos².

Classe	Arranjo dos tetraedros/SiO ₄	Relação Si :O	Exemplo do mineral
Nesosilicatos	Isolados	1:4	Olivina, (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Sorossilicatos	Duplo	2:7	Hemimorfita, Zn ₄ (Si ₂ O ₇)(OH). H ₂ O
Ciclossilicatos	Anéis	1:3	Berilo, Be ₂ Al ₂ (Si ₆ O ₁₆)
Inossilicatos	Cadeias (simples) Cadeias (duplas)	1:3 4:11	Enstatita, Mg ₂ (Si ₂ O ₄) Tremolita, Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₆
Filossilicatos	Folhas	2:5	Muscovita, KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais	1:2	Quartzo, SiO ₂

2.1.1 FILOSSILICATOS

Como está implícito na derivação do nome deste grupo (grego: phyllon – folha), todos os seus numerosos membros encontram-se em forma de escamas e

possuem clivagem[§] distinta. São em geral, moles e de densidade relativamente baixa. Suas lamelas de clivagem podem mostrar flexibilidade e elasticidade. Todas estas peculiaridades características, originam-se da predominância, na estrutura, da folha silício–oxigênio estendida indefinidamente. Nesta folha, mostrada na Figura 2.1(a) (modelo de empacotamento) e, esquematicamente, na Figura 2.1(b), três dos quatro oxigênios em cada tetraedro SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma relação $\text{Si}:\text{O} = 2:5$. Esta unidade estrutural denomina-se, algumas vezes, “folha de siloxana”.

Figura 2.1 – (a) desenho em diagrama mostrando o tetraedro SiO_4 isolado e (b) estrutura em folha dos tetraedros em uma rede hexagonal (c) modelo de Si_2O_5 (estrutura em folha)².

As micas são um grupo de minerais caracterizados por uma ótima clivagem laminar e boa elasticidade. Distinguem-se duas variedades principais : a muscovita (mica branca) e a biotita (mica preta).

A muscovita (Figura 2.2) possui uma clivagem altamente perfeita nos planos $\{001\}$, permitindo o desdobramento do mineral em folhas muitíssimo finas. As lâminas são muito flexíveis, elásticas, transparentes e incolores. Quando apresentam-se em blocos mais espessos, são translúcidas com matrizes claras do amarelo,

[§] É a propriedade que tem uma substância cristalina em dividir-se em planos paralelos. Ela se dá graças à estrutura íntima do respectivo mineral. Os planos de clivagem são sempre paralelos a uma face possível do cristal.

castanho, verde e vermelho. Frequentemente, a muscovita contém pequenas quantidades de ferro ferroso e férrico, magnésio, cálcio, sódio, lítio, flúor e titânio.

Figura 2.2 – Desenho em diagrama da estrutura da muscovita, mostrando íons de potássio entre as placas² (a); esquema em 3 D da estrutura da muscovita com a perspectiva perpendicular ao eixo-*c* (direção vertical) com vermelho = oxigênio, roxo = potássio, cinza = alumínio e verde = silício (b); vista da muscovita ao longo dos eixos *a* e *b* mostrando as micelas ligadas por íons (c)³.

A muscovita é empregada principalmente como material de isolamento na fabricação de aparelhos elétricos. Muitas das pequenas partes usadas para isolamento elétrico fabricam-se como folhas delgadas de mica cimentadas entre si. A muscovita é usada como material transparente, nas portas de fornos, em lanternas, etc². O rejeito da fabricação de folhas de mica, é empregado na manufatura de papéis de parede para lhes dar brilho reluzente, misturados com óleos para fins de lubrificação e no

isolamento de calor.

2.1.2 TECTOSSILICATOS

Quase três quartos da crosta rochosa da Terra é constituída de minerais formados em torno de uma estrutura tridimensional de tetraedros SiO_4 ligados uns aos outros (Figura 2.3). Isto resulta numa estrutura fortemente unida, estável, em que a relação Si:O é 1:2. Em sua forma mais simples a estrutura SiO_2 é eletricamente neutra e não contém outras unidades estruturais.

O quartzo é o mais importante dos minerais do grupo dos silicatos. Sua composição química é SiO_2 (sílica cristalina pura). Os seus cristais apresentam a forma de um prisma hexagonal, tendo sua base a forma de pirâmide hexagonal¹. O quartzo possui brilho vítreo, habitualmente incolor ou branco mas, com frequência, pode apresentar-se colorido por diversas impurezas como lítio, sódio, potássio, alumínio, ferro férrico, manganês bivalente e titânio.

Figura 2.3 – Ligação tridimensional. Os tetraedros estão ligados entre si pelos quatros vértices em um arranjo de três dimensões, formando um cristal. A rigidez do conjunto provém das fortes ligações Si–O–Si entrecruzadas, que são como as vigas de uma construção opondo-se a qualquer deformação⁴.

O quartzo ocorre como um constituinte importante das rochas ígneas que possuem um excesso de sílica, tais como o granito. Nas rochas, o quartzo está associado principalmente como o feldspato e a muscovita. O quartzo ocorre em grandes quantidades: como areia, nos leitos dos rios e sobre as praias, e como um constituinte dos solos.

Como areia, o quartzo é empregado na argamassa e no concreto como fundente, como abrasivo e na manufatura do vidro e dos tijolos de sílica. Sob a forma de pó, é empregado na fabricação da porcelana, nas tintas, nas lixas, e nas massas destinadas a alisar a madeira antes de ser pintada. Sob a forma de quartzito e de arenito, é usado como pedra de construção e para fins de pavimentação² além de outras aplicações em aparelhos ópticos e científicos.

Existem pelo menos oito modos diferentes segundo os quais os tetraedros ligados podem compartilhar todos os oxigênios e, do mesmo modo, construir uma estrutura tridimensional contínua eletricamente neutra. Estes oito modos de arranjos geométricos correspondem aos oito polimorfos conhecidos de SiO_2 . Cada um destes polimorfos tem sua morfologia externa característica, dimensões de cela e energia reticular próprios.

2.1.3 SILÍCIO

O silício (Figura 2.4) não se encontra na Natureza de forma isolada, mas sim combinado com o oxigênio na forma de dióxido de silício, e com oxigênio e diversos metais, na forma de silicatos. Os silicatos e a sílica representam 60 % da crosta terrestre. O tetraedro SiO_4 é a unidade estrutural primária de todas estas substâncias. Na verdade, os silicatos são um grupo de compostos muito extenso, surgindo da

combinação de íons metálicos ou íons negativos bastante complexos, com unidades SiO_4 .

A sílica é encontrada em quase todos os organismos vivos. As folhas das urtigas, por exemplo, estão revestidas de milhares de microcristais de silício. É possível que o silício tenha desempenhado um papel importante, ou mesmo indispensável, no aparecimento da vida da Terra. O padrão de deposição de sílica nas plantas é biologicamente específico, sendo possível identificar as plantas pelo exame microscópico das partículas de sílica. Por vezes, a presença de sílica parece indiciar uma maior resistência da planta a diversas doenças ou insetos.

Os tecidos humanos contêm normalmente 6 a 90 mg de sílica por 100 gramas de tecido muscular; no entanto, esta percentagem varia com a idade. Os pulmões têm cerca de 10 mg na infância e podem chegar às 2000 mg em 100 g de tecido na velhice. Certas profissões, em que as pessoas estão mais expostas a poeiras ricas em silício, como os mineiros, pedreiros ou os oleiros, podem provocar doenças pulmonares graves como a silicose.

Em estado livre, o silício é um sólido cinza-escuro, duro, de brilho metálico e estrutura cristalina semelhante a do diamante. Suas propriedades químicas se assemelham às do carbono, relativamente inerte à temperatura ambiente e experimentando, com o aquecimento, um notável aumento de sua reatividade com os halogêneos (flúor, cloro, bromo e iodo) e com certos metais. Como não se combina diretamente com o oxigênio, não entra em combustão na atmosfera. Em presença de flúor, no entanto, o silício inflama-se e produz óxido.

O dióxido de silício, também conhecido por sílica, é um dos mais importantes compostos de silício que ocorre na natureza, surgindo em três formas cristalinas distintas: quartzo, tridimita e cristobalita. Estas duas últimas formas encontram-se

apenas em rochas vulcânicas e não possuem aplicações industriais.

Sabe-se que lâminas de silício comerciais, mantidas em atmosfera normal de laboratório, apresentam uma camada superficial de óxido (óxido nativo) e uma camada de contaminação por hidrocarbonetos**, com espessuras da ordem de 70 Å e 20 Å, respectivamente⁵. A camada de contaminação, apesar de estável, deve ser removida do substrato para que se possa obter uma superfície isenta de impurezas.

Figura 2.4 – (a) estrutura bidimensional do silício; (b) estrutura cristalina do silício. Cada átomo do silício se liga a quatro átomos vizinhos através da ligação covalente, ou seja, pares de elétrons (da última camada do Si) são compartilhados entre dois átomos. Os elétrons das camadas internas giram em torno do núcleo⁶.

Para remoção de impureza da superfície do silício, são empregados diversos métodos, com diferentes graus de dificuldade, como a eliminação de hidrocarbonetos devido a exposição à radiação ultravioleta e posterior desoxidação com HF em H_2O ⁸, desengraxe com H_2SO_4 à 200°C e posterior desoxidação com HF em etanol⁹, desengraxe com solventes orgânicos, solução sulfocrômica e posterior desoxidação com HF em etanol¹⁰, dentre outros.

** Composto contendo apenas carbono e hidrogênio⁷.

2.2 INTERAÇÕES SOLO-ÁGUA

O solo para os propósitos da física do solo, pode ser assumido como um sistema multicomponente, integrado pelas fases sólida, líquida e gasosa ¹¹. A porção do espaço poroso não ocupada pela fase líquida é complementada pela fase gasosa. Portanto, a fase líquida pode estar presente nos poros do solo de forma completa (solo saturado) ou parcialmente presente (solo não saturado); as fases líquida e gasosa chegam a ocupar uma grande parte do volume do solo e compõem a porosidade total ¹¹.

As partículas sólidas minerais (fase sólida) do solo são divididas em três frações, chamadas frações texturais: areia, silte e argila. Existem muitas classificações para definir as escalas de tamanho dessas partículas, mas as mais usualmente adotadas são: a escala proposta pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSC) e a escala proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), e se encontram esquematizadas na Figura 2.5 ¹¹.

0,002 0,05 0,1 0,25 0,5 1,0 2,0mm							
argila	silte	muito fina	fina	médla	grossa	muito grossa	ca s calho
		areia					
segundo USDA							
0,002 0,02 0,2 2,0mm							
argila	silte	fina		grossa			ca s calho
		areia					
segundo ISSC							

Figura 2.5– Escala proposta pela sociedade Internacional de Ciência do Solo (ISSC), acima, e a escala proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), abaixo ¹¹.

A fase gasosa caracteriza a porosidade de aeração do solo ou porosidade livre de água, a qual contém gases como CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , e vapor de água. A fase líquida, isoladamente, caracteriza a umidade do solo e é representada pela água ou solução do solo, contendo íons como H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , H^+ , NH_4^+ , etc.

A água contida no solo (Figura 2.6) pode ser classificada em:

1. Água de constituição → é a que faz parte da estrutura molecular da partícula sólida;
2. Água adesiva ou adsorvida → é aquela película de água que envolve e adere fortemente a partícula sólida;
3. Água livre → é a que se encontra em uma determinada zona do terreno, enchendo todos os seus vazios, o seu estudo rege-se pelas leis da Hidráulica;
4. Água hidróscópica → é a que ainda se encontra em um solo ao ar livre;
5. Água capilar → é aquela que nos solos de grãos finos sobe pelos interstícios capilares deixados pelas partículas sólidas, além da superfície livre da água.

As águas livre, hidróscópica e capilar são as que podem ser totalmente evaporadas pelo efeito do calor, a uma temperatura maior que 100°C ¹⁰.

Nos solos finos (siltosos e argilosos), os quais possuem vazios de diâmetro reduzido, a altura capilar será maior do que nos solos grossos (pedregulhos e arenosos). A contração dos solos é explicada pelos fenômenos capilares. Com efeito, quando toda a superfície de um solo está submersa em água, não há força capilar.

A medida que a água vai sendo evaporada, vão se formando meniscos entre os seus grãos e, conseqüentemente, surgirão forças capilares, que aproximam as partículas. Existe, assim, agindo sobre o solo e em todas as direções, uma pressão,

chamada, “pressão capilar”, que cresce à medida que se evapora a água. Esta compressão produzida pela pressão capilar explica, desse modo, a contração dos solos durante o seu processo de perda de umidade.

Em relação a água adsorvida, podemos acrescentar a atividade da superfície dos solos finos. As investigações sobre as propriedades das frações muito finas dos solos mostram que a superfície das partículas possuem uma carga elétrica negativa, cuja intensidade depende primordialmente de suas características mineralógicas; atividades físicas e químicas decorrentes dessa carga superficial constituem a chamada atividade da superfície do mineral.

Figura 2.6— Ilustração da água contida no solo. Onde mostra os tipos de água contido no solo. A altura capilar que a água alcança em um solo, se determina considerando sua massa como um conjunto de tubos capilares, formado pelos seus vazios. Na realidade, estes “tubos” são irregulares.

Em contato com a água, cujas moléculas são polarizadas (H^+ , OH^-), as partículas sólidas atraem seus íons positivos H^+ , formando assim uma película de água adsorvida, denominada camada adsorvida (Figura 2.7). Suas propriedades são diferentes das da água comum, em vista da grande pressão a que está submetida pelas forças eletrostáticas de adsorção ¹.

Um estudo sobre o processo de adsorção e suas propriedades são descritas com mais detalhes no Capítulo 3, onde a espessura da camada de água adsorvida é determinada e relacionada com a pressão de disjoining.

Figura 2.7- Ilustração da camada adsorvida.

2.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CAPUTO, H. P. *Mecânica dos solos e suas aplicações*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.- MEC, v.1, 1973.
- 2 DANA, J. D. *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos S. A., v.2, 1970.
- 3 <http://pubpages.unh.edu/~harter/soil702.html>
- 4 <http://www.infotech.ns.utexas.edu/crystal/silicate.htm>
- 5 AKITOSHI ISHIZAKA, A.; NAKAGAWA, K.; SHIRAKI, Y. *Low-Temperature Surface Cleaning of Silicon and its Application to Silicon MBE*. Proceedings of 2nd International Symposium on Molecular Beam Epitaxy and Related Clean-Surface Techniques, Tokyo, 1982. A-10-2: p.183-186. APUD: <http://www.las.inpe.br>.
- 6 <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>
- 7 ATKINS, P. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. São Paulo, Bookman, 2002.
- 8 TAKAHAGI, T.; NAGAI, I.; ISHITANI, A.; KURODA, H. *J. Appl. Phys.*, v.64, n.7, p. 3516, 1988.
- 9 GRUNTHANER, P. J.; GRUNTHANER, F. J.; FATHAUER, R. W.; LIN, T. L.; HECHT, M. H.; BELL, E. D.; KAISER, W. J.; SCHOWENGERDT, E. D.; MAZUR, J. H. *Thin Solid Films*, v.183, p.197, 1989.
- 10 FENNER, D. B.; BIEGELSEN, D. K.; BRINGANS, R. D. *J. Appl. Phys.*, v.66, n.1, p.419, 1989.
- 11 PREVEDELLO, C. L. *Física do solo*. 1996. 446p.

CAPÍTULO 3

3 ADESÃO

A adesão é um fenômeno pelo qual dois materiais em contato formam uma região de ligação adesiva que é capaz de sustentar e transmitir tensões.

Força de adesão é a força máxima necessária para separar dois corpos. Se um corpo é indentado dentro do segundo corpo, então uma força extra é necessária a fim de separá-los. Na curva de força por AFM, a força de adesão está relacionada com a força de desprendimento, que é uma função do raio de curvatura local, da distância interatômica de equilíbrio, do módulo elástico reduzido da ponta e amostra, bem como do trabalho de adesão (ver apêndice A).

Quando dois corpos são trazidos para o contato, forças de superfícies estão presentes, e o trabalho necessário para manter os dois corpos unidos é conhecido como força de adesão ou simplesmente adesão. Vem sendo observado, na literatura, que fenômenos de superfície podem estar relacionados à forças entre moléculas e, em particular, a uma assimetria em uma interface.

3.1 FORÇAS DE SUPERFÍCIE

Nesta seção serão apresentados quatro classes gerais de forças de superfícies de longo–alcance : eletrostática, eletrodinâmica, eletromagnética, e forças líquidas. Por causa da extensão desse assunto, essa seção é necessariamente escrita numa forma resumida. (para mais detalhes consultar Israelachvili¹). Forças de curto–alcance, que são as forças devido a ligação química ou metálica, não serão discutidas em detalhes neste trabalho, embora elas possam alterar as medidas de interação adesiva e atrativa.

A nova família de microscópios, denominada Microscópios por Varredura de Sonda (SPM), realiza medidas qualitativas e quantitativas dessas forças de superfície, portanto são interações relevantes em nosso sistema. Dependendo do sistema ponta–amostra a ser estudado, o mecanismo de interação predominante pode variar.

3.1.1 FORÇAS ELETROSTÁTICAS

Interações eletrostáticas são freqüentemente criadas pela presença de cargas localizadas ou dipolos, bem como pela polarização do substrato devido a diferença de potencial entre a ponta e a amostra. No caso do SFM, a interação eletrostática tem sido usada para se estudar propriedades eletrostáticas de diferentes amostras, tais como estruturas microeletrônicas, cargas em superfícies isolantes, ou domínios ferromagnéticos. As interações eletrostáticas têm um caráter de longo–alcance e são geralmente mais fortes que outras interações de longo–alcance como interações de van der Waals ou magnéticas, para uma ponta não–magnética.

3.1.1.1 Campos eletrostáticos induzidos

Quando duas superfícies entram em contato, em geral trocam cargas e, se após o contato se separam, ficam carregadas com cargas opostas. Isto se observa nos eventos mais corriqueiros do dia a dia, como em partículas de gelo das nuvens, a sola do sapato em contato com o carpete e as partículas de toner nas copiadoras e impressoras eletrofotográficas. Apesar disto, os fenômenos de triboeletrificação (eletrificação de contato) ainda não foram explicados totalmente.

A eletrificação por contato é classificada em três categorias: contato metal – metal, metal–isolante e isolante–isolante. No contato metal–metal, que é o único que se conhece bem, foi mostrado que existe corrente de elétrons até que os dois níveis de Fermi* se equilibrem. As outras duas categorias não têm sido até agora bem entendidas e há dados conflitantes, como por exemplo, que no contato metal–isolante com vários metais, a carga do isolante só depende do último metal utilizado para o contato. Outras opiniões, mantêm a idéia de que o isolante acumula a carga de cada contato, para cada metal independentemente. Identificando os sítios de carga com resolução atômica, isto pode ser melhor entendido.

A Microscopia de Força Eletrostática (EFM) permite pesquisar as propriedades elétricas na superfície da amostra. O princípio é simples: considerando o sistema amostra–haste, se houver alguma carga na superfície, esta induzirá outra igual e de sentido contrário numa ponta metálica. Isto terá como consequência uma força atrativa, proporcional à carga (e inversamente proporcional ao quadrado da distância), que faz a haste sofrer uma deflexão no sentido da superfície da amostra,

assim a força imagem, F_I , é dada por ²:
$$F_I = \frac{-q_1 q_2}{4\pi\epsilon_m \epsilon_0 r^2} \left(\frac{\epsilon_a - \epsilon_m}{\epsilon_a + \epsilon_m} \right)$$
, onde ϵ_m e ϵ_a são

* maior nível de energia ocupado à temperatura zero absoluto.

as permissividades[†] do meio e da amostra, respectivamente, q_1 e q_2 , são as cargas do elétron ($q = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$), r é a distância interatômica.

Para metais cuja a permissividade é infinita, o termo entre parênteses aproxima-se de um. Por causa da alta permissividade dos líquidos, se o sistema é imerso em um líquido, a força é drasticamente reduzida e pode até ser repulsiva (isto é, positiva), dependendo dos valores relativos de ϵ_m e ϵ_a .

Em um modelo simplificado de EFM, assume-se que a ponta condutora é uma esfera de raio, R_p , e a superfície da amostra um plano, assim, a aproximação de Derjaguin (será mais detalhada na seção 3.1.2.1.4) pode ser aplicada:

$$F_{\text{esfera-plano}}(d) = 2\pi R_p \varpi_{\text{planos}}(d), \quad [3.1]$$

onde $\varpi_{\text{planos}}(d)$ é uma energia de interação por unidade de área para duas superfícies planas.

3.1.1.2 Campos eletrostáticos aplicados

Aplicando uma voltagem entre a ponta e a amostra, formando um capacitor entre eles, a energia guardada no campo elétrico é igual a $\varpi = -1/2 C_d V^2$, onde C_a e V é a capacitância entre a ponta e a amostra e a voltagem aplicada, respectivamente. A capacitância de duas placas paralelas separadas por uma distância d_{pl} é $\epsilon_0 A_{pl} / d_{pl}$, onde A_{pl} é a área da placa e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Portanto, o trabalho por unidade de área para dois planos é $\varpi(\delta)_{\text{planos}} = -\epsilon_0 V^2 / 2d_{pl}$, e

[†] Permissividade é a razão entre o deslocamento elétrico num meio e a intensidade do campo elétrico produzido nele. É uma medida da polarizabilidade das suas moléculas, isto é, sua capacidade de se orientar de tal modo a “neutralizar” uma determinada carga nas suas proximidades.

utilizando-se da aproximação de Derjaguin temos $F(\delta)_{\text{esfera-plano}} = -\frac{\varepsilon_0 \pi R_p V^2}{d_{pl}}$.

A presença de um material dielétrico com constante dielétrica[‡] ε_m de espessura $b/2$ sobre cada eletrodo (ponta e amostra), modificará a equação para

$$F(\delta)_{\text{esfera-plano}} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_0 \pi R_p V^2}{[\varepsilon_m \delta + b(1 - \varepsilon_m)]}.$$

3.1.1.3 Campos eletrostáticos naturais (“patch – charge”)

Se não houver voltagem aplicada entre dois condutores que formam um capacitor, ainda pode haver um campo eletrostático entre eles. Burnham et al.^{3,4} estudaram a origem desses campos elétricos devido a anisotropia da função trabalho e as correspondentes “patch charges[§]”. Essas pequenas regiões de cargas são devidas a diferentes valores da função trabalho em regiões não-equivalentes da superfície da amostra. As regiões podem ser não-equivalentes devido a preparação da superfície, a uma distribuição desigual de adsorbatos, a orientação cristalográfica, ou a variações na geometria local⁵.

O campo elétrico emanado de áreas que contenham adsorbatos, que podem ser modelados como camadas de dipolos, são fortes o bastante para induzirem cargas superficiais na amostra. A força resultante ponta-amostra é conhecida como “patch charge forces^{**}”. O cálculo dessas forças é complexo, por causa da natureza complexa do campo elétrico associado com a camada de dipolo, e porque a distribuição das

[‡] A força entre duas partículas carregadas é reduzida se entre elas estiver um meio de alta “constante dielétrica”. Constante dielétrica é a razão entre a permissividade absoluta do meio e ε_0 .

[§] Pequenas regiões de cargas.

^{**} Força devido a pequenas regiões de cargas.

cargas induzidas por ligações próximas é fortemente dependente de sua geometria.

A força resultante pode ser tanto repulsiva (Figura 3.1), como atrativa, isto porque as cargas imagens estão sempre com sinais opostos, e portanto, a força sempre torna-se atrativa quando a distância entre a ponta e a amostra é reduzida.

Figura 3.1 – Comportamento geral de forças eletrostáticas e forças eletrodinâmicas como uma função da separação ponta-amostra δ . Forças capacitivas aproximadamente seguem uma lei tipo $1/\delta$, com as forças de van der Waals seguindo uma lei tipo $1/\delta^2$. “Patch charge forces” podem primeiro ser repulsivas antes de se tornarem atrativas².

3.1.2 FORÇAS ELETRODINÂMICAS

3.1.2.1 Forças de Van der Waals

Não há somente uma única força de van der Waals (vdW), mas sim forças de van der Waals. A terminologia das forças de vdW abrangem três forças de origens

diferentes. A contribuição dominante é a força de London^{††} ou dispersão, devido ao momento de dipolo instantâneo não-nulo de todos os átomos e moléculas.

3.1.2.1.1 Forças de dispersão

Para o entendimento das forças de dispersão é preciso considerar os elétrons oscilando. A posição de um elétron em torno do núcleo de um átomo não é fixo com o tempo; ele oscila, gerando uma flutuação do campo de dipolo. O campo interage com os átomos próximos, induzindo momentos de dipolo elétrico instantâneos que são sempre atrativos. Este fenômeno é conhecido como força de dispersão, que age entre todas as moléculas. Para moléculas apolares, a força de dispersão é a única que age entre elas.

A equação de London dada por $W(r) = -\frac{3h\nu\alpha^2}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$ fornece o potencial de

dispersão $W(r)$ entre duas moléculas não – polares distanciadas uma da outra por r . Os elétrons orbitam o núcleo em uma frequência ν , h é a constante de Planck, e α é a polarizabilidade do átomo.

A força de dispersão atua entre todos os materiais, porque todos os átomos possuem flutuação de elétrons. Para dois átomos com $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = 10^{-30} m^3$, $h\nu = 30^{-18} J$ e distância interatômica de $2 \times 10^{-10} m$; temos: $E = -1.2 \times 10^{-20} J$. Esta energia é três vezes maior que a energia térmica $k_B T$ a 300K, assim, a força de dispersão não pode ser ignorada a temperatura ambiente.

^{††} As interações das forças de van der Waals devidas especificamente às flutuações dos elétrons em moléculas ficaram conhecidas com o nome de London, e estão presentes até em moléculas polares permanentes e tem um papel muito importante em fenômenos diversos tais como *adesão*, *tensão superficial* e muitos outros.

As moléculas não-polares possuem dipolos flutuantes finitos e grandes momentos multipolares em intervalos de tempo muito curtos, os quais interagem, dando lugar a forças de dispersão entre os dipolos flutuantes. Para as moléculas não polares, a distribuição eletrônica é, em média, simétrica. Mas, a cada instante, uma parte da molécula possui mais elétrons que outra, assim, cada molécula (ou átomo) se comporta como polar. Esta "polarização" varia constantemente em grandeza e direção, tem-se, então, momentos flutuantes.

As forças de dispersão geralmente são maiores que as de orientação e de indução, exceto no caso de moléculas polares muito fortes, como as da água. As forças de dispersão ou, em geral, as forças de van der Waals são normalmente atrativas e crescem rapidamente quando as moléculas, átomos ou corpos se aproximam uns dos outros. A relação força-distância para a parte atrativa é descrita normalmente por uma potência da distância D : $F_{\text{vdW}}(D) \propto -1/D^7$.

Quando as separações D são maiores que alguns nanômetros, as forças de dispersão sofrem retardo de origem relativista, levando a um decaimento mais rápido das forças com a distância, que pode ser descrito por $F^{\text{ret}}_{\text{vdW}}(D) \propto -1/D^8$.

Este efeito pode ser explicado da seguinte maneira: quando dois átomos estão separados por uma certa distância, o tempo que leva o campo elétrico de um átomo para chegar em outro e voltar pode ser da mesma ordem do período da própria flutuação do dipolo. Isto se deve porque a distância percorrida pela luz durante a rotação de um elétron num átomo de Bohr é da ordem de 100 nm. A frequência da órbita de um elétron num átomo de Bohr é de $3,3 \times 10^{15}$ c/s. Assim, no seu retorno, o campo encontra o dipolo instantâneo, com uma direção diferente da original e menos favorável para uma interação atrativa. Como consequência do aumento da separação, a energia de dispersão entre os dois átomos começa a decair mais rapidamente que

r^{-6} , chegando a r^{-7} para $r > 100$ nm. Este é o denominado efeito de retardo e, por isso, as forças de dispersão entre moléculas e partículas a "grandes distâncias" chamam-se forças retardadas.

Para duas moléculas no espaço livre, os efeitos de retardo iniciam-se a uma distância de aproximadamente 5 nm entre elas e, portanto, não são de muito interesse. Entretanto, num meio onde a velocidade da luz é menor, os efeitos começam a distâncias menores e tornam-se importantes se a interação ocorre num meio líquido. Nota-se que apenas a energia de dispersão sofre efeitos de retardo; as energias de indução ou de orientação, à frequência zero, não sofrem este efeito a nenhuma distância, de forma tal que, quando a separação aumenta, as contribuições inicialmente fracas, acabam dominando a interação. Isto significa que, à medida que a distância aumenta, a dependência da energia de van der Waals entre duas moléculas varia como $-1/r^6 \rightarrow -1/r^7 \rightarrow -1/r^6$.

As forças de dispersão retardadas, isto é, à distâncias "muito grandes" são conhecidas pelo nome de forças de Casimir. As forças não-retardadas recebem o nome de forças de London.

3.1.2.1.2 Forças de indução e orientação

A segunda contribuição das forças de vdW é a força de Keesom, que se origina da atração entre dipolos permanentes de rotação. A interação entre momentos de dipolos de rotação e a polarizabilidade de todos os átomos ou moléculas gera a terceira contribuição, a força Debye. O potencial de interação entre átomos ou moléculas de cada força é uma função de $1/r^6$. A força de dispersão é a mais importante componente das forças de vdW porque todos os materiais são

polarizáveis, ao passo que forças Debye e Keesom, tem que possuir dipolos permanentes presentes (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Forças de van der Waals: a) forças de orientação (Keesom); b) forças de indução (Debye); c) forças de dispersão (London).

3.1.2.1.3 Constante de Hamaker

A constante de Hamaker, Λ , reflete a força de interação de vdW para dois corpos 1 e 2 num meio 3, com permissividades ϵ_i , e índices de refração n_i . Toda lei de interação depende do formato geométrico dos corpos e da constante de Hamaker, Λ , que inclui todas as informações físico-químicas⁶: $\Lambda = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$, em que C é a constante do potencial do par átomo-átomo e ρ_i é o número de átomos por unidade de volume.

Usando a teoria de Lifshitz, a constante de Hamaker para a interação do meio 1 e 2 através do meio 3 pode ser expressa como¹:

$$\Lambda_{132} \cong \frac{3}{4} K_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} [(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}]} \quad [3.2]$$

O exame dessa equação revela que para materiais idênticos através de algum

meio ($\epsilon_1=\epsilon_2$ e $n_1=n_2$), Λ é positivo e as forças de van der Waals são sempre atrativas, ao passo que se ϵ_3 e n_3 são intermediários a ϵ_1, n_1 e ϵ_2, n_2 , isto é, $n_1 < n_3 < n_2$ ou $n_2 < n_3 < n_1$, Λ é negativo e as forças de van der Waals tornam-se repulsivas. Em particular, com uma escolha apropriada do meio de imersão, as forças de van der Waals podem ser reduzidas em mais de duas ordens de grandeza, para pequenas separações ponta–amostra, o que é desejável para se fazer imagens de amostras moles e delicadas.

Se ϵ_3 e n_3 são iguais a permissividade e o índice de refração de qualquer dos dois corpos ($\epsilon_3=\epsilon_1$ e $n_3=n_1$), Λ desaparece. Para $\epsilon_3 = n_3 = 1$ (ar ou vácuo), Λ é sempre positivo. Em outras palavras, as forças de van der Waals podem ser atrativas, repulsivas ou nulas. A escolha do meio onde um experimento de AFM é executado auxilia o controle dessas forças entre a ponta e a amostra. Esta análise refere-se somente a materiais dielétricos e não–condutores.

Para interações envolvendo meios condutores como metais, suas constantes dielétricas estáticas são infinitas e a fórmula da equação [3.2] não é aplicável. Para dois metais interagindo através do vácuo, a constante $\Lambda \approx (3/16\sqrt{2})\hbar\nu_e \approx 4 \times 10^{-19} J$.

Outra forma usada para se obter valores aproximados para constantes de Hamaker desconhecidas são as relações de combinação, dada por:

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad [3.3]$$

Na Tabela 3.1 estão listados as constantes de Hamaker para materiais geralmente usados em experimentos de AFM.

Tabela 3.1– Constantes de Hamaker ($\times 10^{-20}$ J) obtidas em ar (valores em *itálico*) ou água (valores em **negrito**) para os materiais mais comuns em experimentos de AFM⁷.

	Si ₃ N ₄	Silício	Mica	Quartzo
Si ₃ N ₄	<i>16.7^(a), 16.2^(c)</i> 4.85^(a), 6.07^(b)	<i>16.84^(b)</i> , 6.75^(b)	<i>12.8^(a)</i> , 2.45^(a), 3.40^(b)	<i>10.8^(a)</i> , 1.17^(a), 1.9^(b)
Silício		<i>18.65^(b)</i> , 9.75^(b)	<i>12.63^(b)</i> 3.48^(b)	<i>10.26^(b)</i> 1.92^(b)
Mica			<i>9.86^(a), 9.64^(c)</i> , 1.34^(a), 2.01^(b)	<i>8.01^(a)</i> 0.69^(a), 1.19^(b)
Quartzo				<i>6.5^(a), 6.39^(c)</i> , 0.46^(a), 0.77^(b)

(a)- Bergstron⁸; (b) – Senden & Drummond⁹, (c) usando a relação [3.2]⁷.

3.1.2.1.4 Cálculo das Forças de Interação para AFM

Afim de se modelar as interações em AFM, é necessário estudar interações entre superfícies. Iniciou-se este estudo considerando um potencial na forma $W(r) = -C/r^n$, onde C e n são constantes que dependem do tipo de forças agindo na amostra. Assumindo que o potencial é aditivo (a força entre dois átomos não é afetado pelos átomos vizinhos), a energia de interação entre corpos macroscópicos pode ser obtida segundo uma integração. No caso de duas esferas interagindo de raio R_1 e R_2 em uma distância D (Figura 3.3), a força $F(D)$ pode ser obtida pela integração sobre pequenas seções circulares de superfície $2\pi x dx$ em ambas as esferas¹⁰, $F(D) = \int_D^\infty 2\pi x f(Z) dx$, em que $f(Z)$ é a força normal por unidade de área.

Usando uma aproximação⁷, temos $x^2 \cong 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2$ e

$$Z = D + z_1 + z_2 = D + \frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Assim a força é dada por :

$$F(D) \cong \int_D^{\infty} 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} f(Z) dZ = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \varpi_{\text{planos}}(D), \quad [3.4]$$

em que $\varpi(D)$ é o potencial de interação entre duas superfícies planas.

A equação [3.4] é conhecida como a aproximação de Derjaguin, onde é importante enfatizar que não é necessário especificar o tipo de interação $f(Z)$. Esse fato implica que a equação [3.4] é correta para qualquer tipo de força, atrativa, repulsiva ou oscilante. Da aproximação de Derjaguin, tomando $R_2 \gg R_1$, é possível obter a força entre uma esfera e uma superfície plana, dada pela relação [3.1].

Figura 3.3– Geometria empregado na aproximação de Derjaguin. As duas esferas de raio R_1 e R_2 estão a uma distância D . A força é integrada sob pequenas seções circulares de raio x e altura dx em distancias $Z=D+z_1+z_2$.

Energias de van der Waals entre corpos macroscópicos no vácuo podem ser calculadas através da integração somente na aproximação em que as forças de van der Waals é considerada aditiva e não – retardada. As leis de interação obtidas via integração são listados na tabela 3.2 para as geometrias mais comuns.

A aproximação de Derjaguin é um método útil pelo qual se determina uma lei de força para a geometria plano – esfera, que determina que se a energia de interação

por unidade de área, ϖ , como uma função da separação para dois corpos planos paralelos semi – infinitos é conhecida, então a lei de força para uma esfera próxima a um plano torna – se [3.1].

A suposição usada para se obter essa expressão é que tanto a extensão das forças e a separação (D) são muito menores que o raio da ponta. Em alguns SPM, esta suposição não pode manter – se⁷.

Tabela 3.2- Interações de van der Waals para as geometrias mais comuns. R é o raio das esferas, D é a distância entre corpos interagindo, e Λ constante de Hamaker.

Geometria	Interações
Duas esferas	$\varpi = -\frac{\Lambda}{6D} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$
Esfera – superfície plana	$\varpi = -\frac{\Lambda R}{6D^2}$
Duas superfícies planas	$\varpi = -\frac{\Lambda}{12\pi D^2}$, por unidade de área

E da tabela 3.2, concluí-se que a força entre uma esfera e um plano é:

$$F(D)_{\text{esfera-plano}} = 2\pi R \varpi_{\text{planos}}(D) = -2\pi R \frac{\Lambda}{12\pi D^2} = -\frac{\Lambda R}{6D^2}. \quad [3.5]$$

É bom ressaltar que no caso de se utilizar a água como um meio, a constante de Hamaker pode diferenciar dos valores acima em até 67% devido aos diferentes padrões de água utilizados nos cálculos⁷.

3.1.3 FORÇAS ELETROMAGNÉTICAS

Interações magnéticas são devidas a dipolos magnéticos da ponta e da amostra. Essa interação é usada na Microscopia de Força Magnética (MFM) para estudar domínios magnéticos na superfície da amostra¹¹. Forças magnéticas são

realmente importantes quando a ponta e a amostra demonstram comportamento magnético, por exemplo, quando ambas são ferromagnéticos. Esta situação não é encontrada em sistemas de AFM (contato e não – contato), mas modificações da instalação (arranjo) do sistema do AFM padrão tem sido feito de forma que as propriedades magnéticas dos materiais possam ser investigadas na nanoescala.

O típico microscópio de força magnética está configurado tal que tanto a ponta como a amostra são ferromagnéticos. Estima-se ou mede-se o momento magnético da ponta e aplica-se a equação $\vec{F} = \nabla(\vec{m}\vec{B})$ para se determinar o campo estacionário da amostra, onde m é o momento magnético e B é densidade de fluxo magnético.

Alternativamente, um microscópio configurado com uma ponta ferromagnética e uma amostra paramagnética ou diamagnética também detectará uma força magnética por causa da interação entre o momento magnético induzido na amostra e o campo divergido da ponta. Ainda uma terceira configuração se dá com uma ponta paramagnética ou diamagnética e uma amostra ferromagnética. Aqui, o campo disperso da amostra pode induzir um momento magnético na ponta para criar uma força. Esta última interação pode ser relativamente fraca.

Considerando uma ponta padrão de silício e amostras com superfícies isolantes/semicondutoras, geralmente estudado em sistemas de AFM, a interação magnética não é significativa¹².

3.1.4 Forças líquidas

3.1.4.1 Em Ar

3.1.4.1.1 Espessura da camada de água adsorvida em sólidos

Adsorção é a formação de uma camada de gás, de líquido, ou de sólido sobre a superfície de um sólido ou, menos freqüentemente, de um líquido. Distinguem-se dois tipos de adsorção, que dependem da natureza das forças envolvidas. Na adsorção química verifica-se a aderência, por ligações químicas de moléculas, ou átomos, ou íons, à superfície adsorvente. Na adsorção física as moléculas adsorvidas estão ligadas por forças de van der Waals, mais fracas¹³. Quando exposto a vapores (por exemplo, ar atmosférico) duas superfícies sólidas em contato ou próximas do contato podem ter uma camada superficial de moléculas adsorvidas, ou uma ponte capilar de líquido condensado, entre ambos. Cada um desses efeitos pode modificar drasticamente a adesão entre eles.

Quando se coloca um gás ou vapor em contato com uma superfície limpa de um sólido, parte do gás ou vapor permanecerá ligada à superfície da amostra na forma de uma camada adsorvida. O sólido é geralmente chamado de adsorvente, e o gás ou vapor de adsorbato. É possível que ocorra também uma absorção uniforme no interior do sólido, e como nem sempre é possível distinguir experimentalmente adsorção de absorção, o termo genérico sorção é usado para descrever o fenômeno genérico de admissão de gases em sólidos.

Qualquer sólido pode adsorver uma certa quantidade de gás; a intensidade ou grau dessa adsorção no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás e da área da superfície efetiva do sólido. Os adsorventes mais notáveis são sólidos altamente porosos e pós finamente divididos. A relação entre a quantidade de gás adsorvida em equilíbrio a uma dada temperatura, e a pressão do gás, é conhecida

como isoterma de adsorção.

As forças envolvidas na adsorção de gases e vapores em sólidos podem ser forças (van der Waals) não específicas, ou forças específicas mais fortes, tais como as que se manifestam durante a formação de ligações químicas. As primeiras são as responsáveis pela adsorção física e as últimas pela adsorção química.

Derjaguin et al.¹⁴ distinguiram entre dois tipos de forças de superfície. O primeiro tipo inclui força eletrostática de longo – alcance ($> 500 \text{ \AA}$), por exemplo, dupla camada difusa (“Double Difuse Layer” – DDL) e forças de curto – alcance ($< 100 \text{ \AA}$) que são forças de van der Waals e forças de hidratação, responsável pelas interações moleculares e mudanças estruturais em moléculas de água próximas da superfície do sólido. O segundo tipo é composto de forças de longo – alcance devido a sobreposição de duas regiões interfaciais. O efeito combinado das interações interfaciais resulta em uma diferença de potencial químico entre o líquido no filme adsorvido e o bulk do líquido. Essa diferença de potencial pode ser expressado como uma força interfacial equivalente por unidade de área da interface, chamada por Derjaguin et al.¹⁴ como Pressão disjoining (Π).

A pressão de disjoining é uma função da espessura do filme (h), e pode ser visto como uma diferença entre uma componente normal ao filme de pressão p_n (em equilíbrio com a fase gasosa $p_n = p_g$) e a pressão na fase líquida do Bulk p_L , isto é, $\Pi(h) = p_n(h) - p_L = p_g - p_L$. A pressão disjoining é a soma de várias componentes; as maiores componentes da isoterma $\Pi(h)$ em meios porosos são: molecular $\Pi_m(h)$; eletrostática $\Pi_e(h)$; estrutural $\Pi_s(h)$; e adsorptiva $\Pi_a(h)$, dada por:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h).$$

Segundo Tuller et al.¹⁵, a componente molecular se origina de interações

moleculares de van der Waals entre macroobjetos (por exemplo: placas paralelas de argila). A forma da isoterma da pressão disjoining, $\Pi(h)$, é determinada pela natureza de forças superficiais. Enquanto a componente molecular, $\Pi_m(h)$, está sempre presente, a influência das outras componentes depende das propriedades superficiais, polaridade do líquido e sua composição, e adsorção de componentes dissolvidos.

Filmes espessos de água ($h > 500 \text{ \AA}$) ou soluções aquosas eletrolíticas são estáveis principalmente por causa da componente eletrostática da pressão disjoining. Esta componente é calculada através da solução da equação de Boltzmann – Poisson para a dupla camada difusa (DDL) com condições de contorno apropriadas.

O caso mais simples considerado aqui é o de um filme adsorvido em uma superfície plana, por causa somente da interação interfacial induzida por forças moleculares de longo – alcance (van der Waals). A relação entre a pressão disjoining $\Pi(h)$ e a espessura do filme adsorvido, h , para o filme planar é dado por:

$$h^3 = \frac{A_{svl}}{6\pi\rho\Pi(h)}, \quad [3.6]$$

Considerando somente adsorção (nenhuma interação capilar), pode-se igualar a pressão disjoining com a pressão de vapor relativa pela equação de Kelvin ¹⁶:

$$\Pi(h) = \frac{R_U T}{V_m} \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right), \quad [3.7]$$

onde V_m é o volume molar do líquido ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$), R_U é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e p/p_{sat} é a pressão de vapor relativa (que é igual a umidade relativa $HR/100$).

Assim, igualando as equações [3.6] e [3.7], temos a espessura da camada adsorvida, h :

$$h^3 = \frac{A_{svl} v_m}{6\pi\rho KT \ln(HR/100)} = \frac{A_{svl} V_m}{6\pi\rho RT \ln(HR/100)} \quad [3.8]$$

onde v_m é o volume molecular ($v_m = MM/\rho N_A$).

A espessura mínima necessária para que o filme precursor de água se espalhe pela amostra é dado por Bruinsma ¹⁷. A altura do filme precursor não pode ficar abaixo de um certo mínimo, ζ , que é:

$$\zeta = a_0 \left(\frac{\gamma_{sv}}{S} \right) \quad [3.9]$$

onde $a_0 = \left(\frac{A}{6\pi\gamma_{sv}} \right)^{1/2}$ é o comprimento molecular, γ_{sv} é a energia interfacial sólido – vapor e S é o coeficiente de espalhamento ($S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$), sendo γ_{sv} a energia interfacial sólido – vapor (ver Apêndice A para mais detalhes).

A presença de uma segunda superfície modifica a Equação [3.7] para 15,18,19,20:

$$-\Pi(H, h) = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) = \frac{A_{svl}}{6\pi h^3} - \frac{A_{llv}}{6\pi (H-2h)^3} + \frac{A_{svl}}{6\pi (H-h)^3}, \quad [3.8]$$

onde H é o espaçamento entre as placas e h é a espessura da camada de água adsorvida em equilíbrio. O filme torna-se instável e coalesce quando $\frac{\partial \Pi}{\partial t}(H, h) = 0$.

Assim, negligenciando o último termo da equação [3.8], tem-se a espessura crítica dada por ¹⁹:

$$h_c = \frac{H_c}{2 + \left(\frac{-2A_{llv}}{A_{svl}} \right)^{1/4}}. \quad [3.9]$$

Obs.: as equações [3.8;3.9] são utilizadas para substratos idênticos (por exemplo, (amostra de silício + água adsorvida) – vapor – (água adsorvida+ ponta de silício)).

A atração mútua através do “gap” afeta a estabilidade do filme líquido, e numa certa espessura crítica (h_c) os dois filmes formam uma “ponte” líquida seguido por uma ascensão e depressão espontânea; a interface líquido – vapor move-se para os limites da placa (vide Figura 3.4). Essa transição de fase de vapor para um líquido denso é conhecido como condensação capilar, e foi observada experimentalmente com o SFA por Christenson¹⁹.

Figura 3.4- Adsorção em superfícies planas e entre placas paralelas: (a) única superfície, (b) placas paralelas, e (c) ascensão e depressão do líquido entre as placas, as setas indicam a direção do movimento do líquido.

3.1.4.1.2 O Efeito da Condensação Capilar na Adesão

Quando uma esfera de raio R_p está em contato com um plano, um capilar de água condensada é formado em torno das superfícies em contato, como mostrado na Figura 3.5. O raio capilar, r_c , é calculado geometricamente considerando $R_p \gg r_m$ como a seguir²¹:

$$r_c = \sqrt{2R_p r_m (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \quad [3.10]$$

onde θ_1 e θ_2 São os ângulos de contato entre a água e a amostra e entre a água e a ponta, respectivamente, e r_m é o raio de curvatura do menisco.

Em equilíbrio a curvatura do menisco ($1/r_c + 1/r_m$) está relacionada com a pressão relativa de vapor (umidade relativa para água), p/p_{sat} , pela tão conhecida equação de Kelvin³³:

$$\left(\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_m} \right)^{-1} = r_K = \frac{\gamma V}{RT \ln(p/p_s)}, \quad [3.11]$$

onde r_K é o raio de Kelvin e V_m é o volume molar ($\gamma V_m / RT = 0.54 \text{ nm}$) para água em 20°C). O raio de Kelvin corresponde ao inverso da curvatura média da interface.

Figura 3.5 – Característica da ponte líquida formada entre superfícies esféricas e planas.

Considerando que uma pressão de Laplace é gerada dentro do líquido, dada por³³,

$$P = \gamma_L \left(\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_m} \right) \approx \frac{\gamma_L}{r_m} \quad (\text{para } r_m \gg r_c), \quad [3.12]$$

que atua em uma área πr_m^2 , entre as duas superfícies, desta forma resultando na atração entre elas com uma força (c – capilar) dada por:

$$F_{Ad}^C = 2\pi R_p \gamma_{LV} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2). \quad [3.13a]$$

Considerando dois materiais idênticos, $\theta_1 = \theta_2$, têm-se:

$$F_{Ad}^C = 4\pi R_p \gamma_{LV} \cos \theta \quad [3.13b]$$

Essa equação indica que a força de adesão causada pela tensão superficial da água é independente do raio do capilar, r_c .

Um outro parâmetro que deve ser incluído na expressão acima [3.13b], é a força de adesão de contato sólido – sólido dentro do anel de líquido.

Esta equação foi deduzida através do trabalho de adesão. Se o trabalho de adesão é dado por:

$$\varpi_{ikj} = \varpi_{ik} + \varpi_{kk} - \varpi_{ik} - \varpi_{jk} \quad [3.14]$$

onde k é o meio de interação e j e i são os materiais em contato, para dois materiais idênticos, tem-se:

$$\varpi_{iki} = \varpi_{ii} + \varpi_{kk} - 2\varpi_{ik}, \quad [3.15]$$

onde as energias de coesão são dadas por $\varpi_{ii} = 2\gamma_i$ e $\varpi_{kk} = 2\gamma_k$ e o trabalho de adesão é dado por $\varpi_{ik} = \gamma_{ik} - \gamma_i - \gamma_k$.

Substituindo os termos de energia de superfície na Equação [3.15], tem-se:

$$\varpi_{iki} = 2\gamma_{ik} \quad [3.16]$$

Considerando, então, dois planos idênticos (i =sólido(s)) no vácuo (k = vácuo), a força de adesão segundo a equação [3.1] torna-se:

$$F = 2\pi R_p \varpi_{iki} = 4\pi R_p \gamma_{ik} = 4\pi R_p \gamma_s \quad [3.17]$$

Considere-se, agora, a situação real de trabalho, onde a força de adesão para uma superfície com uma camada de água adsorvida, resulta em:

$$F = 4\pi R_p \gamma_{SL}, \quad [3.18]$$

Assim, a força de adesão total é dada pela soma das Equações [3.13b] e [3.18]:

$$F_{Ad}^T = 4\pi R_p (\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}) = 4\pi R_p \gamma_{SV} \quad [3.19]$$

onde γ_{LV} é a tensão superficial do líquido condensado e γ_{SL} é a tensão superficial sólido – líquido. O primeiro termo é devido a pressão capilar no anel, o segundo termo está associado a uma interação através do líquido do anel, isto é, a interação sólido – sólido dentro do anel líquido.

Na ausência de vapor condensado ($r_k \rightarrow 0$), a força de adesão [3.19] se reduz a [3.17].

Considerando, agora, um caso real em que se tem dois planos distintos em contato em ar ambiente, podemos formular a força de adesão de uma forma mais complexa. A força de adesão devido o contato sólido-sólido é dada através da aproximação de Derjarguin:

$$F(D) = 2\pi R_p \varpi_{ikj}(D) = 2\pi R_p (\varpi_{ij} + \varpi_{kk} - \varpi_{ik} - \varpi_{jk}) \quad [3.20]$$

onde, o trabalho de adesão, ϖ_{ij} , pode ser dado por

$$\varpi_{ij} = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right) \text{(equação [A.10] do apêndice A)}.$$

Juntando-se as componentes capilares e de van der Waals, (Equações [3.13] e [3.20]), tem-se a força de adesão total no sistema ponta – amostra:

$$F_{Ad} = 2\pi R \left\{ \gamma_{kv} (\cos \theta_i + \cos \theta_j) + (\varpi_{ij} + \varpi_{kk} - \varpi_{ik} - \varpi_{jk}) \right\} \quad [3.21]$$

3.1.4.2 Em Líquidos

A alta permissividade de líquidos tem um forte efeito nas interações entre a ponta e a amostra. Existem também outros efeitos devido a presença de líquidos, tais como forças estruturais e de dupla camada difusa.

3.1.4.2.1 Dupla Camada Elétrica (Teoria de DLVO)

Quando o conjunto haste-agulha-amostra é imerso em um líquido polar tal como água, cargas superficiais na ponta e na amostra podem ser induzidas pelo fluido. Isto pode ocorrer pela ionização ou dissociação de espécies da superfície ou pela adsorção de íons da solução. Para manter a neutralidade elétrica, íons de cargas opostas aproximam-se da superfície da ponta e da amostra para formar uma dupla camada elétrica difusa. Se a ponta e amostra são trazidas para o contato, uma forte força repulsiva é observada por causa da sobreposição das duplas camadas elétricas.

Quando totalmente imersa em líquido, a força entre duas superfícies é completamente modificada em relação as medidas realizadas no vácuo ou ar. A atração de van der Waals é geralmente reduzida, mas outras forças passam a desempenhar um papel que pode qualitativamente mudar a extensão e até o sinal da interação.

Até a poucos anos atrás, acreditava-se que somente duas forças operavam entre duas superfícies em um líquido tal como a água: a força atrativa de van der Waals e a força eletrostática de “dupla – camada”. Essas duas forças formam a base da bem conhecida teoria de Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO), ou sua versão mais moderna, a teoria DLVO estendida ou X – DLVO, resumidas na seqüência.

As energias de interação normalmente consideradas influentes na agregação e dispersão de minerais coloidais são originárias das forças de van der Waals e forças entre as duplas camadas elétricas das partículas.

As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água ou outro solvente, são sempre atrativas. Elas dependem da natureza da partícula e do

solvente e da distância entre as partículas, mas não dependem da carga das partículas, do valor do pH do meio, nem significativamente da concentração de eletrólito da solução.

O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão, e esta depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em muitos casos, do valor do pH do solvente. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração do eletrólito, mas, a uma dada carga superficial, independem da natureza da partícula.

As interações entre as forças de van der Waals e as elétricas são a princípio aditivas. Quando se admite que apenas essas duas forças determinam o grau de estabilidade dos colóides, tem-se a conhecida teoria DLVO - em referência a Derjaguin – Landau e Verwey – Overbeek, duplas de cientistas russos e holandeses, respectivamente, que nos anos 40 desenvolveram, independentemente, essa teoria. O procedimento comum consiste em calcular a energia livre total de interação (V_T) em função da distância de separação (H) entre as partículas (convencionalmente, atração é considerada negativa e repulsão positiva).

A Figura 3.6 mostra um exemplo típico de energia de interação quando duas partículas se aproximam, de acordo com a teoria DLVO, expressa pela equação [3.22], onde V_T designa a energia total de interação, V_W a energia devida às forças de van der Waals e V_E a energia devida às forças elétricas de repulsão.

$$V_T = V_W + V_E \quad [3.22]$$

As expressões para V_W e V_E , tanto para partículas idênticas como para partículas de natureza diferentes, estão bem estabelecidas nas seções anteriores. Salienta-se que a primeira energia da Equação [3.22] depende da geometria do

sistema e da constante de Hamaker, um parâmetro característico de todo material.

A constante de Hamaker possui unidade de energia e valores entre 10^{-20} e 10^{-19} J. No vácuo, essa constante é normalmente designada por Λ_{11} e, quanto maior seu valor, maior será a atração entre dois corpos de mesma natureza por forças de London - van der Waals. O segundo termo da Equação [3.22] depende do potencial zeta (ζ) e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica (k^{-1}) das partículas.

Figura 3.6- Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua de duas partículas. (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário).

O mínimo apresentado pela curva V_T da Figura 3.6, a uma distância muito pequena entre as partículas, é denominado mínimo primário. O sistema é dito instável, assim que as partículas se aproximam suficientemente, elas se agregam. Normalmente, a agregação é irreversível.

A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born (ou "hard core repulsion") que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam. Na prática, essa distância é difícil de ser definida, sendo comum negligenciar essa repulsão nos cálculos da energia de interação entre partículas. Na Figura 3.6, a repulsão de Born está representada por linha tracejada.

Pode ocorrer também o mínimo secundário, previsto pela teoria DLVO, onde há uma agregação (atração) mais fraca entre as partículas, facilmente desfeita por uma agitação moderada, causando a redispersão do sistema. O mínimo secundário ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou com partículas relativamente maiores.

A teoria DLVO clássica, com meio século de existência, avançou bastante com os resultados recentes de medição de forças superficiais em meio aquoso, por exemplo, utilizando o Microscópio de Força Atômica. Se por um lado os experimentos validaram a teoria em determinadas condições, por outro lado evidenciaram a possibilidade da existência de forças adicionais, de hidratação (repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), não previstas pela teoria clássica^{22,23}.

A inclusão da energia devida a essas forças, freqüentemente referidas na literatura como forças estruturais^{††} (em alusão à estrutura, ordenamento das moléculas de água na superfície das partículas), resulta na teoria DLVO estendida ("extended DLVO theory")^{24,25} ou teoria X-DLVO. É de interesse histórico o fato que um dos formuladores da teoria DLVO (o cientista russo Boris Derjaguin) defendeu tempos depois a inclusão das forças estruturais na teoria clássica²⁶.

3.1.4.2.2 Forças Estruturais (Teoria de X-DLVO)

Os conceitos da teoria X-DLVO são aplicáveis ao processo de flotação. Com efeito, a flotação pode ser vista como a interação entre duas "partículas": um mineral e uma bolha. Também estão presentes em outros processos físico-químicos de tratamento de minerais.

^{††} As forças estruturais - também referidas na literatura como *forças de solvatação*, ou *forças de hidratação* está mais detalhada no apêndice B.

A abordagem do tratamento de minerais coloidais pela teoria X-DLVO, no sentido lato, pode envolver outros componentes na energia total de interação entre partículas, além do originário de forças estruturais (V_S):

$$V_T = [V_W + V_E] + V_S + V_{Ass} + V_M + V_{Est} + \dots \quad [3.23]$$

V_S é o componente estrutural, como mencionado anteriormente, e pode ser devido a forças repulsivas de hidratação (V_{S+} , positiva) ou a forças atrativas hidrofóbicas (V_{S-} , negativa). V_{S+} resulta de mudanças na estrutura da água, induzidas por superfícies hidrofílicas hidratadas ou por íons hidratados na vizinhança da superfície das partículas. V_{S-} decorre da repelência da água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem, por causa de uma estruturação diferenciada da água na vizinhança das partículas.

V_{Ass} designa a associação hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coletores adsorvidos nas partículas. Considerando-se, então, duas situações distintas: para partículas naturalmente hidrofóbicas há apenas a presença do componente V_{S-} ; para partículas hidrofobizadas por coletores, tem-se o efeito de V_{S-} antes do contato das cadeias orgânicas (a molécula de água não 'discerne' uma superfície naturalmente hidrofóbica de outra artificialmente hidrofobizada), e de V_{Ass} reforçando a atração a uma distância menor de mútua aproximação. Essa separação da interação hidrofóbica total em duas parcelas foi sugerida por Lu et al. ²⁷. (No entanto, o efeito de V_{Ass} é de curto alcance (~ 1 nm), em comparação com o efeito de V_{S-} , que pode se estender a ~ 100 nm).

Os outros componentes da Equação [3.23] podem estar, freqüentemente, presentes no tratamento de minérios. V_M expressa a interação originária de forças magnéticas entre partículas submetidas à ação de um campo magnético. V_{Est} resulta do efeito estérico de repulsão, decorrente da interação entre as partes externas de

polímeros adsorvidos. As expressões de cada componente da Equação [3.23] podem ser usadas para prever ou interpretar o comportamento de minerais coloidais, ou seja, sua agregação (homo ou heteroagregação) ou dispersão.

Por exemplo, apenas para poucos minerais são conhecidos seus valores da constante de Hamaker. Na prática, as equações para cada componente de V_T são empregadas de modo semiquantitativo. Apesar disso, a utilização desse instrumental teórico tem sido objeto de crescente interesse por parte dos investigadores da área mineral ^{28,29}, provavelmente estimulados pelos avanços mencionados anteriormente que resultaram na moderna teoria DLVO.

3.1.5 FORÇAS QUÍMICAS

Forças químicas realmente representam as interações atomísticas (forças de curto – alcance), que são calculadas para cada par de átomos no sistema. Com exceção das forças químicas, somente a força imagem depende da configuração atômica da ponta e da superfície amostra, e também depende da carga dos átomos e não de suas identidades. Forças químicas em simulações atomísticas são resultantes de interações eletrostática carga–carga, interações repulsivas de curto–alcance devido a sobreposição dos orbitais eletrônicos e interações de van der Waals átomo–átomo.

As forças químicas são as interações mais importantes para o modo não–contato de obtenção de imagem, elas são as únicas interações que podem realmente distinguir identidades atômicas, e são, portanto, responsáveis pela resolução em imagens. Elas também definem a estrutura atômica da ponta e da superfície, e são responsáveis pelo deslocamento atômico quando a ponta está próxima da superfície. Para um estudo mais aprofundado em forças químicas sugere-se a consulta da tese de

Foster¹², 2001, onde o autor modela as interações para o modo não – contato em superfícies não–condutoras.

3.2 TEORIAS DE ADESÃO

No vácuo, existem forças de longo alcance de van der Waals e forças eletrostáticas (coulômbicas). Se duas superfícies estiverem separadas por pequenas distâncias, correspondentes a contatos moleculares ($D \approx 1 - 2 \text{ \AA}$), existirão forças adicionais tais como forças devido a ligação metálica, ligação covalente e ligação de hidrogênio além das forças químicas. Todas essas forças determinam a adesão entre corpos de diferentes geometrias, a energia interfacial e superficial de superfícies planas, e a resistência de materiais, contorno de grãos, rachaduras e outras junções adesivas.

Essas forças adesivas são freqüentemente bastante fortes para deformar elasticamente ou plasticamente a forma de dois corpos ou partículas quando estes entram em contato. Têm-se que as propriedades químicas e mecânicas da superfície e regiões próximas da superfície da ponta e amostra determinam o comportamento adesivo.

Se a máxima força observada na aproximação (o pull – on force) na ausência de instabilidades da haste é a mesma que a força de desprendimento, não existe nenhuma histerese de adesão. Histerese da adesão é a diferença de energia entre a carga e a descarga, e é proporcional a diferença entre as forças atrativas e as forças de desprendimento. A perda de energia presume - se ser transformada em calor via a geração de fônons.

Em mecânica de contato, nenhuma estrutura atomística para os materiais

ainda está evidente. Seis teorias são resumidas abaixo. Onde a mecânica de Hertz e DMT (Derjaguin–Muller–Toporov) comportam – se não–histeresicamente, isto é, quando a curva de carga e descarga são as mesmas.

3.2.1 TEORIA DE HERTZ

A teoria de Hertz data de 1881. Ela não leva em conta nenhuma força de superfície, nem histerese de adesão ($\varpi \rightarrow 0$). A ponta é considerada como uma esfera elástica lisa, enquanto que a amostra é uma superfície plana rígida. Para uma esfera (ponta) de raio R_p pressionada contra uma superfície plana com uma força F , a força de adesão, F_{Ad} , o raio de contato a_c e a deformação δ_{def} da ponta esférica são dados por [3.24], [3.25] e [3.26], respectivamente:

$$F_{Ad} = 0, \quad [3.24]$$

$$a_c = \sqrt[3]{\frac{R_p F}{E^*}}, \quad [3.25]$$

onde E^* é o módulo de Young reduzido, dado por $\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_p \nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i \nu_i^2}{E_i} \right)$, sendo

que E , E_i , ν_p , ν_i são os módulos de Young e coeficiente de Poisson da superfície plana (amostra) e da ponta, respectivamente.

A deformação é dada por:

$$\delta_{def} = \frac{a_c^2}{R_p} = \frac{F}{E^* a_c}, \quad [3.26]$$

onde F é a carga aplicada.

A geometria do contato–substrato está indicada na Figura 3.7. No limite de altas cargas ou baixas forças de superfície, um experimento de AFM pode seguir a teoria de Hertz. Em muitos casos, entretanto, a ponta do AFM é mais rígida que a

amostra, e considera-se a deformação da amostra plana, ou em outros casos, em ambas a amostra e a ponta. A teoria de Hertz não pode ser usado para calcular deformação de amostras assumindo a ponta rígida.

Quando forças de superfície devem ser consideradas, uma das quatro teorias descritas nas seções abaixo tem sido empregado.

3.2.2 TEORIA DE BRADLEY, DERJAGUIN – MULLER - TOPOROV (DMT) E JOHNSON – KENDALL - ROBERTS (JKR):

Apresenta-se por intermédio da literatura três teorias que levam em conta o efeito da energia de superfície na deformação do contato. A análise de Bradley considera duas esferas rígidas interagindo via um potencial Lennard – Jones. A força

total entre as esferas é $F(z) = \frac{8\pi\omega R}{3} \left(\frac{1}{4} \left(\frac{z}{z_0} \right)^{-8} - \left(\frac{z}{z_0} \right)^{-2} \right)$, em que z_0 é a separação

de equilíbrio, z é a separação entre os planos atômicos, R_{ef} é o raio efetivo das

esferas, $R_{ef} = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1}$, e ω é o trabalho de adesão no contato. A máxima força

adesiva ocorre quando $z=z_0$ e possui valor $-2\pi R\omega$.

Figura 3.7- Esquerda: esfera deformável (1) sob uma superfície rígida (2) na ausência (Hertz) e na presença (JKR) de adesão. Direita: esfera elástica se desprendendo do contato adesivo da superfície. O perfil da ponta esférica na teoria DMT é a mesma que na teoria de Hertz. F é a força de carga, R_p é o raio da esfera, δ_{pen} é a profundidade de penetração, a_{cH} e a_{cJ} são os raios de contato segundo a teoria de Hertz e de JKR¹.

Na teoria de DMT, a esfera elástica é deformada de acordo com a teoria de Hertz, mas em adição a carga externa F , as forças agindo entre os dois corpos fora da região de contato também são levados em consideração. Essas forças, sozinhas, produzem uma área finita de contato, e se uma carga externa é aplicada, a área de contato é aumentada. Se uma carga negativa é aplicada, a área de contato diminui até que ela alcance o valor zero, quando isso ocorre, a força de desprendimento alcança seu máximo valor. As expressões correspondentes para as quantidades das equações [3.24]– [3.26] considerando o sistema esfera-plano ($R_{ef} = R_p$), são calculadas minimizando a soma da energia elástica e da energia de superfície.

$$F_{Adh} = 2\pi R_p \varpi, \quad [3.27]$$

$$a_c = \sqrt[3]{\left(F + 2\pi R_p \varpi\right) \frac{R_p}{E^*}} \quad e \quad [3.28]$$

$$\delta_{def} = \frac{a_c^2}{R_p}. \quad [3.29]$$

A teoria de DMT é aplicável para sistemas com baixa adesão e pequeno raio

de ponta.

A teoria JKR negligencia forças de longo – alcance fora da área de contato e considera somente forças de curto – alcance dentro da região de contato. Com considerações JKR, as correspondentes equações das Equações [3-24] – [3-26] são:

$$F_{Ad} = \frac{3}{2} \pi R_p \varpi, \quad [3.30]$$

$$a_c = \sqrt[3]{\frac{R_p}{E^*} \left[F + 3\pi R_p \varpi + \sqrt{6\pi R_p \varpi F + (3\pi R_p \varpi)^2} \right]} \quad [3.31]$$

$$\delta_{def} = \frac{a_c^2}{R_p} - \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\pi \varpi a_c}{E^*}}. \quad [3.32]$$

A teoria JKR comporta-se histeresicamente, durante a descarga (esfera elástica se desprendendo do contato adesivo da superfície), um “empescoamento” da esfera liga a ponta e a amostra, e o contato é abruptamente quebrado em cargas negativas (ver Figura 3.7). Quando a separação ocorre, o raio de contato se reduz a $a_{sc} = 0,63a_{0c}$, onde a_{0c} é o chamado raio de contato de carga nula e é dado por:

$$a_{0c} = \sqrt[3]{\frac{6\pi R_p^2 \varpi}{E^*}}.$$

A teoria JKR é adequada para sistemas altamente adesivos com baixa rigidez e grande raio de ponta. Uma dificuldade com essa teoria é que ela prediz uma tensão infinita na borda (canto) da área de contato. Essa situação não – física é questionada porque a teoria de JKR considera somente forças dentro da área de contato e implicitamente assume que a força atrativa atua sob uma pequena extensão infinitesimal.

3.2.3 Teoria de Maugis

Teorias para esferas deformáveis foram apresentadas por Johnson et al.³⁰ em 1971 (a teoria JKR) e por Derjaguin³¹ em 1975 (a teoria DMT). Durante algum tempo essas duas teorias se tornaram competitivas, gerando discussões, até que a situação só foi resolvida por Tabor³², que sugeriu que os dois modelos fossem cada um apropriado a extremos opostos do parâmetro μ , dado por $\mu = \left(\frac{R_p \varpi^2}{E^{*2} z_0^3} \right)$.

Grandes valores de μ correspondem a grandes raios sólidos (o modelo JKR) e pequenos valores de μ equivale a pequenos sólidos rígidos (o modelo DMT). O regime intermediário foi analisado com detalhes por Greenwood et al.³³ em 1997.

Greenwood et al.³³ mostraram que a magnitude da força de adesão varia de $-2\pi R_p \varpi$ (DMT/Bradley) para $\mu < 0.1$ até $-1.5\pi R_p \varpi$ (JKR) para $\mu > 5$ (ver Figura 3.8).

Uma avaliação adicional da literatura para esse problema foi realizada por Maugis³⁴ o que resultou na teoria mais completa e exata que se aplica a todos os materiais, de esferas grandes rígidas com alta energia de superfície a pequenos corpos com baixa energia de superfície. A extensão completa das propriedades materiais é descrita por um parâmetro, λ , dado por

$$\lambda = \frac{2.06}{z_0} \sqrt[3]{\frac{R_p \varpi^2}{\pi E^{*2}}} = 1.16\mu, \quad [3.33]$$

em que z_0 é outra vez uma dimensão típica atômica (distância de equilíbrio interatômico). O parâmetro λ , é usado para caracterizar essa extensão de materiais.

Portanto, pela teoria de Maugis, a força de adesão e a deformação são dadas pelas equações [3.34] e [3.35], respectivamente.

$$\bar{F}_{Ad} = \bar{A}^3 - \lambda \bar{A}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctg \sqrt{m^2 - 1} \right) \quad [3.34]$$

onde m é a razão do raio c pelo o raio de contato a_c (ver Figura 3.9). e $\bar{A}$ é dado por

$$\bar{A} = \frac{a_c}{\sqrt[3]{\pi \omega R_p^2 / E^*}}.$$

E a deformação é dado por:

$$\bar{\delta} = \bar{A} - \frac{4}{3} \lambda \bar{A} \sqrt{m^2 - 1}. \quad [3.35]$$

Figura 3.8 – variação de $\bar{F}$ com o parâmetro elástico μ , onde: ---- Muller; — Maugis; * Greenwood³³.

A força de adesão F_{Ad} dado pela Equação [3.34] é $2\pi R_p \omega$ para $\lambda \rightarrow 0$ (DMT) e

$1.5\pi R_p \omega$ para $\lambda \rightarrow \infty$ (JKR).

Figura 3.9 - Distribuição de Maugis – Dugdale de tração de superfície compreende dois termos: a pressão de Hertz P_1 agindo sob uma área de raio a e a tensão adesiva P_a agindo no raio c . Forças adesivas de intensidade σ_0 estendem-se por um raio c . A tração líquida P agindo na área de contato é a soma de P_1 e P_a .

Em 1997, Johnson et al.³³ através de um mapa de comportamento elástico puderam desenvolver a teoria a ser aplicada dependendo das propriedades do material. Os autores observaram, geralmente, que experimentos de AFM compreendem a região de Maugis. Outros pesquisadores também observaram este fenômeno, com valores que encontram-se na região de Maugis, tais como, $\lambda=0.8$ ³⁵ e $\lambda=0.2 - 0.3$ ³⁶, e para o SFA o $\lambda = 50$ ³⁰ (Região de JKR).

Empregando alto módulo elástico e uma ponta de raio ≈ 100 nm (típico de AFM), o valor é $\mu < 1.0$, que encontra-se no centro da zona de transição (Figura 3.8). Isto equívale a uma força de adesão de aproximadamente:

$$F_{Ad} \approx -1.7\pi R_p w \quad [3.36]$$

3.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS QUATRO TEORIAS MAIS CONHECIDAS DA MECÂNICA DE CONTATO

Na Tabela 3.3 foi listada as características de quatros teorias de mecânica de contato e na Figura 3.10 elas estão comparadas esquematicamente.

Tabela 3.3 Tabela resumindo as teorias de mecânica de contato.

TEORIA	FORÇAS DE ADESÃO	SUPOSIÇÕES (Figura 3.10)
HERTZ	0	Nenhuma força de superfície
DMT	$-2\pi R_p w$	Forças de superfícies de longo-alcance atuam somente fora da área de contato. Geometria compelida a ser hertziana.
JKR	$-1.5\pi R_p w$	Forças de superfície de curto-alcance atuam somente dentro da área de contato. Geometria de contato que permite deformar
MAUGIS	$-(1.5 \Leftrightarrow 2.0)\pi R_p w$	Forças de superfície atuam em toda parte. Geometria de contato que permite deformar.

Figura 3.10 – Diagrama esquemático comparando as quatro teorias de deformação discutidas no texto. (a) O potencial de Maugis – Dugdale; (b) desenho esquemático no modelo Maugis – Dugdale; (c) modelo de Hertz sem forças de superfícies; (d) modelo de DMT com extensão das forças de superfície; (e) modelo JKR mostrando a extensão das forças de superfície dentro da área de contato.

Para aproximar um potencial de interação, assim como desenhado na Figura 3.10(a), Maugis considerou um potencial de “Dugdale” (potencial quadrado) que descreve forças atrativas entre esferas em contato, onde uma tensão adesiva constante, P_a , atua sob um extensão h_0 . E assim, o trabalho de adesão é $\gamma = \varpi = P_a h_0$.

A Figura 3.11 ilustra os possíveis potenciais de interação.

Figura 3.11– Forças de interação por unidade de área para os modelos de Hertz, JKR e DMT comparado com a interação real. Não há forças atrativas no modelo de Hertz, somente forças de repulsão. O modelo de JKR inclui adesão de curto alcance, que é uma função que atua somente dentro da zona de contato. A curva de DMT representa uma força de superfície de longo alcance, a curva real representa o modelo de Maugis³⁷.

3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces , London, academic Press, 1992. 450p.
- 2 BURNHAM, N. A.; KULIK, A. J. “Handbook of Micro/ Nanotribology” B. Bhushan, ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p.1-31, 1997.
- 3 BURNHAM, N. A.; COLTON, R. J.; POLLOCK, H. M. *Physical Review Letters*. v. 69 , n 1, p144, 1992.
- 4 BURNHAM, N. A.; COLTON, R. J. *J. Vac. Sci. Technol.* v.A7, p. 31, 1989.
- 5 POLLOCK, H. M.; BURNHAM, N. A.; COLTON, R. J. *J. Adhesion*. v.51, p.71. 1995.
- 6 HAMAKER , H.C. *Physica* v.4 p.1058, 1937.
- 7 CAPELLA, B.; DIETLER, G. Surface Science Reports, vol 34, n 1 – 3, p. 1, 1999.
- 8 BERGSTROM , L. *Adv. Colloid Interface Sci.* v.70, p.125, 1997.
- 9 SENDEN, T. J.; DRUMMOND, C.J. *Colloids and Surfaces*. v. A94, p.29, 1995.
- 10 DERJAGUIN, B. V. *Kolloid Zeits*, v.69, p.155, 1934.
- 11 MARTIN, Y.; WICKRAMASINGUE, H. K. *Appl. Phys. Lett.*, v.50, p.1455, 1987.
- 12 FOSTER, A. Theoretical Modelling of Non- contact Atomic Force Microscopy on insulators, thesis PhD. CMMP (condensad Matter and Materials Physics) group, University College London (UCL).2001.
- 13 ISAACS. A. A concise Dictionary of physics, Oxford University Press Ltda, 1990, 450p.
- 14 DERJAGUIN, B. V.; CHURAEV, N . V.; MULLER, V. M. *surface forces, Consult. Bur.*, New york, 1987.
- 15 TULLER, M.; DUDLEY, M. L., *Water Resources Research*, v.35, n 7, 1999.
- 16 ADAMSON, A . W., *Physical Chemistry of surfaces*, 5th ed, John Wiley, New York, 1990.
- 17 BRUINSMA, R. *macromolecules*. v.23, p.276, 1990.
- 18 WANLESS, E J., CHRISTENSON, H. K., *Journal. Chemistry Physics*, 101 (5), 1994.
- 19 CHRISTENSON, H. K. *Physical Review Letters*, v.73, n 13, 1994.
- 20 IWAMATSU, M., HORII, K., *Journal Of Colloid and Interface Science*, v.182, 1996.
- 21 ANDO, Y. *Wear*. v.238, p.12, 2000.
- 22 ISRAELACHVILI, J.N. ; ADAMS, G.E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v. 74, p. 975, 1978.
- 23 ISRAELACHVILI, J.N.; PASHLEY, R.M. *Nature*, v. 300, p. 341, 1982.
- 24 YOTSUMOTO, H.; YOON, R-H. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 426, 1993.
- 25 YOTSUMOTO, H. E YOON, R-H. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 157, p. 434, 1993.
- 26 CHURAEV, N.V.; DERJAGUIN, B.V. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 103, p. 542, 1985.
- 27 LU, S.; SONG, S.; DAI, Z. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS*, 16 (Forssberg, E., ed.). Elsevier,1988, p. 999-1009.

-
- 28 YOON, R-H. E RAVISHANKAR, S.A. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 215, 1994.
 - 29 WARREN, L.J. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 50, p. 307, 1975.
 - 30 JOHNSON, K. L., KENDALL, K.; ROBERTS, A. D. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, v.324, p. 310, 1971. Apud:K. L. Johnson. *Tribology International* v. 31, n 8, p. 413, 1998.
 - 31 DERJAGUIN, B. V., MULLER, V. M. AND TOPOROV, Y. P. *Journal of Coll. And Interface Science.*, v.51, p.314, 1975.
 - 32 TABOR, D. *J. Coll. And Interface Science.*, v.58, p.1, 1976.
 - 33 JOHNSON , K. L., GREENWOOD , J. A ., *J. Colloid Interface Sci.* v.192, p.326, 1997.
 - 34 MAUGIS, D. *J. Coll. Interface. Sci.*, v.150, p.243, 1992.
 - 35 CARPICK, R. W.; AGRAIT, N.; OGLETREE, D. F.; SALMERON, M. *Langmuir*, v.12, p.3334, 1996.
 - 36 LANTZ, M. A.; O'SHEA, S. J.; WELLAND, M. E, *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 10776, 1997.
 - 37 ROBERT W. CARPICK, D. FRANK OGLETREE.; MIGUEL SALMERON. *Journal Of Colloid Interface Science*, v.211, p.395, 1999.

CAPÍTULO 4

4. OBJETIVOS

O principal objetivo do trabalho é utilizar a curva de força com a microscopia de força atômica para determinar a força de adesão em superfícies de materiais, tais como mica, quartzo e silício, utilizando um conjunto haste-agulha de silício e de nitreto de silício.

Os objetivos específicos são:

1. Utilizar a curva de força para investigar a força capilar devido à interação dos substratos mica, quartzo e silício, em condições ambiente, com os dois tipos de agulha;
2. Utilizar a curva de força para investigar a força de adesão devido à interação dos substratos mica, quartzo e silício, em meio aquoso, com agulha de silício e
3. Organizar de forma sistêmica o procedimento geral para a investigação de força de adesão na nanoescala, utilizando como ferramenta a técnica de curva de força, do MFA.

CAPÍTULO 5

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MICROSCOPIO DE FORÇA ATÔMICA

Os resultados foram obtidos com microscópio de força atômica (AFM) da linha Topometrix, Discoverer, modelo TMX 2010 (Figura 4.1), do Instituto de Química de São Carlos – USP (Laboratório de Eletroquímica, sob responsabilidade do Prof. Dr. Francisco Nart) e do laboratório de microscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, equipado com um “scanner” de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ de área de varredura. O equipamento Topometrix 2010 (Santa Clara- CA – USA) permite obter imagens utilizando as técnicas de contato, não-contato e força lateral além também de obter curvas de força.

Figura 5.1– Foto do equipamento Discoverer TMX 2010 Topometrix.

5.1.1 PROCEDIMENTO PARA AQUISIÇÃO E PROCESSAMENTO DE IMAGENS

Imagens em ar

As imagens foram obtidas através do modo contato de obtenção de imagem, e após a aquisição dos dados as imagens foram processadas, fazendo-se um nivelamento com filtro de segunda ordem e em duas dimensões e ajuste do histograma.

O conjunto haste–agulha utilizado foi de nitreto de silício (de formato em V) e silício (de formato retangular) com constantes elásticas de $k \cong 0,54 \text{ N/m}$ e $k \cong 0,13 \text{ N/m}$, e o valor dos raios das pontas em torno de $R \cong 70 \text{ nm}$ e $R \cong 48 \text{ nm}$, respectivamente.

Os valores de comprimento da haste (L , W e t) e do raio da ponta, foram

obtidos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a frequência da haste foi obtida através de um software dedicado. A constante elástica da haste foi obtida através da relação [1.1].

As condições ambientais de análise variaram de 45% a 50% de umidade relativa do ar a temperatura de 24 a 26°C.

Imagens em água

Utilizou-se uma célula especial desenvolvida pela Topometrix, para se obter imagens e curvas de força em solução, com AFM. A célula consiste basicamente, de um compartimento de vidro para segurar a haste, contendo dois orifícios para introdução do fluido, um para entrada e outro para saída da solução e um anel de borracha para vedação. As seringas utilizadas para inserir a solução foram de 1ml. O diagrama da célula está mostrado na Figura 5.2. O conjunto haste-agulha foi o mesmo utilizado em ar ambiente.

Figura 5.2 – Representação esquemática da célula para fluido utilizada para obtenção de imagem e curvas de força em solução.

5.1.2 PROCEDIMENTOS PARA AQUISIÇÃO DE CURVAS DE FORÇA

Curvas de força (sinal de deflexão da haste versus posição da sonda) foi digitalmente adquirido para 500x500 pontos na superfície da área escaneada. Cada curva de força foi resultante de uma coluna de no máximo 250 pontos adquiridos durante os movimentos de aproximação e afastamento do piezo. Os dados foram coletados e anotados em uma *tabela padrão de análises de curva de força – deslocamento* (CFD), indicado no anexo I, onde tem-se as condições iniciais para a aquisição de tais curvas.

5.1.3 CALIBRAÇÃO DO “SCANNER” PIEZOELÉTRICO

Como os “scanners” piezoelétricos estão sujeitos à perda de linearidade, eles foram constantemente verificados para garantir a precisão das medidas. Para o “scanner” da Topometrix, que possui uma faixa de varredura nos eixos x e y de 7 μm , utilizou-se como padrão uma grade modelo P/N 10-10299 com altura média de $(240 \pm 0,8)$ nm e o “pitch” é de 15,00 μm . O substrato da grade utilizada é silício (Si) e o material depositado na grade é quartzo (SiO_2).

A imagem obtida com esse padrão está mostrada na Figura 5.3. O valor obtido no eixo z foi igual a 246 nm, uma diferença de 2,5 %, quando o erro esperado poderia ser de até 8%. O erro para o “pitch” foi de 0,1%.

Figura 5.3 - Imagem da grade padrão e a utilização do histograma para realçar a imagem.

5.2 SUBSTRATOS

5.2.1 DESCRIÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos quartzo e mica muscovita são silicatos, tendo como estrutura inorgânica o “ SiO_4 ”, que se apresenta como tetraedro, no qual um átomo de silício é coordenado com quatro átomos de oxigênio. As forças que unem os átomos entre si neste tetraedro as ligações covalentes; consequentemente, esses átomos estão fortemente ligados.

Na superfície a coordenação dos átomos de silício é completada por ligação a grupos *hidroxilas*, formando grupos *silanóis* (SiOH). Com relação à superfície do vidro e do quartzo, vários modelos são propostos (Figura 5.4). Nesses modelos ressalta-se a presença de grupos silanóis livres (Figura 5.4a), grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio (Figura 5.4b), grupos silanóis ligados por ligações de

hidrogênio à água adsorvida (Figura 5.4c) e grupos siloxanos superficiais (Figura 5.4d).

Figura 5.4- Superfície de quartzo hidratado: (a) grupos silanóis livres, (b) grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio, (c) grupos silanóis ligados por ligações de hidrogênio à água adsorvida e (d) grupos siloxanos.

A reatividade da superfície se deve aos seus grupos silanóis superficiais, que possuem um comportamento ácido. Os grupos siloxanos são menos polares que os grupos silanóis ¹.

Assim como o quartzo, a mica (doadada pela Dra. Jane Frommer, da IBM[®] Almaden Research Center, San Jose, CA, USA) também é um silicato (alumino-silicato), mas com estruturas e propriedades bem diferentes. Ela é facilmente clivada, utilizando uma fita adesiva da marca Durex, resultando em uma superfície plana com rugosidade da ordem de 2 Å. Uma superfície recém clivada da mica tem um grande número de cargas negativas devido à substituição isomórfica do alumínio por silício. No cristal, essa mudança é compensada por íons potássio, que aparecem para balancear as cargas, localizando-se entre as camadas do mineral. Quando a mica é imersa em solução aquosa, os íons potássio sobre a superfície se dissociam deixando a superfície negativa, resultando em uma superfície com propriedades semelhante ao vidro.

Os substratos de silício monocristalino utilizados neste trabalho possuem orientação (001) e foram cortadas em pequenas amostras com dimensões aproximadas de 1 cm². O formato não foi regular pela dificuldade de cortes precisos. Esse substrato possui compostos orgânicos e óxidos presentes na superfície, adsorvidos do ar ambiente, por isso esse substrato torna-se hidrofóbico. O processo de limpeza desse material está exemplificado na próxima seção.

5.2.2 PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS DE QUARTZO E SILÍCIO OXIDADO

O tratamento para a limpeza das superfícies das amostras de quartzo e silício oxidado (SiO₂/Si) segue o método proposto por Borato et al.². Preparou-se uma solução de 70 ml de ácido sulfúrico, H₂SO₄, (dosagem de 95-98%) e 30 ml de água oxigenada, H₂O₂, (dosagem de 29-32%) (H₂SO₄/ H₂O₂ (7:3) – “solução piranha”). As lâminas foram imersas na solução a temperatura de 80°C. O recipiente contendo as lâminas foi colocado em banho de ultra-som por 1 hora. Em seguida, as lâminas foram lavadas exaustivamente com água deionizada pelo sistema Milli-Q (Millipore), com resistividade de 18 MΩ.cm.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica para análise da morfologia e topografia de superfície de materiais. Esta técnica torna acessível à observação direta em um nível mais fino da estrutura analisada. Oferece uma alta resolução, muitas vezes maior que o microscópio óptico comum, propiciando

profundidade de campo, o que possibilita a observação e registro de imagens tridimensionais da amostra examinada.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura XL30- FEG Phillips instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural – DEMa – UFSCar sob coordenação do Prof. Dr. Alberto Moreira. Os dois conjuntos de haste-agulha de nitreto de silício e de silício foram coladas sobre fitas adesivas de carbono sobre porta amostra de alumínio e depois recobertos com 20 nm de ouro por metalizador marca Blazers, modelo SCD050 Sputter Coater. As micrografias foram realizadas com aumentos de 150 até 285.000 vezes.

O MEV foi utilizado neste trabalho com o objetivo de medir as dimensões das hastes (L , W , Th) e os raios das pontas de prova. Utilizou-se o programa AutoCAD para se efetuar as medidas de comprimento e os raios das pontas.

5.4 CÁLCULO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE

O cálculo dos parâmetros de rugosidade foi realizado com a obtenção de um perfil de superfície e através de software do aparelho Topometrix. A altura média ($\bar{Z}$) é definida como a soma de todos os valores de altura (Z_i) dividida pelo número de pontos de dados (N) no perfil:

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N Z_i \quad [5.1]$$

O parâmetro mais freqüentemente utilizado é a rugosidade (R_a). Este valor é a média aritmética dos desvios da altura do valor de perfil médio. R_a é descrito como³:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad [5.2]$$

5.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ PAUL, A. Chemistry of glasses. Chapman and Hall, 1982. p.108.

² BORATO, C E, HERRMANN, P. S. P.; COLNAGO, L. A.; OLIVEIRA, O. N.;
MATTOSO, L. H. C. *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, v 14, n 4, p.367,
1997.

³ TOPOMETRIX. User's Manual, version 3.05. Santa Clara, CA, Topometrix, 1996.

CAPÍTULO 6

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será mostrado o procedimento experimental para determinação da força de adesão e sua caracterização. A determinação será obtida em dois ambientes distintos, água e ar, a fim de poder se obter a adesão devido a interação sólido-sólido e a interação capilar devido ao menisco de água entre a ponta e a amostra. A caracterização da força de adesão será obtida através de investigação das variações das medidas realizadas no mesmo ponto e variações entre diferentes pontos da superfície de uma mesma amostra. Medidas de força de adesão em diferentes regiões da amostra fornecerão o grau de variabilidade destas forças nas superfícies das amostras.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONJUNTO HASTE – AGULHA

Utilizou-se para os experimentos realizados nesse trabalho dois conjuntos haste-agulha de silício (o qual em ar possui uma camada de óxido nativa, e pode-se representar esta oxidação sobre a superfície do silício como: SiO_2/Si^1) e nitreto de silício (Si_3N_4) com valores nominais de raio da ponta, R_p , informados pelo fabricante, $R_p < 20 \text{ nm}$ e $R_p < 50 \text{ nm}$ e constantes elásticas, k_h , entre $0,3 - 1,5 \text{ N/m}$ e $0,36 \text{ N/m}$, respectivamente. Esses valores também foram determinados experimentalmente

(listados na Tabela 6.1) através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrados na Figura 6.1.

Tabela 6.1 – Resultados experimentais dos valores de k_h e R_p , obtidos por MEV e os seus valores nominais.

Material da ponta de prova	Constante elástica média da haste (N/m)*	Constante elástica nominal (N/m)	Raio médio da ponta de prova (nm)	Raio nominal (nm)
SiO ₂ /Si	0,13±0,02	0,3 – 1,5	48±12	≤ 20
Nitreto de silício	0,54±0,04	0,36	80±10	≤ 50
Nitreto de silício**	0,50±0,04	0,36	72±10	≤ 50

* os valores da constante de mola, k_h , foram calculados utilizando a equação [1.1].

** Agulha nova (nunca utilizada).

A diferença entre os valores nominais e experimentais dos raios da ponta de prova de silício e nitreto de silício, se deve ao processo de fabricação. As constantes elásticas das hastes foram calculadas utilizando a equação [1.1], medindo as dimensões de largura, comprimento e espessura das mesmas através do software AutoCAD. O desvio padrão, s^* , e a média dos resultados para as constantes elásticas e para o raio da ponta foram calculadas com base em 10 medidas realizadas apenas de imagens obtidas por MEV.

Deve-se esclarecer que o principal problema na aplicação quantitativa da técnica de AFM por espectroscopia de força são as incertezas na medida da constante elástica da haste e do raio da ponta. As incertezas de até 25% e 15% na medida do raio da ponta e da constante elástica, respectivamente, é a principal dificuldade na interpretação definitiva das curvas de força por AFM. Somente um melhor conhecimento da forma da ponta aumentará a confiança das medidas quantitativas de força.

* Mede a proximidade dos dados agrupados, em torno da média. Quanto menor for o desvio-padrão, mais perto os dados estarão agrupados em torno da média e maior será a precisão da medida.

Figura 6.1 – Figura ilustrando o conjunto haste – agulha, obtido por MEV. Onde (a) e (b) são as hastes de Si_3N_4 e SiO_2/Si , respectivamente, e (c) e (d) são as pontas de Si_3N_4 e SiO_2/Si , respectivamente.

6.2 FORÇAS DE ADESÃO

Estudou-se nesse trabalho o comportamento adesivo de substratos de mica muscovita, quartzo e SiO_2/Si (silício oxidado) utilizando pontas de nitreto de silício e SiO_2/Si em ambiente líquido e em ar. Nas seções 6.2.1 e 6.2.2 apresentam-se resultados de forças de adesão obtidos em ar e em água, respectivamente, para se determinar as componentes da força de adesão (forças de van der Waals e capilares).

Utilizou-se os dois conjuntos de haste – agulha objetivando inferir qual a influência do raio da ponta e da energia de superfície local na adesão, bem como propriedades de diferentes materiais.

Investigou-se a incerteza estimada para medidas de curva de força num mesmo ponto, o qual pode ser chamado de *variação pontual*. Estudou-se a variação de adesão agulha-amostra entre diferentes pontos de uma região, que será chamado de *variação regional* e a variação entre regiões distintas da amostra, que será chamado de *variação superficial*. A variação superficial da força adesiva foi também medida e discutida através da construção de *mapas de adesão*, que de uma forma mais qualitativa permite demonstrar a variação da adesão em cada região da amostra.

A influência do tipo de material na adesão será investigado utilizando três amostras distintas (mica, quartzo e silício). A avaliação da adesividade[†] de uma amostra será concretizada realizando-se medidas de curva de força em regiões distintas da amostra, calculando desta forma a sua média.

6.2.1 FORÇA DE ADESÃO OBTIDA EM AR

Quando o AFM está operando em ar, forças capilares devido ao filme de água adsorvido em ambas superfícies da ponta e da amostra, provoca uma forte interação entre elas, mesmo na escala nanométrica. A adesão, que é a força necessária para separar a ponta da amostra, muda drasticamente com a presença de filmes líquidos^{‡2}. Forças capilares dependem do volume de líquido e suas propriedades, e da geometria da interface incluindo o raio da ponta. Essas peculiaridades das forças capilares serão investigadas na seção 6.2.1.6 através da comparação entre dados teóricos e experimentais.

[†] Adesividade é a aptidão para aderir à alguma coisa ou objeto; qualidade de adesivo; adesão (*michaelis*).

[‡] A caracterização da espessura da camada de água adsorvida em superfícies está apresentada no anexo I.

6.2.1.1 Resultados obtidos para mica utilizando a ponta de SiO₂/Si

Na Figura 6.2 é mostrado o resultado da interação entre a ponta de SiO₂/Si e a superfície de uma amostra de mica, obtido pela técnica de curva de força. A força sentida pela ponta do AFM é calculada multiplicando a deflexão da haste δ_h (nm) pela sua constante elástica k_h (N/m).

Figura 6.2 – Curva de força típica obtida sobre uma superfície de mica em ar ambiente ($T=26^{\circ}\text{C}$; $\text{UR}=50\%$).

O valor da deflexão da haste foi de $\delta_H = 226$ nm e a força de adesão foi de $F_{\text{ad}} = (29 \pm 4)$ nN, utilizando a constante elástica da Tabela 6.1. O desvio apresentado para a força de adesão é devido somente a incerteza estimada pelo cálculo da constante elástica, mas a investigação de um possível erro causado pelo piezo, será apresentado na seção 6.2.1.1.1, através de várias medidas no mesmo ponto.

6.2.1.1.1 Variação Pontual

Quando mede-se várias vezes a força de adesão num mesmo ponto, denomina-se medida pontual, que se refere ao contato feito pela ponta na amostra dentro de um *raio crítico de variabilidade*, a_v , ilustrado na Figura 6.3. O *raio crítico*

de variabilidade pode ser calculado, desde que se utilize medidas de curvas de força em vácuo sobre materiais com rugosidades diferentes. O vácuo é necessário para evitar a contaminação da superfície em estudo, como adsorção de água e outros contaminantes.

Figura 6.3 – Figura ilustrando o raio crítico de variabilidade, a_v , que é o raio máximo de variação do posicionamento do piezo nas medidas de curva de força. A área de variabilidade é calculada pela simples relação: $A_v = \pi a_v^2$. A área de cor vermelha nesta Figura representa o raio de contato, a_c .

O raio crítico de variabilidade depende diretamente da história do piezo (tempo de uso, histerese, “creep”, não-linearidade e outros) e daqueles fatores provenientes da mecânica do aparelho e da configuração da eletrônica, tais como, vibração, instabilidade térmica, controle de realimentação e o nível de ruído do instrumento. O nível de ruído de uma curva de força, devido a agitação térmica, vibração mecânica do aparato e/ou turbulência do ambiente líquido, depende da rigidez da haste e é geralmente $\leq 30 \text{ pN}^{14}$. Uma aproximação óbvia para minimizar o ruído térmico consiste em se fazer uma média de várias curvas de força adquiridas no mesmo ponto e nas mesmas condições.

A Figura 6.4 (a) mostra a variação de medidas feitas num mesmo ponto para um substrato de mica clivada imediatamente antes da realização do experimento. A Figura 6.4(b) mostra um histograma representando a variabilidade de 30 medidas

feitas no mesmo ponto.

Figura 6.4 – Ilustração das curvas de força obtidas em substratos de mica muscovita em condições ambiente ($T=26^\circ\text{C}$; $UR=50\%$). (a) representação contendo 8 curvas de força obtidas para o mesmo ponto, (b) histograma para 30 medidas obtidas no mesmo ponto. O valor médio da deflexão da haste foi de $\bar{\delta}_H = (233 \pm 4) \text{ nm}$.

Usando a equação [1.3], tem-se que a força de adesão é:

$$\bar{F}_{Ad} = [(0.13 \pm 0.02) \text{ N} / m] [(233 \pm 4) \text{ nm}] = (30 \pm 5) \text{ nN}$$

Em termos de variação, pode-se indicar o desvio padrão como o *coeficiente de variação* $\left(\beta = 100 \frac{s}{\bar{F}_{Ad}} \right)$, que é uma porcentagem do valor médio, $\bar{F}$, que resultou em um valor de 17% de variabilidade.

As incertezas obtidas no mesmo ponto podem estar relacionadas a dificuldade do piezo em fazer medidas no mesmo ponto várias vezes, permitindo que a ponta toque protuberâncias ou degraus diferentes. Assim, quando a superfície em estudo é bastante heterogênea, as incertezas variam mais acentuadamente de ponto para ponto (ver seção 6.2.1.1.2). Essas dificuldades inerentes ao piezo estão relacionadas aos *artefatos*[§] em AFM. As principais procedências dos artefatos são³:

[§] Artefatos é qualquer alteração na imagem de uma superfície, seja ela resultante da interpretação da medida ou do equipamento utilizado. Todas as técnicas analíticas contêm *artefatos*.

1. Não – linearidade intrínseca do piezo: A não linearidade intrínseca tipicamente varia de 2% a 25% em materiais piezoelétricos usados em sistemas de SPM. No plano da superfície da amostra o efeito é a distorção da medida da grade, porque o scanner não se move linearmente com a voltagem aplicada. Perpendicular ao plano da superfície essa não-linearidade causa erros na medida de alturas. As não-linearidades aparecem quando se aumenta a voltagem (diminui a sensibilidade) do piezelétrico para varrer áreas maiores. Ser linear significa ter a mesma relação dilatação/contração, em função da voltagem aplicada e para qualquer voltagem.
2. Histerese : Trata-se de um tipo de comportamento não linear, no qual a resposta resultante numa deformação mecânica da cerâmica é retardada em relação àquela esperada, de acordo com a voltagem aplicada, e pode chegar até 20%. Ainda mais quando se aplica uma voltagem variável, a cerâmica em geral não volta ao seu comprimento original. A histerese do piezelétrico pode causar distorções muito significativas nas imagens, quando se varre grandes áreas. Baixa histerese dielétrica significa que a contração e dilatação devem ser efetuadas praticamente pelo mesmo caminho.
3. Creep (Deformação da superfície): Este é um efeito pelo qual uma cerâmica continua a deformar-se depois de uma rápida variação de voltagem, e é devido a um reordenamento de domínios. Há também um excesso (*overshoot*) no deslocamento depois da aplicação da voltagem, seguido de uma ressonância (*ringing*) da cerâmica. Valores típicos de creep variam de 1% a 20%. O “creep” do piezelétrico introduz distorções nas imagens a mais longo tempo que os efeitos anteriores, devido à dependência logarítmica com o tempo, t .

A fim de adquirir curvas de força-deslocamento seqüencialmente, o piezo

tem que ser deslocado para cima repetidamente ao longo do eixo z. A histerese e a deformação da superfície do piezo (“creep”) afeta a linha zero da curva de aproximação e a linha de contato da curva de afastamento, isto é, em regiões próximas do movimento de inversão. Esses dois fenômenos conduzem uma determinação incorreta de deslocamentos do piezo.

Existem sistemas piezelétricos linearizados, objetivando reduzir ao máximo os erros advindos do piezoelétrico, além das formas de calibração utilizando grades padrões que permitem corrigir o erro para valores próximos ao da construção da grade padrão. Se os artefatos não são entendidos, os dados não podem ser interpretados corretamente, levando a consequências indesejáveis tais como incapacidade de avaliação do verdadeiro desempenho do instrumento ou o uso indevido de resultados analíticos. Quando os artefatos são bem entendidos, os dados de SPM podem ser interpretados corretamente e a informação obtida usada com segurança. Como o SPM gera dados quantitativos, a qualidade deles estará em relação direta com uma boa calibração do sistema que gera esses dados.

A incerteza na medida da força de adesão em um mesmo ponto deve ser levada em conta e pode depender de todos os fatores citados anteriormente. Quando o piezo varia de posição, alcançando um raio de variabilidade mostrado na Figura 6.3, a interação ponta-amostra é modificada pela heterogeneidade do local e a adesão é consideravelmente afetada. Sabe-se que a rugosidade modifica a área de contato, e portanto, afeta a força de adesão. Pode-se inferir ainda que repetidas medidas de curva de força no mesmo local causam mudanças irreversíveis na ponta e na amostra, modificando a determinação da adesão.

Em relação a triboeletrificação, verificou-se através de 20 medidas para cada ponto (Figura 6.5), que não houve nenhum aumento na magnitude da força de adesão

devido as repetidas medidas no mesmo ponto. Essa observação não se confirma na macroescala, onde repetidos contatos ou atritos provocam a transferência de cargas e um associado aumento da adesão devido a atração de coulomb⁴. Assim, a eletrização^{4**} triboelétrica não contribui significativamente para a força de adesão na nanoescala.

Figura 6.5 – Demonstração da repetibilidade das medidas de força de adesão realizadas em quatro pontos distintos de uma mesma região varrida. Em cada ponto foram realizadas 20 medidas de curva de força.

6.2.1.1.2 Variação Regional

Para investigar a variação de adesão em uma região da amostra, adquiriu-se imagens da topografia da superfície com área de $1\mu\text{m}^2$. Esta área de varredura foi escolhida com o propósito de diminuir a variabilidade da adesão por região. Investigou-se, também, a variação na medida da força de adesão para uma área de $7\mu\text{m}^2$, para a verificar um possível aumento da variabilidade com a área varrida.

Foram obtidas 20 curvas de força em cada ponto, em 5 pontos distintos de

** Termo utilizado para descrever a falta ou excesso de elétrons num corpo.

cada região. A Figura 6.6 mostra a variação superficial da deflexão da haste em uma dessas áreas varridas.

Figura 6.6 – Curvas de força versus deslocamento do piezo para uma amostra de mica muscovita em condições ambiente ($T = 26^{\circ}\text{C}$; $UR = 50\%$). Os números juntos às curvas representam os pontos na região varrida, mostrados na Figura 6.7.

O valor médio da deflexão para os 5 pontos distintos da região foi de $\bar{\delta}_H = (229 \pm 14) \text{ nm}$. E o valor médio da força de adesão foi de: $\bar{F}_{Ad} = (30 \pm 6) \text{ nN}$, o que proporciona uma variabilidade de 20%.

A Figura 6.7(a) mostra os histogramas das medidas da deflexão da haste no desprendimento de 5 pontos na região varrida e a variabilidade das medidas no mesmo ponto. E na Figura 6.7(b) tem-se a imagem da superfície da mica obtida pelo modo contato de obtenção de imagem, sobre o qual foram feitas as medidas de curva de força.

(a)

(b)

Figura 6.7 – Ilustração da análise estatística dos dados de curva de força por AFM em substrato de mica muscovita em condições ambiente (UR = 50%; T = 26°C). (a) Histogramas dos valores da deflexão da haste na região varrida da amostra (20 curvas de força por ponto). (b) Topografia de uma região da mica muscovita, o valor da rugosidade média foi de $R_a = (0,01 \pm 0,01)$ nm.

Os valores da incerteza estimados para a adesão em cada ponto específico da região da amostra varrida estão mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Valores médios da adesão e a incerteza estimada nas medidas.

Pontos da Região	Valor médio da deflexão da haste, δ_h (nm)	Valor médio da força de adesão, $\overline{F}$ (nN)*	Incerteza Estimada, $\Delta\overline{F}$ (%)
1	222±9	29±6	21
2	243±6	32±6	19
3	217±11	28±6	21
4	214±8	28±5	18
5	240±6	31±6	19
Média da Região	228±15	30±7	23

* o valor médio da adesão foi calculado usando a equação [1.3].

Esses valores de incerteza indicam que a variação da adesão no mesmo ponto foi $\leq 21\%$. Esse resultado se repetiu para toda as regiões da amostra, como veremos na seção 6.2.1.4. O valor da incerteza para toda a região foi de 23%.

Para tentar entender o fenômeno de variabilidade regional da adesão, iniciou-se a discussão através dos resultados obtidos numa linha ao longo da região escaneada (análise de seção). A Figura 6.8 mostra a variabilidade da força de adesão ao longo de duas linhas distintas na região varrida da amostra, além, da análise de seção que mostra a rugosidade onde foram realizadas as curvas de força. Foram obtidas 20 curvas de forças em pontos espaçados um do outro em aproximadamente 50 nm ao longo da linha. A Figura 6.8 (b) demonstra a variabilidade ao longo das duas linhas. O valor médio calculado da força de adesão foi de $\overline{F} = (27 \pm 6) \text{ nN}$ e $\overline{F} = (29 \pm 6) \text{ nN}$ para a linha vertical e horizontal, respectivamente. Portanto, para uma diferença de rugosidade em torno de 0,03 nm entre as linhas, não existiu diferença no desvio padrão, isto porque essa diferença de rugosidade é bastante baixa para que interfira consideravelmente nos resultados. Observou-se para as amostras de silício (seção 6.2.1.4) que a variabilidade eleva-se quando a rugosidade aumenta,

pois a variabilidade é proporcional a heterogeneidade da superfície^{††}.

Figura 6.8 - Figura ilustrando a análise de seção feita na região em estudo da mica muscovita. (a) Topografia da amostra com a linha de seção mostrada. (b) Histograma dos valores obtidos para a deflexão da haste ao longo da linha indicada. (c) Análise de seção indicando a rugosidade na linha horizontal, $R_a = (0.04 \pm 0.01) \text{ nm}$ e (d) análise de seção indicando a rugosidade na linha vertical, $R_a = (0.07 \pm 0.01) \text{ nm}$.

Observa-se também um ligeiro aumento na adesão quando realiza-se medidas de força na linha menos rugosa, e é interessante registrar que esse aumento ($\approx 7\%$) mostrado na Figura 6.8, mesmo estando dentro das incertezas esperadas para medidas de curva de força, persistiu em todas linhas de menor rugosidade, variando

^{††} Esse fenômeno explica as diferenças nas incertezas estimadas para cada ponto, listadas na Tabela 6.2.

entre 2% e 9%.

A reprodutibilidade no aumento da força de adesão em linhas menos rugosas permite supor que existe uma dependência entre a força de adesão e a rugosidade. Assim, uma região menos rugosa levaria a um ligeiro aumento da força de adesão média. A literatura reporta que as propriedades da superfície na nanoescala tais como adesão são influenciadas pela topografia da superfície^{5,6}, e alguns estudos reportam que mesmo uma pequena rugosidade diminui a força de adesão significativamente⁷.

Para explicar a variação da adesão, a superfície da amostra, por simplificação, pode ser modelada para duas geometrias: um *step* (degrau) e um *blister* (protuberância esférica) que estão mostrados na Figura 6.9.

Figura 6.9 – Desenho esquemático de duas diferentes topografias objetivando ilustrar a influência da rugosidade da amostra sobre a força de adesão: (a) degrau e (b) protuberância. A ponta é representada por uma esfera com raio R . O degrau pode ser descrito pela altura, s , e a protuberância pelo seu raio, R_{bl} , espessura d e altura b . Os degraus representam mudanças topográficas agudas, enquanto que as protuberâncias esféricas representam uma mudança contínua⁵.

A máxima força de adesão é alcançada quando a esfera está na parte mais baixa do degrau e também toca a extremidade superior deste degrau. Em uma protuberância a adesão aumenta em direção ao centro (ápice) da mesma e em direção

ao plano, e diminui fortemente em seus lados. Quando a esfera está no plano, a adesão aumenta fortemente (como mostrado na Figura 6.10) porque o *raio efetivo*^{##} de curvatura torna-se menor para uma configuração esfera-esfera do que para uma configuração esfera-plano.

Figura 6.10 – Figura ilustrando a influência da topografia (rugosidade) na adesão feito através de uma análise de seção. (a) representa a topografia em degrau e (b) a variação da adesão ao longo da linha. (c) representa a topografia em forma de gota e (d) a variação da adesão na linha⁵.

$$R_{ef} = \frac{(R_{bl}R_{tip})}{(R_{bl} + R_{tip})}$$

Para uma situação esfera-plano em que o raio R_{bl} é infinito e o valor do raio efetivo torna-se R_p , a interação atômica entre a ponta e a superfície é do tipo Lennard-Jones e o modelo para SFM consiste tipicamente de uma esfera ou um ponto de massa representando a ponta e um plano representando a amostra.

Sirgui et al.⁸ sugeriram que o raio da ponta se modificaria durante o contato, de acordo com a topografia da superfície. Para o caso de superfícies inclinadas (Figura 6.11(a)) o raio da ponta na região de contato é muito maior que o raio da ponta na região de contato com a superfície horizontal da amostra (Figura 6.11(b)). Neste caso a força de adesão entre a ponta e amostra aumentará em superfícies inclinadas, por causa do aumento da área de contato.

Figura 6.11 – Desenho esquemático do raio da ponta na região de contato com a superfície da amostra. (a) Para uma superfície inclinada e (b) para uma superfície horizontal. Assume-se que o raio da ponta no contato com a superfície da amostra é maior para uma superfície inclinada (a) que para uma superfície horizontal (b), $R' > R$.

Veremos mais adiante, através da investigação da força de adesão em diferentes regiões (seção 6.2.1.1.3), que a *variação regional* depende da região da

amostra onde se fez a imagem, isto é, da topografia e propriedades locais da superfície.

A variabilidade regional não pode ser explicada representando a superfície como um plano, já que o raio da ponta está na nanoescala, e a rugosidade de tais localizações podem influenciar nos resultados. Observa-se que a força de adesão diminui fortemente quando a ponta entra em contato com declives, mesmo que a diferença de altura na superfície seja particularmente pequena⁵.

As propriedades da superfície da amostra e a natureza da interação entre a ponta e a superfície da amostra podem ser obtidas pela análise de curvas de força. Quando tais análises são desenvolvidas para um grande número de dados de curvas de força, tomados para pontos igualmente espaçados da superfície, mapas mostrando a distribuição das propriedades da superfície podem ser obtidos. Neste trabalho foi realizada uma interpolação, utilizando o programa *Statistica*, para ilustrar a variabilidade superficial da adesão numa região de $1\mu\text{m}^2$ de área varrida da amostra (Figura 6.12). Esse estudo teve como principal objetivo revelar diferenças na topografia da amostra e ilustrar a variabilidade superficial da força de adesão, além de subsidiar a comparação entre duas ou mais regiões distintas da amostra.

A Figura 6.12 mostra que a força de adesão varia desde de 21 nN para as regiões verdes mais escuras até 40 nN nas regiões amarelas mais claras. O *mapa de adesão* é uma ferramenta que poderá proporcionar a investigação de cargas eletrostáticas em superfícies de materiais isolantes e condutores em diferentes condições, além de indicar os sítios de contaminação.

Figura 6.12– (a) Figura ilustrando a distribuição superficial da adesão numa região da superfície da mica muscovita. Foram obtidos 100 pontos igualmente espaçados em 100 nm em toda a superfície, em cada ponto foram realizadas 10 medidas. O valor médio da força de adesão foi de (29 ± 3) nN. (b) Topografia da superfície da mica.

6.2.1.1.3 Variação superficial

A variação superficial é obtida quando se faz medidas de curva de força em várias regiões da amostra, buscando-se obter a variabilidade superficial da força de adesão na superfície da amostra.

Quando se fala em variabilidade de adesão além da rugosidade da superfície e

artefatos ligados ao SPM, tem-se também o problema relacionado à contaminação da superfície. Isto pode ser visto nos histogramas da Figura 6.13, onde tem-se os valores das medidas feitas em três regiões diferentes da amostra. Os valores médios da força de adesão para as regiões A, B e C foram de: $\overline{F} = (16 \pm 3)nN$, $\overline{F} = (23 \pm 4)nN$ e $\overline{F} = (24 \pm 4)nN$, respectivamente.

Figura 6.13 – Histogramas de regiões distintas da amostra.

Quanto à rugosidade, R_a , ocorreu novamente uma diferença de 0,02 nm entre as regiões, apresentando as seguintes rugosidades: 0,13 nm, 0,11 nm e 0,11 nm para as regiões A, B e C, respectivamente. O valor mais alto da rugosidade novamente correspondeu à menor força de adesão, porém, a rugosidade da superfície da mica pode fornecer, no máximo, um desvio de 21% (como mostra a tabela 6.2).

Pode-se supor que a diferença na força de adesão mostrada entre as distintas regiões é devida à contaminação da região A, já que houve uma diminuição do valor de adesão de aproximadamente 33% em relação às regiões B e C, e sabe-se que a mica torna-se hidrofóbica após exposição ao ar por algumas horas. De acordo com

alguns autores, isso ocorre possivelmente pelo acúmulo de material contaminante de origem orgânica⁹.

A força de adesão diminui quando a superfície da amostra ou da ponta é hidrofóbica. Eastman e Zhu¹⁰ fizeram medidas de forças capilares entre um substrato de mica e superfícies de pontas modificadas utilizando uma ponta recoberta com ouro e outra com parafina. Os resultados apresentados pelos autores mostraram que a força de adesão total diminui quando a ponta é coberta com um material hidrofóbico (parafina). Os valores de adesão para uma ponta de Si_3N_4 limpa, coberta com ouro e coberta com parafina foram de 192 nN, 92 nN e 31 nN, respectivamente, utilizando uma ponta com $R = 100 \text{ nm}$ ¹⁰.

Fujira et al.¹¹ estudaram a adesão em um substrato de silício parcialmente coberto com uma monocamada de hidrocarboneto. Eles mostraram que a força de adesão situa-se em torno de 5 nN em substratos hidrofílicos de Si e 1 nN em substrato hidrofóbico (hidrocarboneto), usando a mesma ponta.

Ressalta-se que a mica recém-clivada é altamente hidrofílica quando comparada com outros materiais inorgânicos. No entanto, a distribuição superficial da água e líquidos, em geral, é determinada por propriedades de molhamento da superfície. Sabe-se que o ângulo de contato, θ , obtidos na macroescala, entre a água e a mica aumenta consideravelmente sob o efeito da adsorção de uma camada monomolecular de um material gorduroso, como ácidos graxos. Observa-se diminuição do trabalho de adesão, ϖ_{sl} , já que parte da interface mica-água é substituída por uma interface hidrocarboneto-água e, de acordo com a equação de Young, θ deve aumentar. Portanto se houver a presença de contaminantes orgânicos na superfície, o ângulo de contato modifica-se e o filme de água adsorvido não será homogeneamente distribuído, e consequentemente, haverá variação na adesão.

Salmeron et al¹² apresentaram imagens de microscopia por polarização de superfície SPFM, que demonstram níveis de adsorção da água distintos na superfície da mica, o qual se deve a contaminação da superfície como resultado da exposição da mica ao ar por aproximadamente 2 h. Assim os valores mais altos correspondentes as regiões B e C equivalem a medidas realizadas sobre um filme de água adsorvido, o que ocasiona uma forte força capilar.

Pode-se sugerir ainda que outros fatores tais como preparação de superfícies, distribuição desigual de adsorbatos, orientação cristalográfica e presença de degraus na superfície, defeitos ou fendas, influenciem nos resultados de adesão e alterem o valor em diferentes posições na superfície. Normalmente, é bastante difícil obter-se uma superfície isenta de impurezas e as mesmas exercem um efeito acentuado sobre as propriedades da superfície. Conclui-se, então, que qualquer propriedade de uma superfície sólida determinada experimentalmente, estará sujeita a variações, como resultado de diferenças inevitáveis destas propriedades entre as regiões.

O mapa de adesão das três regiões (A, B e C) da Figura 6.13 são mostrados na Figura 6.14, onde tem-se a variabilidade regional, com desvios padrões de no máximo 19% e variação entre as regiões, em torno de 33%.

Figura 6.14 – Mapa de adesão de três regiões distintas numa superfície da amostra de mica. (a) região A, (b) região B e (c) região C. Cada mapa equivale a uma área de $1 \mu\text{m}^2$.

Pode-se confirmar os resultados de variabilidade de adesão através do mapa de adesão apresentado na Figura 6.15, obtido de uma imagem com a área de $7\ \mu\text{m}^2$ em uma região qualquer da amostra, permitindo assim estudar uma parte maior da superfície, que possibilita verificar uma possível maior variação das forças de adesão que aquelas em $1\ \mu\text{m}^2$. A força de adesão média para esta região foi de $\bar{F} = (24 \pm 12)\text{nN}$, assim, observa-se um desvio percentual de 50%, maior até que o desvio apresentado entre três regiões distintas da superfície. O desvio percentual máximo para cada ponto foi no máximo 20%.

Figura 6.15– Mapa de adesão para uma área de $7\ \mu\text{m}^2$ de varredura para uma amostra de mica. A média da força de adesão foi de $(24 \pm 12)\text{nA}$.

Outro fator importante que pode levar a variação da força de adesão é a presença de contaminação por compostos orgânicos na ponta e formação de camadas de óxidos. Além disso, o formato não esférico do ápice de tais pontas, como visto nas imagens de MEV da ponta de nitreto de silício (Figura 6.16(a)) e silício (Figura 6.16

(b)), podem fornecer desvios entre os resultados experimentais e teóricos.

Figura 6.16– Imagens das pontas de nitreto de silício (a) e silício (b).

Thundat et al.¹³ fizeram testes com pontas de nitreto de silício e amostras de mica recentemente clivada para demonstrar que a contaminação das pontas influencia diretamente nos resultados de adesão, como mostrado na Figura 6.17. Os valores de adesão em ambiente com 50% de umidade foram de 9 nN e 70 nN para a ponta limpa e contaminada, respectivamente.

Figura 6.17 –Gráficos da força de adesão em função da umidade relativa para uma ponta de nitreto de silício e uma amostra de mica recentemente clivada, utilizando-se pontas limpa e contaminada¹³.

Este resultado foi confirmado quando mediu-se a força de adesão em uma superfície de mica clivada recentemente com uma ponta de silício contaminada (Figura 6.18) e o valor da força de adesão em toda a região foi de $\bar{F} = (53 \pm 10) \text{ nN}$. Este valor alto da força de adesão é devido ao aumento do raio de contato, por causa da contaminação no ápice da ponta, como mostrado na Figura 6.18 (a). As pontas de Si_3N_4 podem ser limpas (remoção de contaminantes) por imersão em acetona, metanol ou cloreto de metileno por períodos de 1 a 5 minutos, desde que o contaminante mais provável seja hidrocarboneto¹³.

Figura 6.18 – Histograma da magnitude de deflexão da haste. Medidas realizadas em superfícies de mica recentemente clivada.

O efeito da contaminação das pontas é um fator importante pois influencia na obtenção de imagens com AFM, na qualidade da imagem e na acuracidade, através dos efeitos de dupla agulha e o aumento da força de adesão. Aumentando a adesão também se aumenta as forças laterais agindo na ponta, e consequentemente tem-se um aumento das forças de atrito (friccionais) que distorcem a imagem resultante.

6.2.1.2 Resultado de curvas de força pontuais e regionais utilizando ponta de nitreto de silício

Neste tópico foram realizadas medidas de curva de força utilizando pontas de nitreto de silício com o objetivo de identificar as possíveis mudanças nos resultados de força de adesão devido à energia de superfície e ao raio da ponta.

Os resultados de força de adesão medidos por curva de força no mesmo ponto utilizando pontas de nitreto de silício apresentaram desvios entre 20 e 22%, que são desvios semelhantes àqueles apresentados pelas pontas de silício (Figura 6.19). Portanto, fica evidente que as variações nas medidas de curva de força dependem da não-homogeneidade da superfície, e não do tipo de ponta utilizado. As variações de adesão regionais também apresentaram os mesmos desvios que aqueles apresentados para pontas de silício, já que as medidas foram obtidas na mesma amostra.

Figura 6.19 – Histograma dos valores de deflexão da haste para o sistema agulha de nitreto de silício-amostra de mica muscovita, sendo $k_h = 0,54$ N/m. Os valores da força de adesão são: $\overline{F_A} = (44 \pm 4)nN$, $\overline{F_B} = (85 \pm 10)nN$, $\overline{F_C} = (27 \pm 5)nN$ e $\overline{F_D} = (49 \pm 7)nN$.

O histograma apresentado na Figura 6.19 mostra a variação regional e puntual

da deflexão da haste com ponta de Si_3N_4 , da mesma forma que para a ponta de Si. No entanto, a magnitude da força de adesão modificou-se, por estar utilizando um conjunto haste–agulha de nitreto de silício, que apresenta uma ponta com raio duas vezes maior do que a ponta de silício, provocando, assim, um aumento da área de contato e um conseqüente aumento na força de adesão.

Em relação a energia de superfície das pontas, o silício possui uma energia de superfície de 47 mJ/m^2 enquanto a ponta de nitreto de silício possui uma energia de 52 mJ/m^2 , valores estes para pontas expostas ao ar^{§§}. Assim essa pequena diferença da energia de superfície não modifica significativamente a força de adesão.

6.2.1.3 Avaliação da adesividade nas amostras

Realizando-se medidas em várias regiões de uma amostra, pode-se inferir a heterogeneidade da superfície em estudo e/ou grau de contaminação, e ainda obter um valor médio da força de adesão na amostra com um todo.

A Tabela 6.3 lista os valores da força de adesão para algumas amostras de mica muscovita, utilizando uma ponta de silício e uma ponta de nitreto de silício. A Tabela 6.3 mostra um resultado coerente com relação ao aumento da força de adesão, pois, quando utiliza-se pontas de Si_3N_4 , a magnitude da adesão eleva-se para todas as amostras. Conclui-se que o raio da ponta tem um papel importante na magnitude da adesão. A variabilidade (desvio padrão percentual) não variou significativamente quando se trocou de agulha, mas alterou-se bastante quando variou-se a amostra. Isso significa que a heterogeneidade é o fator mais importante nessas variações.

^{§§} Resultados calculados da literatura (Tabela do Apêndice C). Estes resultados dependem do tratamento da superfície e das condições do ambiente onde se realizou a medida do ângulo de contato.

Tabela 6.3 – Resultados experimentais de adesão sobre amostras de mica muscovita em ar.

Ponta/ambiente/amostra	Força de adesão das regiões, $\overline{f_i}$ (nN)				Adesão média da amostra, $\overline{F_A}$ (nN)
	A	B	C	D	
Si/ar/amostra1	22±9	23±8	16±6	20±7	20±8
Si/ar/amostra2	15±3	16±3	14±3	20±4	16±3
Si/ar/amostra3	29±5	33±6	33±6	26±6	30±6
Si/ar/amostra4	18±6	16±5	17±5	19±5	18±5
Si ₃ N ₄ /ar/amostra1	23±9	27±7	20±7	21±7	23±8
Si ₃ N ₄ /ar/amostra2	23±4	18±3	19±4	20±4	20±4
Si ₃ N ₄ /ar/amostra3	83±5	52±7	30±5	27±5	48±6
Si ₃ N ₄ /ar/amostra4	18±6	27±4	25±7	15±3	21±5

Os valores da literatura medidos experimentalmente em ar, estão listados na Tabela 6.4. É interessante observar a variabilidade dos resultados na literatura, e que existem vários fatores influenciando nessas diferenças, tais como, a umidade relativa, o raio e contaminação da ponta, condições de tratamento da superfície, o meio em que se adquiriu a curva de força e as propriedades específicas do material. Fatores como contaminação da superfície e orientação cristalográfica da amostra também influenciam nos resultados.

Tabela 6.4 – Valores das forças de adesão da literatura para as amostras de quartzo, silício e mica.

Ponta/material/amostra	Força de adesão (nN)	Raio da ponta (nm)	Referências
Si ₃ N ₄ /ar/mica	192	100	14
	30	50 ⇔ 100	14
	33	10	15
	4,7	11	13
	39	11	13
Si ₃ N ₄ /ar/quartzo	45	50	16
	70	50	16
Si ₃ N ₄ /ar/(SiO ₂ /Si)	35	50	16
Si ₃ N ₄ /água/mica	0.8 – 1.4	20	14
	1.4	50	14
Si ₃ N ₄ /água/(SiO ₂ /Si)	44	50	14
Si ₃ N ₄ /água/Si(111)	53±5	200	17
Si ₃ N ₄ /água/Si(100)	30±4	200	17

Outros fatores que influenciam na caracterização da força de adesão

Superfícies de amostras são geralmente carregadas devido a preparação e interações ponta – amostra (carregamento por contato). Assim, a força de adesão detectada em condições ambiente contém forças de van der Waals, eletrostáticas e capilares. A primeira força é uma propriedade essencial do material e as outras duas são ambas função da preparação do material e condições ambiente.

As cargas eletrostáticas podem ser retiradas aterrando-se a amostra e a contribuição das forças de van der Waals são medidas em líquidos, onde não há forças capilares.

Outro fator que interfere nos resultados é o valor da força aplicada (carga) no momento das medidas de curva de força. Quando a força de adesão é determinada nas medidas de curva de força, a sonda é pressionada contra a superfície da amostra. Sabe-se através da literatura, que ocorre um aumento da força adesiva quando se aplica uma carga maior, pois se aumenta a área de contato entre os dois corpos.

Torii et al.¹⁶ investigaram a influência da carga na medida da força de adesão utilizando uma amostra de sílica em ar ($T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{UR} = 38\%$) e concluíram que a força adesiva aumenta levemente na região onde a força aplicada é menor que 5000 nN. A taxa de aumento foi de 5×10^{-4} nN/nN. Portanto, os experimentos realizados na região repulsiva menor que 5000 nN, a influência da carga sobre a força de adesão torna-se insignificante diante da incerteza das medidas.

6.2.1.4 Resultados de força de adesão obtidos para o quartzo e para o SiO_2/Si utilizando agulhas de SiO_2/Si .

Amostras de quartzo e silício serviram para discussão sobre quais fatores realmente possuem o papel mais importante nas interações adesivas entre sólidos. Sugeriu-se, inicialmente, que as condições do ambiente e as propriedades da amostra seriam os dois fatores mais importantes dentro do contexto da nanoescala.

Em relação a influência da rugosidade na força de adesão, observou-se que a variação no mesmo ponto depende do local onde se faz a medida, isto é, em locais onde se tem maior heterogeneidade obtêm-se maior desvio percentual nos resultados de curva de força.

Esse fenômeno também ocorreu para as amostras de quartzo e silício, (Figura 6.20). Em alguns pontos da amostra de quartzo, o desvio padrão chegou a 35%, demonstrando a alta rugosidade de sua superfície ($R_a \geq 10\text{ }\text{\AA}$) comparado com a mica ($R_a \geq 0.1\text{ }\text{\AA}$). Assim, os desvios apresentados nas medidas feitas no mesmo ponto podem fornecer informações sobre a rugosidade da superfície em estudo.

Figura 6.20 – Imagens das amostras de silício (a) e quartzo (b), obtidas pelo modo contato de obtenção de imagem.

A Figura 6.21 mostra a variação pontual e regional da deflexão da haste para as amostras de quartzo e silício através de histogramas. Os valores da força de adesão para o quartzo nos três pontos foram $\overline{F}_1 = (20 \pm 7)nN$, $\overline{F} = (27 \pm 6)nN$ e $\overline{F}_3 = (19 \pm 6)nN$. apresentando uma variabilidade pontual entre 32% e 35% e variabilidade regional de 35%, mostrando que somente a rugosidade está influenciando nos resultados.

Figura 6.21 – Gráfico demonstrando a variação das medidas de curva de força obtidas sobre o mesmo ponto numa região específica da amostra. (a) medidas para quartzo e, (b) medidas para silício.

Os valores da força de adesão para o silício foram de: $\overline{F}_1 = (22 \pm 5)nN$,

$\overline{F}_2 = (23 \pm 5)nN$ e $\overline{F}_3 = (23 \pm 5)nN$, onde os desvios percentuais ficaram entre 22% e 23% para a variabilidade pontual e 22% para a variabilidade regional. Portanto comparando-se os resultados de força de adesão entre as duas amostras, pode-se observar uma maior homogeneidade da superfície do silício. Na Figura 6.22 mostra-se que essa pequena variabilidade apresentada pela superfície do silício pode variar de região para região, indicando que outros fatores influenciam na medida de força de adesão.

Figura 6.22 – Figura ilustrando a variação regional numa amostra de silício, em áreas de $1 \mu m^2$. (a) Região A; (b) Região B e (c) Região C.

As regiões A e B apresentadas na Figura 6.22 (a) e 6.22 (b) possuem uma magnitude de adesão menor que a região C, como mostrado nos mapas de adesão.

Esta diferença pode estar sendo influenciada por camadas de contaminantes orgânicos, como suposto para a amostra de mica, e também por regiões oxidadas na sua superfície.

A análise de seção pôde comprovar a influência da rugosidade na força de adesão. A Figura 6.23 mostra através de análise de seção na horizontal e vertical (como realizado para mica) a variação da força de adesão ao longo das duas linhas e uma em relação a outra.

Figura 6.23 – Histograma representando a variabilidade da força de adesão por análise de seção em amostra de SiO_2/Si .

Pode-se observar que a linha mais rugosa, $R_a = (0,39 \pm 0,01) \text{ nm}$, apresentou um valor de adesão maior ($F = (31 \pm 8) \text{ nN}$) e uma maior variabilidade com relação a linha menos rugosa, $R_a = (0,34 \pm 0,01) \text{ nm}$, que apresentou uma adesão de $F = (23 \pm 5) \text{ nN}$. Com relação a amostra de mica muscovita, pode-se verificar que a variabilidade para o silício oxidado foi bem maior e a magnitude da adesão ficou muito próximo dos valores da mica, para a linha mais rugosa da superfície do silício oxidado.

6.2.1.5 Comparação dos resultados obtidos para as três amostras

Neste tópico são apresentados os valores de força de adesão para as três amostras (mica, quartzo e silício) com o objetivo de discutir as diferenças no valor da adesão e a variabilidade apresentada por cada amostra. A Tabela 6.5 mostra as diferenças de adesão e variabilidade percentual devido às distintas rugosidades em uma região específica de cada amostra.

Tabela 6.5– Lista do valores experimentais da adesão média no mesmo ponto para as três amostras. Utilizou-se agulha de silício.

Amostra	Pontos da Região	Valor médio da força de adesão (nN)	Incerteza Estimada (%)	Rugosidade média da região, R_a (Å), $1 \mu m^2$
Mica	1	29 ± 6	21	$\geq 0.1 \text{ Å}$
	2	32 ± 6	19	
	3	28 ± 6	21	
Quartzo	1	20 ± 7	35	$\geq 10 \text{ Å}$
	2	20 ± 7	35	
	3	19 ± 6	32	
Silício	1	22 ± 5	23	$\geq 3 \text{ Å}$
	2	23 ± 5	22	
	3	23 ± 5	22	

Os dados apresentados na Tabela 6.5 mostram que a rugosidade tem um papel importante e significativo na determinação da força de adesão. As amostras mais rugosas apresentam uma maior variabilidade, em torno de 35%, enquanto que as amostras mais planas, apresentam uma variabilidade de 21%. Estas diferenças podem ser mais acentuadas na presença de outros fatores, tais como, tratamento de superfície, oxidação e adsorção de contaminantes orgânicos. Quando se realiza medidas entre regiões, a variabilidade aumenta, indicando uma possível interferência de outros fatores.

O gráfico apresentado na Figura 6.24 demonstra que mesmo variando-se a amostra a magnitude da força de adesão não se modifica significativamente, pois, qualquer um desses materiais (mica, quartzo e silício) quando expostos ao ar, apresentam uma fina camada de água adsorvida, e esta camada de água é a maior responsável pela componente de adesão nestas condições devido a forças capilares. Os resultados teóricos apresentam-se de acordo com os resultados experimentais quando considera-se apenas a componente capilar da força de adesão (seção 6.2.1.6).

(a)

(b)

(c)

Figura 6.24 – Gráfico de variação pontual e regional para (a) amostra de mica; (b) amostra de quartzo e (c) amostra de silício. Regiões com áreas de $1 \mu\text{m}^2$; e pontos com 20 medidas de curva de força.

6.2.1.6 Comparação dos resultados obtidos os com modelos teóricos

Estimou-se os valores teóricos de adesão em ar ambiente, utilizando as equações deduzidas no capítulo 3, usando um raio $R_p=(48\pm12)\times10^{-9}$ m e $k_h=(0,13\pm0,02)$ N/m para o silício oxidado e $R_p=(80\pm10)\times10^{-9}$ m e $k_h=(0,54\pm0,04)$ N/m para o nitreto de silício, além da $\gamma_{LV} = 0,072$ N/m para água adsorvida e energia interfacial sólido–vapor listado na Tabela do Apêndice C.

O gráfico da Figura 6.25 mostra as diferenças na magnitude da força de adesão utilizando duas pontas distintas (SiO_2/Si e Si_3N_4), onde esta diferença está relacionada com o raio da ponta de prova e com a energia de superfície. Os gráficos também demonstram que os valores experimentais estão de acordo com os modelos representados pelas equações que consideram somente as forças capilares [3.13a] e [3.13b], $F_{Ad}^C = 2\pi R_p \gamma_{LV} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)$ e $F(D) = 4\pi R_p \gamma_{LV} \cos \theta$, respectivamente.

A pequena diferença entre os resultados teóricos e experimentais se deve a incerteza da medida do ângulo de contato e da quantidade diferente de água que existe entre os locais de medidas. Sabe-se que a força de adesão capilar depende do volume de água adsorvido na superfície, isto é da espessura da camada de água adsorvida na superfície.

Vale salientar que a medição da tensão superficial ou interfacial de líquidos é realizada normalmente em equipamentos específicos. Entretanto, para sólidos, a determinação da energia de superfície é mais complexa, requerendo a medição do ângulo de contato com vários líquidos, valores esses que dependem das condições de preparação da superfície da amostra.

(b)

Figura 6.25– Gráficos comparativos dos valores teóricos e experimentais para mica. Para uma ponta de silício (a) e para uma ponta de nitreto de silício (b).

Outro fator importante que se deve mencionar, é que as equações [3.13a] e [3.13b] estão considerando somente a interação capilar, não computando a interação sólido-sólido. Para esse fim, seria interessante utilizar a equação [3.20], que é dado por $F_{Ad} = 2\pi R \gamma_{kv} (\cos \theta_i + \cos \theta_j) + (\varpi_{ij} + \varpi_{kk} - \varpi_{ik} - \varpi_{jk})$, que consta as duas interações, além, de considerar dois sólidos distintos (caso real). A força de adesão devido a interação sólido-sólido poderá ser comprovada através das medidas de curva de força em líquidos (seção 6.2.2).

Para o cálculo da força de adesão em quartzo e silício, utilizou-se as equações [3.13a], [3.13b] e [3.19] que é dado por $F_{Ad}^T \approx 4\pi R_p \gamma_{SV}$. A equação [3.19] também foi utilizada, pois, pode-se aproximar a interação entre a ponta e a amostra entre dois materiais idênticos. A Figura 6.26 demonstra a diferença entre os resultados experimentais e os cálculos de força de adesão

Figura 6.26 – Figura ilustrando a força de adesão experimental e teórica, para as três amostras (quartzo, mica e silício).

Os valores de θ_1 e γ_{SV} listados na Tabela do apêndice C para a mica, quartzo e

silício foram de: 31°, 50° e 48°, e 120, 33 e 47 mJ/m², respectivamente. O valor do ângulo de contato da ponta de silício oxidado foi de $\theta_2 = 43^\circ$.

A grande diferença de resultado obtida pela equação [3.19] se comparado com os resultados experimentais, para mica em ar, se deve ao fato de que considerou-se dois materiais idênticos, nesse caso duas superfícies de mica em contato. Como a mica muscovita tem uma alta energia de superfície se comparado com a ponta de silício oxidado utilizada nos experimentos, o resultado tornou-se discrepante.

6.2.2 FORÇA DE ADESÃO EM LÍQUIDOS

6.2.2.1 Mica Muscovita

6.2.2.1.1 Caracterização das forças de adesão

A significativa força de adesão observada nas medidas de curva de força obtidas em ar é devido a força capilar exercida por uma fina camada de água adsorvida sobre a superfície da amostra. A fim de medir a adesão devido somente às forças de van der Waals, deve-se eliminar a força capilar. Isto pode ser realizado removendo-se a camada de água sob a superfície, trabalhando-se em baixa umidade (tal como em nitrogênio seco) ou mergulhando ambos, a ponta e a amostra em um ambiente líquido.

Quando se trabalha em ambiente líquido, no caso particular a água, existe sempre uma pequena fração de íons que podem carregar a superfície da amostra e da ponta¹⁸. A água é um líquido polar, portanto, o estudo das interações se torna mais complicado, pois líquidos polares podem induzir cargas superficiais na interface sólido-líquido.

A Figura 6.27 mostra uma curva típica da força de interação entre uma haste

de silício ($k_h = 0,13 \text{ N/m}$) e a superfície de uma amostra de mica muscovita, sendo que todo o conjunto ficou imerso em água Milli-Q. Observa-se que assim como em ar, curvas de força obtidas em líquidos também apresentam uma incerteza nas medidas realizadas no mesmo ponto, pois os desvios apresentados se devem a topografia da amostra, como confirmou-se nos resultados anteriores (em ar). Assim para curvas de força em líquido (água) obtemos uma incerteza de 18% (Figura 6.27).

Considerando a variação regional, o desvio padrão das medidas de curva de força não ultrapassaram os 10% (Figura 6.28b), o que significa que em ar, o desvio padrão é maior porque se tem uma superfície contaminada com filmes de água e compostos orgânicos

Figura 6.27 - Curva de força obtida em superfície de mica em ambiente líquido (água pura). Observa-se que a força de adesão foi de $F = (1,1 \pm 0,2) \text{ nN}$.

A Figura 6.28 apresenta a variação das forças de adesão entre a ponta de silício e a superfície da mica adquiridas em ar e em líquido.

Figura 6.28 – Mapas de força de adesão demonstrando a variabilidade da força de adesão da amostra de mica em ar (a) e em água (b). A altura no mapa de adesão está relacionado com a magnitude das forças de adesão. A força de adesão média em água foi de $\overline{F} = (1.2 \pm 0.2) \text{ nN}$ e no ar foi de $\overline{F} = (24 \pm 4) \text{ nN}$.

Observa-se que tanto as forças atrativas quanto as forças de adesão são menores que àquelas obtidas em ar. As forças atrativas obtidas em ar foram de aproximadamente 1 nN, enquanto, em solução variou entre 0,08 nN e 0,5 nN dependendo do local onde se realizou a medida.

A força de adesão em solução diminuiu mais de 20 vezes se comparado com os valores obtidos em ar. Isto se deve a remoção do menisco, que é a responsável pelo efeito capilar nas medidas de curva de força em ar, restando somente a componente de van der Waals da força de adesão.

6.2.2.1.2 Fatores que influenciam na força de adesão

Quando a ponta e a amostra de mica são imersos em um líquido polar tal como a água, cargas superficiais na ponta e na amostra podem ser induzidas pelo fluido. Isto pode ocorrer pela ionização ou dissociação de espécies da superfície, ou pela adsorção de íons de solução. Para manter a neutralidade elétrica, íons de cargas opostas juntam-se próximo à superfície da ponta e da amostra para formar uma dupla camada elétrica. Se a ponta e amostra são trazidas para o contato, uma forte força repulsiva é observada por causa da sobreposição das duplas camadas elétricas.

No caso da amostra de mica, quando a sua superfície é colocada em contato com a água, o mecanismo para a formação da dupla camada está relacionado com a dissolução de íons potássio, K^+ , ou troca de íons K^+ por íons H^+ ou H_3O^{+19} . A existência da dupla camada difusa pode ser confirmada através da curva de força. A Figura 6.29 mostra que a curva de aproximação se eleva um pouco antes da região atrativa de van der Waals, resultante da força repulsiva devido a dupla camada elétrica. Em relação a força de adesão, o valor medido foi de 0,8 nN, que equivale a uma diminuição de 33% dos valores médios obtidos para outras regiões. Assim, pode-se notar uma influência significativa da dupla camada elétrica na força de adesão. Toikka et al²⁰. mostraram que a dupla camada elétrica diminui a força de adesão, e que a força de adesão aparente depende do pH da solução. Os autores confirmaram a evidência desse fenômeno medindo forças de adesão em diferentes pH entre uma sonda coloidal de óxido de ferro e sílica.

Figura 6.29 – Curva de força típica obtida em ambiente líquido. A elevação da linha de aproximação (vermelha) indica a presença de dupla camada elétrica.

Outro fenômeno repulsivo que influencia no valor das medidas de força de adesão é um possível estruturamento ou ordenamento das moléculas do líquido quando estão confinadas entre duas superfícies mutuamente próximas, e podem ser atrativas ou repulsivas. Esse fenômeno origina as *forças estruturais*, que ainda não estão bem estabelecidas. No entanto, a explicação corrente baseia-se na suposição de que a presença de uma superfície deve alterar a natureza do fluido próxima à essa superfície.

A Figura 6.30 (a) mostra que o aumento da concentração de sal diminui as forças de dupla camada, e que em altas concentrações, forças estruturais repulsivas aparecem¹⁴. Para o caso da mica, observou-se que após longo tempo imerso em água (4 – 6 h) uma força adicional de repulsão (além da eletrostática) foi verificada, a qual pode ser atribuída aos íons hidratados na vizinhança da superfície (Figura 6.30 (b)).

Figura 6.30 –curvas de aproximação ilustrando forças de hidratação sob mica em solução de MgCl_2 em diferentes concentrações, com pontas de nitreto de silício¹⁴(a) e curvas de aproximação experimentais para mica em água, com diferentes concentrações de K^+ com o tempo, utilizando uma ponta de silício (b).

A questão do efeito da concentração de eletrólito nas forças estruturais não é ainda bem compreendida. As evidências experimentais indicam que, em dependência de como os íons afetam a estrutura da água (se destruindo ou intensificando a estrutura), o aumento da concentração de íons pode tanto enfraquecer como fortalecer a interação por forças estruturais.

Medições diretas das forças entre superfícies de mica em soluções com vários tipos de eletrólitos confirmaram que, em baixas concentrações, a teoria DLVO clássica pode explicar os resultados obtidos²¹. Em altas concentrações, entretanto, uma força adicional de repulsão (além da eletrostática) foi verificada, a qual foi atribuída ao íons hidratados na vizinhança da superfície²¹.

A magnitude dessa força repulsiva depende da energia necessária para romper a estrutura ordenada da água até o ponto de desidratar as superfícies quando estas se aproximam. A intensidade e alcance dessa força adicional depende do grau de hidratação do íon²¹, segundo indicado abaixo:

Em água outro fator que influencia na medida de força de adesão devido a forças estruturais é a força hidrofóbica, que está relacionado com a hidrofobicidade da superfície ou dos grupos superficiais. Neste caso a interação entre a ponta e a amostra é atrativa aumentando a força de adesão. Superfícies altamente hidrofóbicas são inertes à água, isto é, são incapazes de se ligar à água por interação eletrostática ou por pontes de hidrogênio. Essas forças são de longo alcance, e podem superar as forças da teoria DLVO (eletrostática e van der Waals) mesmo a distâncias relativamente grandes.

No caso específico da mica, a hidrofobicidade devido a adsorção de contaminantes de origem orgânica é um fenômeno que ocorre quando esta superfície

é exposta ao ar por algumas horas.

Se esta amostra de mica for mergulhada em água, as moléculas de compostos orgânicos formarão um menisco que exercerá uma forte força de adesão quando a ponta entrar em contato com a superfície da mica. Essa força resultará em curvas de afastamento gradual e contínuo até o *desprendimento* (Figura 6.31).

Figura 6.31 – Curva de força obtido em água de uma amostra de mica muscovita que foi exposta ao ar por algumas horas.

O valor da força de adesão medido para essa amostra de mica (Figura 6.31) foi de 4 nN, o que confirma a presença de forças hidrofóbicas agindo entre a superfície da mica e a ponta de silício, já que, os valores obtidos para superfícies recentemente clivadas foram de 1 nN.

6.2.2.2 Quartzo e Silício

O experimento a seguir foi realizado com a imersão de todo o conjunto amostra–haste–agulha em água ultrapura. Os resultados de adesão calculados a partir da deflexão da haste são mostrados na Figura 6.32. A força de adesão para os dois substratos foram de 5,3 nN e 7,6 nN para o quartzo e para o silício, respectivamente. Valores próximos da força de adesão para os dois substratos eram esperados, já que, a amostra de silício está oxidada devido a exposição de sua superfície ao ar.

Figura 6.32– Figura ilustrando a interação entre a agulha e a amostra de quartzo (a) e amostra de silício (b).

A variabilidade da força de adesão numa região da amostra para o quartzo e para o silício estão mostrados na Figura 6.33. Observou-se que o valor da variabilidade foi de 20% e 25% para o silício e para o quartzo, respectivamente, apresentando variabilidades semelhantes àsquelas obtidas em ar, para uma região de $1\mu\text{m}^2$. Esse fenômeno sugere a influência da topografia na força de adesão. A maior variabilidade apresentada pelo quartzo se deve a sua alta rugosidade para essa região, ou seja, $R_a \geq 13 \text{ \AA}$, o que fornece mudanças na área de contato entre a agulha e a

amostra por causa das variações na curvatura da superfície.

A natureza química das duas superfícies, isto é, a alta densidade de grupos hidroxilas, a magnitude da força adesiva e a sensibilidade da adesão ao pH sugere que uma fração significativa da adesão observada entre a ponta de silício e as amostras de quartzo e silício deve ser resultante da ligação de hidrogênio entre os grupos silanois. Hoh et al.²² investigaram a interação entre uma ponta de nitreto de silício e substrato de vidro em água, e obtiveram valores entre 5 e 40 nN, o qual uma grande componente desta força é devida a ligação de hidrogênio.

Figura 6.33- Mapa de adesão para superfície de silício (a) e quartzo (b). o valor da força de adesão ficou em torno de $(5,9 \pm 1,2)$ nN e $(6,1 \pm 1,5)$ nN para o silício e quartzo, respectivamente.

Uma análise teórica também foi realizada para medidas obtidas em solução, considerando apenas a interação de van der Waals. Os modelos utilizados para o cálculo de força de adesão foram os modelos de Maugis, de DMT e JKR apresentados no capítulo 3. A Tabela 6.6 apresenta os resultados teóricos e experimentais para um sistema amostra–ponta de silício.

Tabela 6.6 – Resultados teóricos e experimentais da força de adesão .

Amostras	Resultados Teóricos (F(nN))			Resultados Experimentais F(nN)
	DMT	JKR	Maugis	
Mica	-1,2	-0,9	-1,1	1.2±0.2
Quartzo	-8,4	-6,3	-7,2	5,9±1,2
SiO ₂ /Si	-11,9	-8,9	-10,1	6,1±1,5

Os resultados apresentados na Tabela 6.6 mostram que os resultados experimentais estão de acordo com as teorias apresentadas, e que a teoria de Maugis, DMT e JKR podem ser aplicadas para os sistemas de pontas de silício–amostras de mica, com pequenos desvios.

Para as amostras de quartzo o modelo de JKR e Maugis apresentaram uma boa aproximação; já para o silício, somente o modelo de JKR aproximou-se dos resultados experimentais.

Estas aproximações caracterizam sistemas ideais em ambientes inertes com alto grau de certeza. Sistemas ideais são sistemas onde as geometrias das superfícies interagindo são bem caracterizadas, a área interagindo é lisa com propriedades químicas uniformes, e a única força presente é a força de dispersão de van der Waals. A morfologia não-ideal das superfícies é a razão mais comum para as drásticas diferenças entre os resultados experimentais e os teóricos.

6.2.3 Comparação dos resultados obtidos em ar e em água

Neste tópico serão apresentados os resultados de força de adesão obtidos em ar e em líquidos para as superfícies de quartzo, silício e mica muscovita utilizando pontas de silício.

A Figura 6.34 apresenta os valores de força de adesão obtidos para os três substratos em dois ambientes diferentes, separando as duas principais contribuições

para a força de adesão: a força de van der Waals e a força capilar.

A Figura 6.34 mostra que a força capilar é a que possui a maior contribuição para as amostras expostas ao ar. As diferenças de forças capilares entre as amostras se deve a espessura da camada de água adsorvida em suas superfícies.

Figura 6.34 – Componentes da força de adesão para os três substratos (quartzo, silício e mica)

A Figura 6.34 mostra que a força adesiva em ar é independente do tipo de substrato. Visto que a energia de superfície do quartzo e do silício expostas ao ar são menores que a tensão superficial da água, a energia de superfície desses sólidos não afetam a adesão do efeito capilar. No entanto, quando se trabalha em líquidos, essa camada de água deixa de agir sobre a ponta, e têm-se assim, uma interação somente sólido-sólido.

Em relação a influência da rugosidade na força de adesão, pode-se confirmar, como mostrado no gráfico da Figura 6.35, que a rugosidade é responsável pelos desvios percentuais apresentados nas medidas pontuais. Observa-se que a variabilidade não se modificou significativamente com a mudança de ambiente.

Exceto para o quartzo onde tem-se a influência de contaminantes.

Figura 6.35- Ilustração da variabilidade das amostras nos dois ambientes.

6.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MAGALHÃES, J. L.; MOREIRA, L. M.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; GIZ, M. J.; SILVA, M. A. P.; LANDERS, R.; VINHAS, R. C. G.; NASCENTE, P. A. P. *Surface and Interface Analysis*. v. 33, p.293, 2002.
- 2 ZHANG, B.; NAKAJIMA, A. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 211, p.1141, 1999.
- 3 ThermoMicroscopes, “A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy”. Albert Benichou – CD Premastering Emeryville, CA, 2000.
- 4 JUNIOR RAMALHO, F.; FERRARO, N. G.; SOARES, P. A. T. Os Fundamentos da Física, v.3, São Paulo, Moderna, 1988, 405p.
- 5 STIFTER, TH.; WEILANDT, E.; MARTI, O., HILD, S. *Applied Physics* v.A 66, p.S597, 1998.
- 6 JOHNSON, K. L. *Tribology international* v. 31, n 8, p.413, 1998.
- 7 FULLER, K. N. G.; TABOR, D. *Proc. Roy. Soc. London A*, v.345, p. 327, 1975.
- 8 SIRGUI, L.; NAKAGIRI, N.; SUGIMIRA, H.; TAKAI, O. *Japan Journal Applied Physics* v.40, 2001.
- 9 HU, J.; XIAO, X-D.; OGLETTREE, D. F.; SALMERON, M. *Surface Science*. v.344, p.221. (1995)
- 10 EASTMAN, T.; ZHU, D-M. *Langmuir*. v.12, p.2859, 1996.
- 11 FUJIIHIRA, M.; AOKI, D.; OKABE, Y.; TAKANO, H.; HOKARI, H.; FROMMER, J.; NAGATANI, Y.; SAKAI, F. *Chem. Lett.* v.7, p.499, 1996.
- 12 XU, L.; LIO, A.; HU, J.; OGLETTREE, D. F.; SALMERON, M. *J. Phys. Chem. B* v.102, p.540, 1998.
- 13 THUNDAT, T.; ZHENG, X-Y.; CHEN, G. Y.; SHARP, S. L.; WARMACK, R.J.; SCHOWALTER, L. J. *Appl. Phys. Lett*, v. 63, n 15, p. 2150, 1993.
- 14 CAPPELLA, B.; DIETLER, G. *Surface Science Reports*, v. 34, p.1. 1999.
- 15 QUYANG, Q.; ISHIDA, K.; OHKADA, K. *Appl. Surf. Science*. v.169-170, p.644, 2001.
- 16 TORII, A.; SASAKI, M.; HANE, K.; OKUMA, S. *Sensors and Actuators A*, v.40, p.71. 1994.
- 17 JACQUOUT, C.; TAKADOUM, J. *J. Adhesion Sc. Technol*, v. 15, n 6 p. 681, 2001.
- 18 ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces, , San Diego, Academic Press, 1992, 450p.
- 19 SOUZA, E. F.; CEOTTO, G.; TESHKE, O. *Journal Of molecular Catalysis A: Chemical*, v. 167, p. 235, 2001.
- 20 TOIKKA, G.; HAYES, R. A.; RALSTON, J. *Langmuir* v.12, p. 3783, 1996.
- 21 PASCHLEY, R. M. Interparticulate Forces. In: Colloid Chemistry in Mineral Processing. (Laskowski, J. & Ralston, J. , eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 3. APUD: Lins, F. A. F. Uma metodologia para o cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco. Tese COPPE- UFRJ, 1995.
- 22 HOH, J. H.; REVEL, J-P.; HANSMA, P. K. *Nanotechnology*, v. 2, p.119, 1991.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados e apresentados na presente dissertação mostraram resultados quantitativos de força de adesão na nanoescala, utilizando para isso minerais que são normalmente encontrados no solo, bem como estudos de variabilidade de superfície e a potencialidade de um novo método de observação na escala nanométrica; utilizando para as investigações a microscopia de força atômica; por intermedio da obtenção da curva força–deslocamento. Os resultados obtido nesse presente trabalho demonstram a potencialidade de aplicação em pesquisas relacionadas a Física do solos, possibilitando observar fenômenos de adsorção de água em partículas de solos na escala nanométrica.

A presente dissertação apresentou três contribuições principais. A primeira, se refere ao conhecimento adquirido no entendimento, implementação e interpretação de resultados obtidos através da curva de força por microscopia de força atômica. Ressalta-se que a interpretação dos resultados obtidos, da força de adesão na nanoescala envolvem não somente a coleta dos dados obtidos, mas a utilização de modelos teóricos que explicam os valores alcançados ou que possam aproximar-se dos resultados obtidos.

A segunda contribuição diz respeito ao desenvolvimento de uma metodologia adequada para determinação da força de adesão na nanoescala, demonstrando potencial aplicação no estudo de agregados de partículas do solo; em dimensões menores que $2\ \mu\text{m}$.

Finalmente, observou-se que a aplicação da técnica, para caracterizar as forças de adesão em superfícies de materiais, mostrou-se eficaz para investigar alguns fatores que influenciam diretamente na medida da adesão e quantificar esses valores com uma boa precisão (coeficiente de variação $\leq 35\%$). Assim ficou evidenciado que a técnica de microscopia de força atômica é uma poderosa ferramenta na análise da nano interação entre superfícies. As principais conclusões relativas as interações adesivas entre as superfícies de materiais foram:

1. O AFM pode investigar as interações micro e nano-adesivas entre superfícies sólidas por meio de curvas de força, de forma a fornecer informações da energia de superfície e forças de adesão locais;
2. Mostrou-se a dependência da adesão com a rugosidade da superfície e a heterogeneidade do material, através de uma metodologia adequada, em que as variações pontuais em dois meios diferentes, ar e líquido, puderam mostrar essa característica com uma diferença menor que 10%.
3. Medidas realizadas em ambiente de umidade relativa em torno de 50% e em solução (água) mostraram que a força capilar na nanoescala tem a maior contribuição para as interações adesivas.
4. A curva de força pode ser útil para detectar contaminantes em superfícies de sólidos.
5. As forças de adesão medidas em água é composto principalmente da componente de van der Waals. Mas dependendo das características da superfície

da amostra, várias outras forças aparecem, tais como, forças de dupla camada e forças hidrofóbicas. Desta forma pode-se reunir informações sobre as propriedades da superfície da amostra, como: hidrofiliicidade e cargas superficiais.

6. A determinação de forças por microscopia de força atômica é afetada pelos erros sistemáticos na estimativa da constante elástica e do raio da ponta e pelos artefatos intrínsecos do piezo. Portanto, para análise quantitativa deve-se conhecer os parâmetros Físicos do conjunto haste-agulha.
7. Os resultados experimentais de força de adesão em solução para a mica muscovita, quartzo e silício ficaram de acordo com os modelos teóricos de DMT, JKR e Maugis, com um desvio de no máximo 49%. As morfologias não-ideais das superfícies é a razão mais comum para as grandes diferenças das medidas experimentais dos resultados teóricos.
8. A comparação dos resultados experimentais em ar com os modelos teóricos puderam revelar o grau de hidrofobicidade das amostras de mica muscovita, que apresentaram os seguintes intervalos de ângulo de contato: $40^\circ \leq \theta \leq 64^\circ$, o que caracteriza um material hidrofóbico.

CAPÍTULO 8

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos futuros advindas deste trabalho são:

1. Testar a influência do pH e o efeito de diferentes concentrações de pesticidas na curva de força.
2. Funcionalização da superfície da agulha com pesticidas para medir a força com que a molécula se adsorve ao mineral.
3. Determinação do raio crítico de variabilidade em vácuo, para fornecer a variabilidade adquirida pelos erros intrínsecos ao piezo.
4. Investigar se variações na força adesiva são principalmente influenciadas pela curvatura da superfície ou pela variação local de ligações químicas, orientação cristalográfica ou presença de contaminantes. Nestes casos, utilizar técnicas como espectroscopia fotoeletrônica por raio-X (XPS), análise elementar e difração de raio-X.
5. Investigar a energia de superfície e o valor do ângulo de contato em materiais na macroescala e na nanoescala, avaliando a macro e micro molhabilidade de superfícies por intermedio de curvas de força e técnicas complementares tais como: medida de ângulo de contato.

ANEXOS

ANEXO I

ESTUDO DA CAMADA DE ÁGUA ADSORVIDA EM SUPERFÍCIES

ESTUDO DA CAMADA DE ÁGUA ADSORVIDA EM SUPERFÍCIES

Em condições ambiente existe sempre uma camada de água adsorvida sobre às superfícies da mica, quartzo e SiO₂/Si. Para estudar como essa água adsorvida afeta aos experimentos de AFM em condições ambiente, é necessário entender porquê esta camada está presente na superfície de materiais, em quais condições são formadas e de quais parâmetros depende. O estado e a espessura de filmes adsorvidos em superfícies sólidas dependem das forças entre os substratos e a espécie adsorvida (adsorbato), bem como das interações entre as moléculas do adsorbato.

Determinação da camada de água adsorvida para a mica, quartzo e silício

Para se determinar a espessura da camada de água adsorvida em superfícies de mica, quartzo e silício, é preciso, *a priori*, conhecer o valor da força atrativa de van der Waals. Assim, utilizou-se um modelo para forças de superfícies, que considera o comportamento da haste na região atrativa e o valor da distância D_{JTC} à qual seria razoável que a haste pulasse ao contato. Se a ponta e a amostra estão limpas, são eletricamente neutras e não magnéticas, as forças de van der Waals são a única fonte de interação entre elas.

Em primeira aproximação, a parte repulsiva do potencial não será levada em consideração. Se a ponta é considerada esférica e a superfície plana, então a parte atrativa do potencial de interação ponta - amostra pode ser expressada pela relação

$$W = -\frac{AR_p}{6D}, \text{ onde } R_p \text{ é o raio da esfera (ponta), } D \text{ é a distância entre a esfera e a}$$

superfície e Λ é a constante de Hamaker que, está relacionada com a densidade e o meio no qual estão os materiais, e a interação dipolar. Os valores da constante de Hamaker para as três amostras e as duas pontas utilizadas nesse trabalho estão listadas na Tabela I.1

Tabela I.1 – Tabela mostrando a constante de Hamaker (Λ) para os três sistemas possíveis.

Meios interagindo			Constante de Hamaker ($\times 10^{-20} J$)
1	3	2	
Quartzo	água	ar	-1,20
Silício	água	ar	-4,60
Mica	água	ar	-2,34
Nitreto de silício	água	ar	-4,16

1- Constante de Hamaker para água é: $3.7 \times 10^{-20} J$

2- Utilizou-se a relação [3.3] para se calcular os valores da constante de Hamaker.

Realizando a primeira derivada do potencial em relação à distância, tem-se que a força superficial é dada pela relação [3.5]. Derivando novamente o potencial, obtém-se o ponto no qual o potencial total do sistema ponta - amostra possui um só mínimo, dado por:

$$\frac{d^2 U_s}{dD^2} = \frac{-\Lambda R_p}{3D^3} = k_h, \quad [I.1]$$

onde o valor da segunda derivada deve ser, no mínimo, o valor da constante elástica da haste para que a mesma pule para a amostra.

Utilizando os valores da constante de mola da haste em torno de $k_h = 0,13$ N/m (silício), raio da ponta $R_p = 48$ nm e constante de Hamaker para o sistema silício/vácuo/mica, têm-se, utilizando [I.1] que $D_{jtc} = 1,4$ nm. Substituindo o valor de 1,4 nm na equação [3.5], encontra-se o valor da força atrativa de van der Waals para a mica muscovita, que é de $F^V = 0,1$ nN.

O valor da força atrativa e a distância em que a haste torna-se instável e “salta” para o contato (D_{jtc}), utilizando uma amostra de mica muscovita exposta em condições ambiente, são obtidas experimentalmente através da curva de força mostrada na Figura I.1.

Figura I.1 – Curva de força típica adquirida para uma amostra de mica muscovita. (a) Mostrando a parte atrativa na curva de aproximação, (b) mostrando de forma ampliada a parte atrativa. O valor da força atrativa foi de 0,5 nN, e $D_{jtc}=3,7$ nm.

Observa-se que os valores experimentais para a força atrativa são maiores que os calculados, isto se deve possivelmente à presença de uma fina camada de água adsorvida na superfície da mica. Esta camada de água adsorvida é responsável pela força capilar que age sobre a ponta do AFM quando se faz a retração do piezo.

A distância em que a haste pula para o contato, D_{jtc} , mostrado na Figura I.1 equivale, portanto, ao valor da espessura da camada de água sob a superfície.

Para se confirmar o valor da espessura da camada de água adsorvida (h), utilizou-se a equação [3.8] para as três amostras (quartzo, mica e silício). Sabendo que $T = 299$ K, $R = 8,314$ J/Kmol, e o volume molar da água é $V_m = 18 \times 10^{-6}$ m³/mol,

pode-se simplificar a equação [3.8], obtendo-se: $h = \left(\frac{\Lambda_{132} \times 3,84 \times 10^{-10} \text{ m}^3 / J}{\ln[HR/100]} \right)^{1/3}$.

Utilizando a relação citada anteriormente, pode-se plotar os gráficos da altura da camada adsorvida em função da umidade relativa do ar, indicando os possíveis valores de h para os sistemas estudados (umidade em torno de 50%).

A Figura I.2 mostra a espessura da água adsorvida para os substratos utilizados em laboratório para diferentes valores da umidade do ar.

Figura I.2—Figura ilustrando a espessura da camada adsorvida em função da umidade relativa do ar, à temperatura constante. (a) Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada adsorvida em função da umidade relativa. (b) Gráfico em 3D ilustrando o tamanho das camadas adsorvidas.

Observou-se que os valores da espessura da camada de água mostrados na Figura I.2 são menores que os valores obtidos experimentalmente, para as amostras de mica, quartzo e silício. Os resultados experimentais de D_{jtc} e os valores de h estão comparados na Figura I.3.

Figura I.3 – (a) Histogramas mostrando a variabilidade dos resultados de curva de força, para a parte atrativa nas três amostras (silício, mica e quartzo). (b) Histograma comparativo entre os valores experimentais e teóricos.

A diferença de valores entre àqueles obtidos pela curva de força e àqueles calculados, apresentam-se muito discrepantes, o que leva a supor que não somente a camada de água adsorvida nas amostras seja responsável por tal diferença. Uma explicação possível para tal fenômeno pode ser a presença de uma fina camada de água sob a superfície da ponta, o que causaria a coalescência das duas fases líquidas numa separação crítica H_c (Figura I.4). Este fenômeno pode indicar que o molhamento da ponta ocorre antes do hipotético contato entre a ponta e o líquido não - perturbado da superfície.

Figura I.4 – Diagrama esquemático do experimento na equivalente configuração esfera sobre um plano. **Acima:** em grandes separações H , a superfície da amostra e a ponta do AFM adsorve um filme de espessura h do vapor. **Abaixo:** Na separação de condensação H_c , o líquido enche o “gap” (o filme adsorvido de espessura h_c coalesce) e a superfície de raio R é então puxado para o contato².

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 Israelachvili, J. “Intermolecular & Surface Forces”, second edition, academic press (1991), 450 p.
 2 Qiao, Y.; Christenson, H. K. *Phys. Rev. Lett.* v. 83, n 7, p. 1371, 1999.

ANEXO II

TABELA PADRÃO DE ANÁLISE DE CURVA DE FORÇA – DESLOCAMENTO (CFD).

Tabela padrão de análises de CFD

Data

Horas

amostra :

- 1- espécie:
- 2- tratamento da amostra:

Tempo de termoeestatização

Ambiente

- 1- umidade relativa do ar:
- 2- temperatura ambiente:

Sistema ponta – amostra :

1- ponta :

- modelo:
- material:
- geometria:
- Raio:
 - #nominal:
 - #medido com SEM:

2- haste:

- modelo:
- L= W= Th=
- Constante elástica (k):
 - # Nominal:
 - #calculado:
- Frequência:
 - # Nominal:
 - #Calculado:

Sensor Response (nA/nm):

Z Speed (μm/s):

Apêndice A

A.1 Teoria do ângulo de contato e Energia de Superfície

Interações de van der Waals e outras interações não – covalentes na interface são características macroscópicas intrínsecas do material, e elas quantificadas como energia de superfície e energia interfacial.

Definido como a energia necessária para criar uma unidade de área de superfície de um material em um modo termodinamicamente reversível, a *energia de superfície* de um material, γ , e a *energia interfacial* entre dois materiais em contato, γ_{12} , determina o *trabalho de coesão*, $\varpi_{\text{coesão}}$, para dois meios idênticos ($1=2$), ou o *trabalho de adesão*, $\varpi_{\text{adesão}}$, para dois meios diferentes ($1 \neq 2$) em contato.

Para duas superfícies idênticas em contato no vácuo, $\varpi_{\text{coesão}}$ é dado por¹:

$$\varpi_{\text{coesão}} = 2\gamma_s. \quad [\text{A.1}]$$

Para duas superfícies diferentes em contato, o *trabalho de adesão* (equação de Dupré) é dado por:

$$\varpi_{\text{adesão}} = \varpi_{132} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12}, \quad [\text{A.2}]$$

onde γ_{13} e γ_{23} são as energias de superfície dos materiais 1 e 2, respectivamente, e γ_{12} é a energia interfacial entre os materiais 1 e 2.

O valor da energia interfacial pode ser dado por:

$$\gamma_{12} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \quad [\text{A.3}]$$

e portanto [A.2] torna-se

$$\varpi_{132} = 2 \left[(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + (\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \right] \quad [\text{A.4}]$$

van Oss et al.² sugeriram que se uma superfície sólida envolve ambas as interações de Lifshitz – van der Waals (LW) e interações polares ou ácido – base (AB), a energia de superfície total γ pode ser a soma das duas componentes, γ^{LW} e γ^{AB} ao invés de γ^d (dispersão) e γ^{nd} (não – dispersão) como proposto por Fowkes³, porque γ^d já inclui a componente de indução γ^i , e geralmente γ^k (Keesom) é pequeno. Consequentemente, γ^{LW} é mais inclusivo que γ^d , porque inclui todas as interações de longo – alcance (Keesom, Debye e London):

$$\gamma^{LW} = \gamma^i + \gamma^k + \gamma^d. \quad [\text{A.5}]$$

Então, a tensão superficial total para um sistema polar pode ser⁴:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB}, \quad [\text{A.6}]$$

onde

$$\gamma_{ij}^{LW} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{1/2}$$

e

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2 \left[(\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_j^+ \gamma_i^-)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_i^- \gamma_j^+)^{\frac{1}{2}} \right].$$

O trabalho de adesão ou energia livre de adesão total é:

$$\varpi_{ij} = \varpi_{ij}^{LW} + \varpi_{ij}^{AB}, \quad [A.7]$$

onde a componente apolar e polar é dado, respectivamente, por:

$$\varpi_{ij}^{LW} = -2(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{\frac{1}{2}} \quad [A.8]$$

e

$$\varpi_{ij}^{AB} = -2 \left(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right), \quad [A.9]$$

em que γ^+ e γ^- são os parâmetros ácido e base da tensão superficial, respectivamente.

Assim a equação [A.7] torna-se:

$$\varpi_{ij} = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right). \quad [A.10]$$

Quando duas fases, como um líquido e um sólido, são colocados em contato, a energia livre relaciona-se com o ângulo de contato pela equação de Young – Dupré:

$$\varpi_{ij} = \gamma_j (1 + \cos \theta), \quad [A.11]$$

que resulta:

$$\gamma_j (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right). \quad [A.12]$$

Existe um método proposto por Van Oss et al.⁵ que pode ser empregado para encontrar as componentes da energia de superfície livre de sólidos ou líquidos. Como vê-se na equação [A.12] as propriedades do sólido γ^{LW} , γ^+ , e γ^- podem ser calculadas pela solução simultânea das três equações, se a medida de ângulo de contato com respeito a três diferentes líquidos polares sob o substrato sólido é conhecido. Entretanto, γ^{LW} , γ^+ , e γ^- para esses líquidos devem ser conhecidos *a priori*. A equação [A.12] pode ser escrita na forma de:

$$A = B\sqrt{\gamma_S^{LW}} + C\sqrt{\gamma_{SV}^+} + D\sqrt{\gamma_{SV}^-}, \quad [A.13]$$

onde

$$A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta),$$

$$B = 2\sqrt{\gamma_{LV}^{LW}},$$

$$C = 2\sqrt{\gamma_{LV}^+}$$

e

$$D = 2\sqrt{\gamma_{LV}^-} \quad [A.14]$$

Três equações da forma de [A.13] constitui um conjunto de três equações que podem ser solucionadas para as três propriedades desconhecidas do sólido.

A.2 Ângulos de contato e Molhabilidade

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana, ela poderá espalhar-se completamente sobre toda a superfície ou, mais provavelmente, permanecerá como uma gota, com um certo ângulo de contato com a superfície sólida. Supondo que as diversas forças superficiais podem ser representadas por tensões superficiais, atuando na direção das superfícies, podemos equacionar os componentes horizontais dessas tensões através da famosa *equação de Young*:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta. \quad [A.15]$$

Combinando essa expressão com a forma apropriada da *equação de Dupré*, temos a equação de Young - Dupré:

$$\omega_{sl} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta). \quad [A.16]$$

A Figura A.1 ilustra a equação de Young; o equilíbrio mecânico de uma gota líquida sob uma superfície sólida é determinado pelo balanço das três tensões superficiais agindo na linha de contato líquido - sólido - vapor.

Figura A.1– Uma gota líquida sobre uma superfície sólida – O equilíbrio mecânico está representado pela famosa equação de Young: onde γ_{lv} , γ_{sv} e γ_{sl} são as energias livres de superfície (normalmente a palavra “tensão superficial” é reservado para líquidos, “energia livre de superfície” é usado para sólidos).

Outro ponto importante é a histerese do ângulo de contato, que apresenta diferentes valores dependendo da direção da evolução do filme líquido (avancando ou recuando). Isso é devido a diferentes causas que estão sempre presentes em experimentos reais tais como: rugosidade da superfície, contaminantes químicos na superfície do sólido ou solutos no líquido.

Em um nível macroscópico, os importantes parâmetros que descrevem o comportamento do sistema sólido/líquido/gás são as energias interfaciais: sólido/gás γ_{sv} , sólido/líquido γ_{sl} , e líquido/gás γ_{lg} . Para esses sistemas, dois regimes diferentes de equilíbrio podem aparecer: molhamento parcial ou molhamento completo (ver Figura A.2). O parâmetro relevante que controla o comportamento de molhamento é o *coeficiente de molhamento* (S), o qual é definido por:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}. \quad [A.17]$$

Um valor positivo de S corresponde ao caso de molhamento (ver Figura A.2a), quando o espalhamento do líquido sobre a superfície é termodinamicamente mais estável. Para $S < 0$, o espalhamento não é favorecido, o que corresponde ao molhamento parcial (ver Figura A.2b) ou não – molhamento (Figura A.2c). Nesse caso, a linha onde as três fases sólido/líquido/gás estão em contato é chamado de *linha contato*, e, macroscopicamente, um ângulo de contato (θ) pode ser definido para caracterizar o contato. O valor desse ângulo de contato é dado pela equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad [A.18]$$

A equação de Young pode ser rescrita como $\cos \theta = 1S/\gamma_{lv}$ portanto, se $S < 0$, medindo θ experimentalmente, o parâmetro de espalhamento pode ser obtido.

Figura A.2– (a) molhamento completo; molhamento parcial (b, c) de uma gota sob uma superfície. Caso (c) está mais próximo do caso de não – molhamento, sendo o ângulo de contato maior que em (b). Os subscritos G, L e S significam: gás, líquido e sólido, respectivamente.

Referências Bibliográficas

- 1 ISRAELACHVILI, J. N. *intermolecular and surface forces*, academic Press, London, 1992, 450p.
- 2 VAN OSS, C. J.; CHAUDHURY, M. K.; GOOD, R. J., *Chem. Rev.* **88**, 927, 1988.
- 3 FOWKES, F. W. *Ind. Eng. Chem.*, 56 (1964) 40. APUD Chaudhury, M. K. *Material Science and Enginnering*, R16 (1996) 97-159.
- 4 FREITAS, A. M.; SHARMA, M. M. *Journal of Colloid Interface Science.* **233**, 73-82, 2001.
- 5 VAN OSS, C. J., GIESE, R. F., GOOD, J. *Langmuir*, **6**, 1711 (1990).

Apêndice B

Forças Estruturais

A origem das *forças estruturais* ainda não está bem estabelecida. A explicação corrente baseia-se na suposição de que a presença de uma superfície deve alterar a natureza do fluido na região próxima à essa superfície¹. As forças estruturais - também referidas na literatura como *forças de solvatação*, ou *forças de hidratação* se o meio for aquoso - surgem do estruturamento ou ordenamento das moléculas do líquido quando estas estão confinadas entre duas superfícies mutuamente próximas, e podem ser atrativas ou repulsivas².

Em meio aquoso, a interação por forças estruturais entre superfícies hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das superfícies ou grupos superficiais. A aproximação de duas partículas com superfícies hidratadas é geralmente impedida por uma interação repulsiva extra, distinta da repulsão eletrostática. Esta repulsão por hidratação surge essencialmente da necessidade das superfícies se desidratarem para que o contato entre elas ocorra. A Figura B.1 ilustra o processo de hidratação ou solvatação de compostos iônicos pela água.

Figura B.1 – A dissolução de um sólido iônico em água mostrando a hidratação de íons positivos e negativos pelas muitas moléculas polares de água. Os íons são rodeados por moléculas de água em as três dimensões, mas somente duas dimensões são mostradas aqui.

Entre superfícies hidrofóbicas, a interação é atrativa e sua intensidade neste caso depende da hidrofobicidade da superfície ou dos grupos superficiais. A força hidrofóbica decorre da repelência da água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem por causa de uma estruturação diferenciada da água nas vizinhanças das partículas. Esses grupos hidrofóbicos mantêm-se juntos por forças hidrofóbicas e repulsão da água¹ (Figura B.2).

¹ Atração hidrofóbica faz grupos não-polares tais como cadeias de hidrocarbonetos se associarem uns com os outros em um ambiente aquoso.

Figura B.2 – Forças hidrofóbicas. Quando um resíduo hidrofóbico está em contato com a água, as moléculas de água rodeiam as superfícies desse grupos não-polares e tornam-se ordenadas, esse ordenamento não é uma situação favorável. Se esse grupos não-polares são retirados do meio, a totalidade dessa água é libertada, o que é favorável porque a desordem do sistema foi aumentado³.

Estudos envolvendo simulação de Monte Carlo e dinâmica molecular indicaram diferentes estruturas das camadas de água próximas a superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas⁴. No primeiro caso, os dipolos da água estão predominantemente orientados perpendicularmente à superfície e reduz a mobilidade tangencial das moléculas de água. No segundo caso, os dipolos estão orientados paralelamente à superfície, causando um aumento na mobilidade tangencial, o que se manifestaria, macroscopicamente, no "deslizamento" das moléculas de água sobre uma superfície hidrofóbica.

Esses estudos apresentados por Derjaguin & Churaev⁴ indicaram também que, na transição entre superfície hidrofílica e hidrofóbica, as moléculas de água próximas à superfície apresentam estrutura igual à das moléculas no seio da água, ou seja, a interação por forças estruturais inexistiria. Nesta região, seria válida a teoria DLVO clássica.

Segundo Derjaguin e Churaev⁴, a atração hidrofóbica começa a ser detectada experimentalmente quando o ângulo de contato de avanço é igual ou maior a 64° , enquanto a repulsão hidrofílica é ainda significativa a menos de 15° . Em consequência, segundo esses autores, a região onde a teoria DLVO clássica se aplicaria corresponde a condições de molhamento parcial das superfícies envolvidas, *i.e.*, a uma faixa entre 15 e 64° para o ângulo de contato.

A Figura B.2 ilustra o efeito estrutural hidrofílico e o hidrofóbico, indicando a relação entre o ângulo de contato e a energia de interação e mostra, esquematicamente, a orientação das moléculas de água, próxima a uma superfície. Para superfícies hidrofílica ($\theta < 15^\circ$), as moléculas de água estariam orientadas com seus dipolos perpendiculares à superfície. Para superfícies nem muito hidrofílicas nem muito hidrofóbicas, as moléculas de água apresentam estrutura igual à do seio da solução. Finalmente, para superfícies muito hidrofóbicas ($\theta > 64^\circ$), as moléculas de água estariam com seus dipolos paralelos à superfície.

Figura B.2 - Ilustração da interação por efeito estrutural em função do ângulo de contato.

Diferentemente da teoria DLVO clássica, na qual as forças eletrostáticas e de van der Waals são consideradas independentes numa primeira aproximação, as forças estruturais, *i.e.*, a hidrofóbica (atrativa) e a hidrofílica (repulsiva), não são aditivas⁵. Foi sugerido que quando a estrutura local das moléculas de água é dominada pela interação com grupos superficiais hidrofílicos, a interação hidrofóbica é atenuada ou neutralizada (e vice-versa).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PASCHLEY, R. M. Interparticulate Forces. In: Colloid Chemistry in Mineral Processing. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, 1992, Cap. 3. APUD: LINS, F. A. F. Uma metodologia para o cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco. Tese COPPE- UFRJ, 1995.
- 2 ISRAELACHVILI, J. N.; MCGUIGGANN, P. N. *Science*, v.241, p. 795, 1998.
- 3 <http://bioweb.wku.edu/courses/Biol220CAR/2ChemBond/hydrophobicForcesMLO.html>
- 4 DERJAGUIN, B. V.; CHURAEV, N. V. *Colloids and Surfaces*, v.41, p.223, 1989.
- 5 ISRAELACHVILI, J. N.; PASHLEY, R. M. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.114, p. 234, 1984.

APÊNDICE C

Tabela B. Resultados da literatura de ângulo de contato, rugosidade e energia de superfície para quartzo, mica e silício.

Espécime	Rugosidade média, R_a (nm)	Ângulo de contato, θ (°)	Energia de Superfície, γ (mJ/m ²)				
			γ_s	γ_{sv}	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Silício (111)	0.5 ¹ (3 μ m ²)	38.2±2.2 ¹		53,4*	40.8±0.4 ¹	0.4±0.3 ¹	37.4±0.5 ¹
Silício (100)	0.7 ¹ (3 μ m ²)	50.3±0.6 ¹ 28 ⁴ 77 ² 43 ³	1400 ⁶	47,2* 61,9*	36.5±0.4 ¹ 38.59 ⁴	0.5±0.4 ¹ 4.00 ⁴	40.0±0.5 ¹ 33.98 ⁴
Silício							
Si ₃ N ₄	-	23.0±0.5 ¹ 27 ⁴		52,4*	38.0±0.4 ¹	0.5±0.4 ¹	56.5±0.5 ¹
Vidro de Sílica	1.0 ¹ (3 μ m ²)	48.2±1.2 ¹ 25 ⁵ ; 7 ⁴		43,7* 59,8*	32.9±0.4 ¹ 42.03 ⁴	0.6±0.5 ¹ 1.97 ⁴	29.0±0.5 ¹ 40.22 ⁴
Mica Muscovita	-	< 6 ⁶ 0 ² 31 ⁷	4500 ⁵	120 ⁸ 300 ⁵ 375 ⁹			
Quartzo	-	0 ²		33 ¹⁰			

* Energia de superfície calculado pela equação [A.12].

Referências Bibliográficas

- 1 JACQUOUT, C.; TAKADOUM, J. *J. Adhesion Sc. Technol*, Vol 15, n 6 pp 681-687, 2001.
- 2 SILVA, M. A. P. Análise de Superfície de Filmes Finos de Polianilina Depositados em Diferentes Substratos por Microscopia de Força Atômica. Tese apresentada a área de interunidades em ciência e engenharia de materiais no IFSC – USP. São Carlos – SP (2001).
- 3 HERMANSSON K.; LINDBERG, U.; HOK, B.; PALMSKOG, G.; *Transducers '91 Proceedings International Conference Solid-State Sensor and Actuators* (1991) 193-196. APUD Ando, Y. *Wear*. 238, pp. 12-19, 2000.
- 4 LI, J.; HATTORI, M. *Thermochimica Acta* 88 (1985) 267-272. APUD Ando, Y. *Wear*. 238, pp. 12-19, 2000.
- 5 FREITAS, A. M.; SHARMA M. M. *Journal of colloid interface Science* **233**, 73-82, 2001.
- 6 ISRAELACHVILI, J. second edition. Intermolecular and surface forces. Academic press, 1991.
- 7 WANG, R.; TAKEDA, M.; KIDO, M. *Materials Letters*. 54 (2002) 140-144.
- 8 CHRISTENSON, H K. *J. of colloid interface Science*. Vol 121, n 1, 1988.
- 9 BURNHAM N. A.; DOMINGUEZ, D D.; MOWERY, R L.; COLTON, R. J. *Physical Review Letters*, vol 64, n16, 1990.
- 10 FRENCH, R. H. *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (9) 2117-2146, 2000.

APÊNDICE D

PUBLICAÇÕES

1 - LEITE, F. L., MATTOSO, L. H. C., HERRMANN JR, P. S. P. Damping Oscillation measurements using force-distance curve by AFM to characterize surfaces and environment In: Scanning Probe Microscopy, Cantilever Sensors and Nanostructures, 2002, Las Vegas. Proceedings of Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures. , 2002.

2 LEITE, F. L., HERRMANN JR, P. S. P. Espectroscopia de Força utilizando a Microscopia de Força Atômica para caracterizar água adsorvida em minerais do solo. In: XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2002, Caxambu - MG. XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. , 2002. v.15. p.257.

3 LEITE, F. L., ZIEMATH, E. C., HERRMANN JR, P. S. P. Force-Distance Curves by Atomic Force Microscopy to Characterize Water Adsorbed on to Solids In: First Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2001, São Pedro. – SP, 2001.

4 LEITE, F. L., HERRMANN JR, P. S. P. Force Curves by Atomic Force Microscopy to Characterize Adhesion Forces on to Solids. artigo a ser submetido para o Journal of Colloid and Interface Science.