



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia

**Programa de Pós-Graduação em Química
e Biotecnologia - PPGQB**



IQB

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA APLICADA A SISTEMAS ELETROQUÍMICOS E BIOLÓGICOS DE INTERESSE

José Ginaldo da Silva Júnior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo
Co-orientador: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió - Alagoas
Setembro de 2009

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Dilma Maria dos Santos Cunha

- L732c Lima, Silva Júnior, José Ginaldo da.
Microscopia de força atômica aplicada a sistemas eletroquímicos e biológicos de interesse / José Ginaldo da Silva Júnior, 2009.
xiv, 130 f. : il. tabs., grafs.
- Orientador: Josealdo Tonholo
Co-orientadora: Adriana Santos Ribeiro
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Ciências Exatas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2009.
- Inclui bibliografia e glossário.
1. Microscopia de força atômica. 2. AFM – Técnica. 3. Eletroquímica
4. Odontologia. I. Título.

CDU: 544.65



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

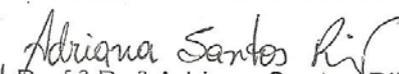


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
Email: cpgqb@qui.ufal.br

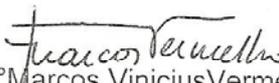
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese de Doutorado de **José Ginaldo da Silva Júnior**, intitulada: **"Microscopia de Força Atômica Aplicada a Sistemas Eletroquímicos e Biológicos de Interesse"**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 28 de setembro de 2009, às 15h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

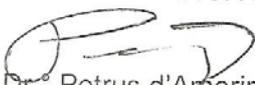
COMISSÃO JULGADORA


Prof.º Dr.º Josealdo Tonholo
Orientador – PPGQB/ IQB /UFAL


Prof.ª Dr.ª Adriana Santos Ribeiro
Co-orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Eliana Maria Maurício da Rocha
UFSJDR/UFAL

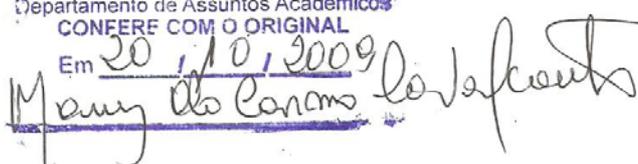

Prof.º Dr.º Marcos Vinicius Vermelho
IF/UFAL


Prof.º Dr.º Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira
DQF/UFPE


Prof.º Dr.º Mario Roberto Merreglietti
PPGQB/IQB/UFAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
Departamento de Assuntos Acadêmicos
CONFERE COM O ORIGINAL

Em 20/10/2009


Mary do Carmo

*“Beim Menschen ist es wie beim Velo.
Nur wenn er faehrt, kann er bequem die
Balance halten”*

Albert Einstein

Este trabalho teve o apoio financeiro da CAPES, CNPq, RHAe, FINEP, FAPEAL, Braskem S/A, Shimadzu do Brasil e Colgate Co.

A todas, o meu muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu amigo, irmão mais velho e pai científico Josealdo Tonholo que desde do início acreditou em mim e apesar dos tropeços, continuou acreditando, sem palavras a acrescentar a minha eterna gratidão;
- A Dri Ribeiro pela amizade, co-orientação, oportunidade de trabalho conjunto e por me “dar” duas sobrinhas lindas – Nina e Mariana;
- Ao Milton Andrade pela amizade, pelos diversos trabalhos em conjuntos, e pelos bons auxílios;
- A Ivo Reis e Lucineide Santos pela oportunidade do trabalho em conjunto;
- Aos pessoal da eletroquímica Ana Júlia, Stela, Lívia e Fred pela ajuda na experimental do trabalho em conjunto dos filmes poliméricos;
- Aos amigos que fiz na odontologia Marquinhos e Guila pelo trabalho em conjunto e pelas “encomendas” nas sextas-feiras;
- As meninas da cariologia Renata e Júlia pelo trabalho em conjunto;
- Ao rabugento do Ni pela correção do meu trabalho, amizade e as diversas orientações durante minha vida acadêmica;
- Ao Wagner Ferreira pela leitura dos conceitos físicos do trabalho;
- Ao Prof. Vinícius Meira da FALE pelo curso de Francês instrumental;
- Ao Prof. Paulo Wanderley e os amigos que fiz no CECA;
- To my English teacher and friend of mine, Enoch, for always being present to give a simple word or comment about our Lord God.
- A Marília e Euzébio exemplos de pesquisadores que gostaria de me tornar;
- A gorducha da Fabi e ao Marcão pela amizade, fofocas, eternas brincadeiras e pela “sobrinha” linda de nome estranho que me deu – Felice;
- A Carmem Zanta e Lourival pela amizade e torcida que tem por mim e pelos sobrinhos que me “deram” – Lucas e Gabi.
- A Sílvia Uchôa e Luíz Henrique pela leitura, sugestões e comentários durante a realização do meu exame de qualificação;
- Aos meus amigos que atravessaram a barreira desta dimensão o eterno Edmilson Pontes (*in memorian*) e o saudoso Paul Emerson (*in memorian*).

- As meninas da secretária de pós-graduação e graduação do IQB, em especial a Rejane, Zayra e Celina por quebrarem meus galhos;
- A todos os que passaram e que estão no laboratório de eletroquímica;
- Aos meus alunos dos cursos de Química, Zootecnia, Engenharia Química e Civil durante esses anos como professor colaborador e Auxiliar I no IQB/UFAL com vocês eu tive a certeza do que quero fazer o resto da vida;
- Aos que passaram pela Central Analítica/Severinão em especial ao Almir, Eduardo Jorge e aos pupilos Odilon, Jonnys, Soraya, Adriano e Reinaldo.
- A todos da Shimadzu do Brasil em especial a Eliane Chinaglia e ao Rui Moreira pelos ensinamentos no decorrer do meu aprendizado do SPM;
- A todos os professores do Instituto de Química e Biotecnologia;
- A todos os funcionários do Instituto de Química e Biotecnologia, do bloco Multidisciplinar/Severinão e da nossa querida UFAL.
- A todos os cidadãos de bem do meu tão sofrido mas tão lindo estado das Alagoas....sonho com dias melhores para todos os alagoanos.
- Aos contribuintes do Brasil sem o qual este trabalho não seria possível;
- Aos meus pais, Lia e Ginaldo pela árdua batalha para minha formação;
- Aos meus irmãos Marciel, Dico, Alexsandra (minha catenguinha) e Patrícia (*in memorian*) pela torcida e amor que tem por mim;
- Aos meus queridos avós Gu e Lima, seu Manoel e dona Zefinha;
- Aos meus tios e tias que sempre torceram por mim;
- A tia nininha (*in memorian*) que deixou saudades;
- Aos meus primos e primas;
- Aos meus sogros Dema e dona Lenita;
- Aos meus amigos espalhados por esse mundo maravilhoso, em especial ao matemático que gostaria de ser Marcos Petrócio;
- A Di - minha eterna "mudinha" - que é do jeito que só ela sabe ser meu anjo da guarda diário estando a cada dia mais perto de mim dedicando-me um amor incondicional;

Enfim, a todos, que de uma forma direta ou indireta colaboraram com este projeto, os nossos mais sinceros agradecimentos.

I will instruct you and teach you
in the way which you should go;
I will counsel you with My eye upon you.

Salmos, 32:8

'Our Father who art in heaven,
Hallowed be Thy name.
'Thy kingdom come.
Thy will be done,
On earth as it is in heaven.
'Give us this day our daily bread.
'And forgive us our debts, as we also
Have forgiven our debtors.
'And do not lead us into temptation,
But deliver us from evil. [For Thine
Is the kingdom, and the power, and
The glory, forever, Amen]'

Mateus, 6:9-13

To my Father in Heaven.

"A Estrada"

Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu não cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei
A Vida ensina e o tempo traz o tom
Pra nascer uma canção
Com a fé no dia-a-dia
Encontro a solução
Quando bate a saudade
Eu vou pro mar
Fecho os meus olhos
e sinto Você chegar
Quero acordar de manhã do teu lado
E Aturar qualquer babado
Vou ficar apaixonado,
no teu seio aconchegado
E Ver você dormindo e sorrindo
É tudo que eu quero pra mim
Quero acordar de manhã do teu lado
E aturar qualquer babado
Vou ficar apaixonado,
no teu seio aconchegado
Ver você dormindo , é tão lindo
É tudo que eu quero pra mim
Tudo que eu quero pra mim
Meu caminho só meu pai pode mudar

Cidade Negra

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas, Símbolos e Siglas	xi
Resumo	xiii
Abstract	xiv
OBJETIVOS	1
Objetivos Gerais	1
Objetivos Específicos	1
<i>CAPÍTULO 0. JUSTIFICATIVA</i>	2
<i>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</i>	6
1.1 Referências Bibliográficas	7
<i>CAPÍTULO 2. MICROSCÓPIOS DE SONDA POR VARREDURA MECÂNICA – HISTÓRICO/GENERALIDADES</i>	9
2.1 Princípios de Operação	10
2.1.1 Descrição do STM e AFM	13
2.1.2 Comparação entre os microscópios	22
2.1.3 Interação entre a sonda-amostra no STM e AFM	24
2.2 Componentes-Chave do Instrumento	28
2.2.1 Pontas para STM ou AFM	30
2.2.2 Mecânica e Scanner	34
2.2.3 Sensores de movimento para pontas de AFM	39
2.2.4 Unidade Controladora	42
2.3 Espectroscopia de força	43
2.4 Sistema anti-vibração	45

2.5 Resolução da imagem	45
2.6 Artefatos em AFM	47
2.7 AFM acoplada a outras técnicas	48
2.8 Referências Bibliográficas	48
<i>CAPÍTULO 3. METODOLOGIA GERAL</i>	54
<i>CAPÍTULO 4. POLÍMEROS CONDUTORES</i>	57
4.1 Introdução	57
4.2 Metodologia	62
4.2.1 Derivado de Tiofeno	63
4.2.2 Derivado de Poli(DNBP)	63
4.2.3 Filmes Fluorescentes de Dansila	63
4.2.3.1 Deposição Química	63
4.2.3.2 Deposição Eletroquímica	64
4.2.4 Filmes de PPDA	64
4.3 Resultados e Discussões	65
4.3.1 Derivado de Tiofeno	65
4.3.2 Derivado de Pirrol	73
4.3.3 Filmes Fluorescentes de Dansila	78
4.3.4 Filmes de PPDA	87
4.4 Conclusões Parciais	95
4.5 Referências Bibliográficas	96
<i>CAPÍTULO 5. CERDAS DAS ESCOVAS</i>	99
5.1 Introdução	99
5.2 Metodologia	100
5.3 Resultados e Discussões	102

5.4 Conclusões Parciais	110
5.5 Referências Bibliográficas	110
<i>CAPÍTULO 6. INTERFACES DENTÁRIAS</i>	111
6.1 Introdução	111
6.2 Metodologia	112
6.3 Resultados e Discussões	115
6.4 Conclusões Parciais	125
6.5 Referências Bibliográficas	125
<i>CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO GERAL</i>	127
<i>CAPÍTULO 8. PERSPECTIVAS FUTURAS</i>	128
<i>GLOSSÁRIO</i>	
<i>CURRICULUM VITAE</i>	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interação sonda-amostra.	9
Figura 2: Ilustração modo contato.	11
Figura 3: Ilustração modo força lateral.	12
Figura 4: Ilustração modo não-contato.	12
Figura 5: Ilustração modo contato intermitente.	13
Figura 6: (A) e (B) Esquema do efeito túnel. (C) Ilustração que mostra a diferença entre a teoria clássica e a quântica.	15
Figura 7: Ilustração do tunelamento, interação ponta-amostra e de como J_T varia com a distância.	15
Figura 8: Esquema do princípio de operação do STM.	16
Figura 9: Ilustração da estrutura de aquisição de imagem de STM, através do método de Binnig e Rohrer.	17
Figura 10: Rohrer e Binnig, pesquisadores da IBM agraciados com o prêmio Nobel pelo desenvolvimento do STM.	18
Figura 11: Configuração experimental do primeiro AFM.	19
Figura 12: (A) Comparação das resoluções de diferentes microscópios. (B) Diagrama de altura e parâmetros de espaço e faixas de resolução lateral e vertical para diferentes métodos de medida de rugosidade	23
Figura 13: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.	28
Figura 14: Esquema básico das partes de um AFM.	29
Figura 15: Pontas de Si_3N_4 . (A) Esquema e (B) micrografia de MEV.	31
Figura 16: Micrografia óptica de um conjunto de cantiléveres de Si.	34

Figura 17: (A) Ilustração da visão de cima do tubo de scanner (B) Ilustração do tubo de scanner. (C) Imagens do scanner modelo SCAN 125U da Shimadzu utilizado no presente trabalho.	37
Figura 18: Conjunto de detecção de cantiléveres.	42
Figura 19: (A) Curva de força do cantiléver; (B) Ilustração de uma típica curva de força com o detalhe da aproximação do cantiléver.	44
Figura 20: Ilustração de efeitos da interação da ponta com a superfície da amostra em imagens de AFM.	46
Figura 21: Microscópio de Força Atômica SPM-9500J3, com acessórios.	56
Figura 22: Estrutura do poliacetileno.	57
Figura 23: Estrutura molecular do (R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato (DNBP).	59
Figura 24: (A) Estrutura molecular do fluoróforo de dansila: R=Cl (cloreto de dansila) ou R=NHCH ₂ COOH (dansilglicina). (B) Estrutura molecular da quitosana.	60
Figura 25: Estrutura molecular do (R)-(-)-2-(3'-thienil)etil-(3',5''-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato (DNBT).	60
Figura 26: Cella e eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos.	62
Figura 27: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método PDN com $Q_{dep} = 53,5 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.	66

Figura 28: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método PST com $Q_{dep} = 43,5 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.	67
Figura 29: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método GST com $Q_{dep} = 45,0 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.	68
Figura 30: Perfil da estrutura depositada pelo método PDN.	69
Figura 31: Perfil da estrutura depositada pelo método PST.	70
Figura 32: Perfil da estrutura depositada pelos método GST.	71
Figura 33: Comparação dos histogramas mostrando a distribuição dos raios médios dos grãos dos filmes de poli(DNBT) obtidos pelo método de deposição (A) PDN com $Q_{dep} = 53,5 \text{ mC cm}^{-2}$ e (B) GST com $Q_{dep} = 45,0 \text{ mC cm}^{-2}$.	72
Figura 34: Imagens em duas dimensões dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{dep} = 30 \text{ mC.cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.	74
Figura 35: Imagens em três dimensões dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{dep} = 30 \text{ mC.cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.	75
Figura 36: Imagens dos histograma e do espalhamento da distribuição do raio médio dos grãos dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.	76
Figura 37: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.	77

Figura 38: Imagens em duas dimensões dos filmes depositados quimicamente em ITO de (A) quitosana e (B) quitosana-cloreto de dansila. O perfil de rugosidade e a altura máxima (nm) para cada filme é apresentada ao lado das imagens em duas dimensões.	79
Figura 39: Imagens em três dimensões dos filmes depositados quimicamente em ITO de (A) quitosana e (B) quitosana-cloreto de dansila.	80
Figura 40: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes depositados quimicamente em ITO de quitosana.	81
Figura 41: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes depositados quimicamente em ITO de quitosana-cloreto de dansila.	82
Figura 42: Imagens em duas dimensões dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO (A) com 3 ciclos voltamétricos e (B) com 5 ciclos voltamétricos.	83
Figura 43: Imagens em três dimensões dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO.	84
Figura 44: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO com 3 ciclos voltamétricos.	85
Figura 45: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO com 5 ciclos voltamétricos.	86
Figura 46: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositado pelo método potenciodinâmico com Q_{dep} de $27,9 \text{ mC cm}^{-2}$.	88
Figura 47: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositados pelo método potencioestático com Q_{dep} de $29,1 \text{ mC.cm}^{-2}$.	89
Figura 48: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositado pelo método galvanostático com Q_{dep} de $30,0 \text{ mC cm}^{-2}$.	90

Figura 49: Imagens dos histograma e do espalhamento da distribuição do raio médio dos grãos dos filmes de PPDA depositados pelos métodos (A) PDN, (B) PST e (C) GST.	92
Figura 50: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filme de PPDA depositado pelo método PDN.	93
Figura 51: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos do filme de PPDA depositado pelo método PST .	94
Figura 52: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filmes de PPDA depositado pelo método GST.	95
Figura 53: Amostra do bloco de esmalte do dente inserido na resina.	101
Figura 54: (A) Bloco de resina com amostra inserido na barra metálica da máquina de escovação com sua respectiva escova. (B) Máquina de escovação.	102
Figura 55: Imagem do esmalte do dente antes da escovação simulada. (A) em duas dimensões e (B) em três dimensões.	103
Figura 56: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: HB_D.	104
Figura 57: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: SB_D.	105
Figura 58: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: HB_W.	106
Figura 59: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: SB_W.	107
Figura 60: Apresentação específica da mudança média da rugosidade após 15.000 ciclos de escovação em cada grupo-tratamento.	109

Figura 61: Amostra do bloco de esmalte restaurado.	114
Figura 62: Média das medidas por tipo de luz em μm .	116
Figura 63: Média das medidas por técnica de inserção em μm .	116
Figura 64: Imagem em duas (A) e três (B) dimensões da amostra referente ao tratamento de Incremento único com luz halógena.	117
Figura 65: Imagem em duas (A) e três (B) dimensões da amostra referente ao tratamento de Incremento único com LED.	118
Figura 66: Imagem em duas e três dimensões da amostra referente ao tratamento de vários incrementos com luz halógena.	119
Figura 67: Imagem em duas e três dimensões da amostra referente ao tratamento com vários incrementos e LED.	120
Figura 68: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de Incremento único com luz halógena.	121
Figura 69: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de Incremento único com LED.	122
Figura 70: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de vários incrementos com luz halógena.	123
Figura 71: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de vários incrementos com LED.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de microscópios de varredura mecânica.	21
Tabela 2: Valores da rugosidade Rms e da área superficial relativa dos filmes de poli(DNBT) depositados por vários métodos eletroquímicos.	71
Tabela 3: Valores da Rms e da área superficial relativa para os filmes de poli(DNBP) depositados na presença de diferentes eletrólitos com $Q_{dep} = 30,0 \text{ mC cm}^{-2}$.	78
Tabela 4: Valores da rugosidade média aritmética (Ra), da rugosidade média quadrada (Rms) e da área superficial relativa dos filmes de quitosana, DNS-quitosana e filmes de DNS-glicina eletrodepositados.	87
Tabela 5: Valores da rugosidade média quadrada e da área superficial relativa para os filmes de PPDA depositados pelos métodos PDN, PST e GST.	91
Tabela 6: Valores obtidos a partir dos métodos PDN, PST e GST.	95
Tabela 7: Valores de Ra antes e após a escovação.	108
Tabela 8: Teste de Schèffé comparando os grupos tratamento.	108
Tabela 9: Média e desvio padrão das medidas por tipo de luz e incremento.	115
Tabela 10: Comparação entre os grupos.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	ångström
µm	micrômetro
AC	corrente alternada
AFM	microscópio ou microscopia de força atômica
DC	corrente contínua
DNA	ácido desoxiribonucleico
DNBP	(R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil- <i>N</i> -(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato
DNBT	(R)-(-)-2-(3'-thienil)etil-(3',5''-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato
DNS	dansila
EDTA	ácido etilenodiaminotetracético
GST	galvanostático
HOPG	grafite pirolítico altamente orientado
ITO	óxido de índio dopado com estanho (eletrodo)
kHz	kiloHertz
kV	kiloVolts
LED	diodo emissor de luz
m	metro
mC	milicoulomb
MEV	microscópio de varredura eletrônica
N	newton
nm	nanômetro

PDN	potenciodinâmico
pm	picômetro
PPDA	poli(12-pirrol-1'-il ácido dodecanóico)
PST	potenciostático
PZT	titânio, zinco, chumbo
Q_{dep}	carga de deposição
R_a	rugosidade aritmética
RDA	abrasividade relativa da dentina
Rms	rugosidade média quadrada
R_p	altura média
R_v	profundidade média
R_y	altura máxima
R_z	rugosidade media da altura
S	siemens
SP	perfilômetro stylus
SPM	microscópio de sonda de varredura mecânica
STM	microscópio de tunelamento
V	volts

RESUMO

A microscopia de força atômica (AFM) é uma das técnicas que faz parte da grande família de microscópios de sonda de varredura mecânica (SPM). É uma ferramenta poderosa por sua possibilidade de uso em materiais condutores, semicondutores e até materiais biológicos sem a necessidade de pré-tratamento das amostras, encontrando aplicação em várias áreas do conhecimento, inclusive na Química e nas Ciências de Saúde. O uso da técnica de AFM nos últimos anos vem aumentando exponencialmente, sendo constatado pelo grande número de artigos publicados, cerca de 58.000 (até setembro, 2009). Seu nível de resolução alcança a escala nanométrica com aumento da ordem de 10^9 vezes. A imagem fornecida é formada através da interação entre uma sonda e a superfície da amostra por meio de programa do próprio equipamento e converge exatamente para a imagem real. No presente trabalho, utilizamos o AFM para caracterizar polímeros condutores derivados de tiofeno e pirrol depositados sobre a superfície de eletrodo de óxido de índio dopado com estanho (ITO) utilizando condições experimentais diferentes. Ainda, verificamos os aspectos morfológicos da deposição de filmes de dansila por métodos químicos e eletroquímicos. A AFM foi utilizada para verificar o efeito das cerdas das escovas dentárias na superfície do esmalte do dente na presença ou não de dentrífcio. Foram utilizadas escovas comerciais e dentrífcios experimentais com uma abrasividade relativa da dentina de 60 cedidos pela Colgate-Palmolive Co. A utilização da AFM nos procedimentos dentários permitiu definir qual o melhor método de inserção de revestimento na cavidade de tecidos dentários danificados – incremento único ou incremental seguido da utilização de luzes do tipo – halógena ou luz emitida por diodo - para o processo de polimerização. A AFM mostrou ser uma ferramenta útil na obtenção de imagens e parâmetros estatísticos para os filmes poliméricos, para os sistemas entre esmalte dental e resinas poliméricas e para os esmaltes dentários submetidos a ação das cerdas das escovas com e sem dentrífcio. Em todos os experimentos propostos a AFM se mostrou tecnicamente viável, eficiente, economicamente vantajosa e sem necessidade de tratamento especial das amostras.

ABSTRACT

Atomic force microscopy (AFM) is a technique that is part of a series of scanning probe microscopies (SPM). It is a powerful tool due to its potential use in conducting, semiconducting and biological materials without the need of pretreatment of the samples, being applied in areas such as Chemistry and Healthy Science. The use of AFM technique is growing exponentially in the last years and can be evidenced by the large number of articles published in the literature, *c.a.* 58.000 (until September, 2009). AFM resolution level reaches the nanometric scale with an increase of 10^9 times. The image acquired is built through of a software supplied by the equipment and converge exactly to the real image. During the execution of this work, we used AFM to characterize tiophene and pyrrole derivatives deposited on the electrode surface of indium tin oxide (ITO) using different experimental conditions and deposition charges. We also verified the morphological aspects of the deposition of dansyl film by chemical and electrochemical methods. The use of AFM in dental acts allowed to define the best method of inserting dental material into cavity of dental tissue damage – single or incremental increase followed the use of such lights – halogena or LED – to the polymerization process. The analysis of the enamel surface of the tooth was also researched to verify the effect of toothbrushes using dentrify or not. We used commercial toothbrushes and experimental dentrify with RDA 60 provided by Colgate-Palmolive Co. AFM appeared to be a useful tool to obtain images and statistic parameters to conducting polymers, to the systems between enamel and resin and to the enamel submit to action of toothbrushes bristles with and without an experimental toothpastes. The main parameters obtained were analysis of the surface of several materials and acquisition roughness, Ra, Rms and relative surface area. In all the experiments, the AFM was a technically viable, efficient, economically advantageous technique and without the necessity of special sample treatment.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

- Implantação de rotinas de uso da técnica de microscopia de força atômica num grupo de característica multidisciplinar, com foco em eletroquímica e materiais de interesse biológico.

Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização da morfologia das superfícies e avaliar o efeito na rugosidade de diversos filmes poliméricos obtidos em diferentes condições de eletrodeposição por intermédio da microscopia de força atômica.
- Avaliar através da microscopia de força atômica o efeito da dureza das escovas de dente na rugosidade do esmalte dentário em sistemas *in vitro* com e sem dentríficio.
- Utilizar a microscopia de força atômica para avaliar *in vitro* os efeitos das técnicas de inserção e sistema de fotoativação mais adequados na formação de fenda marginal durante a polimerização de resinas compostas utilizadas em procedimentos dentários.

CAPÍTULO 0. JUSTIFICATIVA

A oportunidade para a execução do presente trabalho surgiu em julho de 2001, momento em que estava recomeçando a minha vida acadêmica no curso de Química Bacharelado, quando também aconteceu minha primeira viagem de avião, partindo de Maceió com destino a São Paulo, na companhia do “medroso – de avião” Almir Mirapalheta. Na capital paulista juntamo-nos aos Professores Dr. Josealdo Tonholo e Adriana Ribeiro. Formada estava, então, a comissão alagoana que se encontrou com Rafael Rosseto, diretor de vendas da Shimadzu do Brasil, subsidiária da Shimadzu Corporation do Japão, e de Juarez, excelente anfitrião e um dos sócio-proprietários da Sinc do Brasil – empresa que revende a parte analítica da Shimadzu Corporation. Juntos dirigimo-nos ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, centro de excelência e referência nos mais diversos campos de pesquisa. A ida ao referido instituto tinha por objetivo avaliar e testar o Microscópio de Força Atômica (AFM) 9500J3 da Shimadzu, recém adquirido pelo IPT. O projeto de compra do equipamento por conta da UFAL foi coordenado por Tonholo e, na época, foram desembolsados cerca de noventa mil dólares (US\$ 90.000,00) para compra do equipamento. Em novembro de 2002 nosso AFM foi instalado, na presença do engenheiro da Shimadzu Rui Moreira e da consultora Dra. Eliane Chinaglia, esta última encarregada de passar os primeiros conhecimentos e treinamento de uma técnica até então pouco difundida no Brasil. Tinha início, naquele momento, um desafio, por conta de nossa parte de operacionalizar o equipamento de custo e de manutenção tão elevados. Em abril de 2003, participamos do I Encontro de Usuários de AFM, em São Paulo, evento organizado pelo corpo técnico da Shimadzu do Brasil contando com a presença de 16 pesquisadores de diversas universidades do Brasil e do Japão para debater, mostrar trabalhos e aprender novas técnicas da utilização da máquina. No início do ano de 2004, aconteceu a tão sonhada formatura. Àquela que era para ser feita em quatro (4), e que foi realizada em três (3), mas, na verdade, durou (10) dez anos de fato para acontecer. Como monografia apresentei, sob orientação de Tonholo, o trabalho intitulado “A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA COMO TÉCNICA AUXILIAR EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS E ELETROCATÁLISE”; participaram da banca os Professores Dr. Carlos Simoni e a Profa. Dra. Josiane Luna. Naquele mesmo período ingressei no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química e

Biotecnologia (PPGQB). Em 2005, ocorreu o II Encontro de Usuários de AFM, agora realizado em Maceió, em cooperação entre a equipe técnica da Shimadzu do Brasil com o grupo de eletroquímica da UFAL, contando com a presença de 15 pesquisadores de instituições de pesquisa do Brasil. No mesmo ano, em outubro, ingressei no doutorado no mesmo PPGQB, antes mesmo de finalizar o mestrado, o que veio a acontecer três (3) meses depois. Nesse ínterim foi aprovado um projeto de Tonholo, junto a FAPEAL, para a compra de livros da área de SPM, no valor de cinco mil reais (R\$ 5.000,00). Em janeiro de 2006 defendi, sob a orientação de Tonholo e co-orientação de Adriana, minha dissertação de mestrado que durou vinte (20) meses, dos vinte e quatro (24) a que tinha direito, e que teve por título “MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA: UMA PODEROSA FERRAMENTA PARA ELETROQUÍMICA E ODONTOLOGIA”. Participaram da banca os Professores Dr. Euzébio Goulart, Dra. Eliane Chinaglia e Dr. Sérgio Modesto. Em novembro de 2007, fomos aprovados em concurso para Professor Auxiliar I (Substituto) no IQB para disciplina de Química Geral. Durante esses seis (6) anos de contato com a técnica, conseguimos concluir quinze (15) trabalhos de conclusão de curso – O meu, o de Guilherme Pimentel, Marcos Bomfim, Bruna, Tiago, Clariane, Aristides Silva, Lívia Ribeiro, Renata Siqueira, Júlia Peixoto, Karla, Rafaela, Odilon Araújo, Aline Barbirato, Renata e pelo menos mais (5) próximos de conclusão, nas áreas de química, engenharia química e odontologia; duas (2) dissertações de mestrado – A minha pelo PPGQB e a de Roberta Penteado pela Universidade de Taubaté/SP e mais uma (1) em andamento – Fred Nogueira pelo PPGQB, e uma (1), em vias de submissão ao doutorado; e suporte a dois (2) trabalhos de pós-doutorado - Luiz Henrique e Adriana Ribeiro. Conseguimos gerar sete (7) artigos em diferentes revistas de, qualis internacional: Journal of Electroanalytical Chemistry, Dental Materials, Microscopy and Microanalysis, Journal of Power Sources, Polymer e Synthetic Metals e outros cinco (5) já submetidos ou em fase final de preparação para serem submetidos a revistas de mesmo impacto que as anteriormente citadas, a que se adicionam seis (6) trabalhos em congressos internacionais: Costa Rica, Argentina, Irlanda e Canadá além de outros vinte e cinco (25) em congressos nacionais, da área de Química e de Materiais. Surgiu uma interface com a Colgate-Palmolive Corporation e conseguimos produzir quatorze (14) exaustivos trabalhos de ponta, com lançamento mundial de pelo menos cinco (5) produtos comerciais:

clareadores e dentrífcios. Ademais, efetuamos a orientação da técnica e de suas aplicações a nove (9) novos estudantes – Odilon, Jonnys, Soraya, Karla, Rafaela, Aline, Renata, Adriano e Reinaldo. Esse material foi fruto de trabalho árduo e cansativo, mas sempre prazeroso, sempre buscando o crescimento profissional, além de auxiliar no desenvolvimento do grupo de eletroquímica. Foram inúmeras as noites passadas em claro, quando não dormidas na sala, ao lado do equipamento, para que o trabalho acontecesse da forma mais adequada possível. Isso tudo para conseguir especialização e poder transmitir a história da técnica, o que nos dispuzemos a fazer aqui. Durante nosso período no grupo de eletroquímica, desde os tempos de graduação procuramos trabalhar com as técnicas eletroquímicas aplicadas para resolver problemas de eletroquímica orgânica e fundamental como eletrooxidação da metil-etil-cetona que resultaram em acetoína e diacetila, com os isômeros da Jatrolona; hidrogenação eletrocatalítica do fumarato de dietila; e, ainda, investigações preliminares de ligas comerciais para produção de cloro-soda. Já quando iniciamos nosso trabalho de mestrado com continuação no doutorado resolvemos, contudo abraçar uma outra área de conhecimento na busca de adquirir o know-how para que nosso grupo de eletroquímica expandisse para novos horizontes. Dos trabalhos então desenvolvidos podemos citar a área dos polímeros condutores, em parceria com Adriana, trabalho esse desenvolvido no laboratório de eletroquímica no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da UFAL. Na busca de compreensão do trabalho, cursamos as disciplinas Eletroquímica Conceitos e Técnicas, Eletroquímica Experimental e Polímeros Condutores. Ousamos também em outros ramos, principalmente da odontologia, dessa vez em cooperação com o Prof. Dr. Milton Andrade do laboratório de Cariologia da faculdade de odontologia (FOUFAL) da UFAL e do Prof. Dr. Ivo Reis do laboratório de Dentística da mesma unidade. Deste modo, nos dispomos a escrever o presente trabalho, para contar a história da técnica de AFM que, apesar de estabelecida há mais de vinte (20) anos, é ainda pouco utilizada no Brasil e continua em fase de desenvolvimento sempre procurando novas interfaces com outras áreas do conhecimento. Buscamos então, deixar clara a linguagem de que trata o assunto da técnica e fazer um esboço geral desde os primórdios do STM, irmão antecessor do AFM, para que o trabalho sirva de base para os futuros estudantes da técnica encontrarem nas presentes notas um material de referência para sua iniciação no campo. Digo, novamente, material de

referência, porque só a busca por livros textos disponíveis no mercado e o grande número de artigos internacionais disponíveis no periódicos da CAPES, que abordam os vários ramos dos SPM é que podem fundamentar e conceituar de maneira precisa. Expusemos essa parte teórica dos SPM, deixando claro que o foco é o AFM fazendo uso de trabalhos experimentais ligados a eletroquímica, nossa formação principal, caso dos polímeros condutores e adicionamos parte do trabalho na interface criada com a odontologia pela experiência adquirida nesses anos de interação. Durante nosso trabalho de mestrado conseguimos publicar três (3) artigos e depois da defesa mais um (1), relacionados a nosso trabalho, além de vários trabalhos publicados em congresso nacionais e internacionais. Durante nosso trabalho de doutorado publicamos três (3) artigos em revistas internacionais e outros quatro (4) se encontram já submetidos ou em fase de submissão, além de trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais. Acreditamos que nosso trabalho foi elaborado com a base e a solidez de que uma área necessita para seu início. Hoje, encaminhamo-nos para a defesa. Esperamos que esse escrito, o resultado de minha labuta, ora apresentado venha a incentivar a outros estudantes. E que vários outros ramos da pesquisa venham a se desenvolver, juntamente com o emprego do AFM, para que vários outros trabalhos de conclusão de curso, várias dissertações de mestrado e principalmente diversas teses de doutorado venham a ser desenvolvidas em nosso grupo.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A microscopia de força atômica, AFM, é uma técnica de varredura em que uma sonda, que contém, anexada a sua extremidade, uma ponta afilada que percorre a superfície de diversos materiais metálicos ou não. O processo de formação das imagens baseia-se na medida da força de interação entre a ponta e a amostra, essa força interativa é monitorada por um sistema de detecção. Essa técnica foi desenvolvida há pouco mais de 20 anos por Binnig e colaboradores (**Binnig et al., 1986**). Durante esse período aconteceu um avanço enorme no desenvolvimento da técnica e de seu aparato tecnológico. Foi nos últimos quatro anos contudo, que seu emprego difundiu-se amplamente nos diversos campos do conhecimento, como em química, física, odontologia e ciências dos materiais, entre outras (**Bonnell, 2001**). Diferentes procedimentos de utilização e de detecção da técnica seguem sendo aperfeiçoados, e novos ainda estão em fase de gestação.

O pioneirismo de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid no desenvolvimento dos polímeros condutores ocorreu em 1977 com as formas *cis* e *trans* do poliacetileno (**MacDiarmid e Heeger, 1980**). Pouco tempo depois o campo dos polímeros eletroativos e condutores eletricamente surge, se desenvolve e expande, com a publicação de diversos trabalhos envolvendo polímeros à base de pirrol, tiofeno, anilina e seus derivados (**Kumar e Sharma, 1998, MacDiarmid, 2002, Wallace et al., 2003, Guimard et al., 2007, Peng et al., 2009**). De maneira geral, a condutividade desses polímeros ocorre em razão da presença de sistemas conjugados de ligações duplas em sua estrutura. Desde o início de sua descoberta, os polímeros condutores, conhecidos como plásticos que conduzem corrente elétrica, sempre necessitaram de técnicas de caracterização, na busca das possíveis aplicações tecnológicas que dado derivado de polímero poderia vir a ter.

Dessa forma, a AFM surge como técnica auxiliar, para revelar a ordem das estruturas poliméricas frente aos diferentes procedimentos experimentais na obtenção dos filmes.

Na área dos materiais biológicos a AFM surge para auxiliar na análise desses sistemas. Seu uso é empregado, por exemplo, na caracterização do desgaste da superfície do esmalte dentário que aumenta com o tempo da dentição (**Lussi, 2006**).

Essa erosão é um desgaste físico que surge principalmente a partir do ataque de ácidos intrínsecos ou extrínsecos. Há ainda o desgaste normalmente envolvido nos procedimentos de higiene oral, como a força aplicada pelo uso diário da escova de dentes ou o efeito abrasivo dos dentríficos.

As resinas compostas são materiais muito versáteis, e, no entanto, sua contração gera um esforço na interface dente/restauração. A tensão que ocorre na interface é influenciada pela técnica de inserção. A formação de fendas marginais, em decorrência da contração, leva a micro-infiltrações que são consideradas como o maior fator de influência na longevidade das restaurações, especialmente quando a margem se encontra na dentina, sendo responsável pela reincidência de cárie. Com a finalidade de reduzir essa alteração volumétrica propuseram-se várias técnicas de inserção e polimerização do compósito (**Davidson e Feilzer, 1997; Swift Jr. et al., 1994**).

A crescente busca de novos materiais com possibilidade de substituir, no todo ou em parte, o material biológico que compõe o dente, bem como o recompor esse tecido do desgaste sofrido ao longo do tempo de vida, torna inevitável a pesquisa nessas áreas, com o devido procedimento de caracterização na pesquisa odontológica. Pelo nível de resolução alcançado, e pelos parâmetros que se podem obter das amostras, a AFM é a técnica que desponta como meio de caracterização, em todos os campos em que é utilizada, a exigir pouco, ou nenhum, tratamento ou manipulação das amostras.

1.1 Referências Bibliográficas

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch., *Physical Review Letters*, 56(9), 930-933, 1986

Bonnell, D. A. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Theory, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH, Second Edition, 2001

Davidson, C. I., Feilzer, A. J., *Journal of Dentistry*, 25 (6), 435-40, 1997

Guimard, N. K, Gomez, N., Schmidt, C. E., *Progress in Polymer Science*, 32, 876-921, 2007

Kumar, D., Sharma, R. C., *European Polymer Journal*, 34, N 8, 1053-1060, 1998

Lussi, A., Erosive tooth wear – A multifactorial condition of growing concern and increasing knowledge, Karger, Basel, Switzerland, 2-8, 2006

MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J. Synthetic Metals, 1, 101-118, 1980

MacDiarmid, A. G., Synthetic Metals, 125, 11-22, 2002

Peng, H., Zhang, L., Soeller, C., Travas-Sejdic, J., Biomaterials, 30, 2132-2148, 2009

Swift Jr., E. J., Pawlus, M. A., Vargas, M. A., Fortin, D., Dental Materials, 7, 187-189, 1994

Wallace, G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., Teasdale, P. R., Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Materials Systems, Second edition, CRC Press, 2003

CAPÍTULO 2. MICROSCÓPIOS DE SONDA POR VARREDURA MECÂNICA – HISTÓRICO/GENERALIDADES

Microscopia de sonda por varredura mecânica (**SPM, scanning probe microscopy**) designa uma ampla faixa de novas técnicas para imagem e análises de superfícies. Elas partilham umas com as outras o uso comum de uma pequena sonda, em geral uma ponta microscópica e que tem algum tipo de interação com uma minúscula porção da superfície de uma amostra (Figura 1).

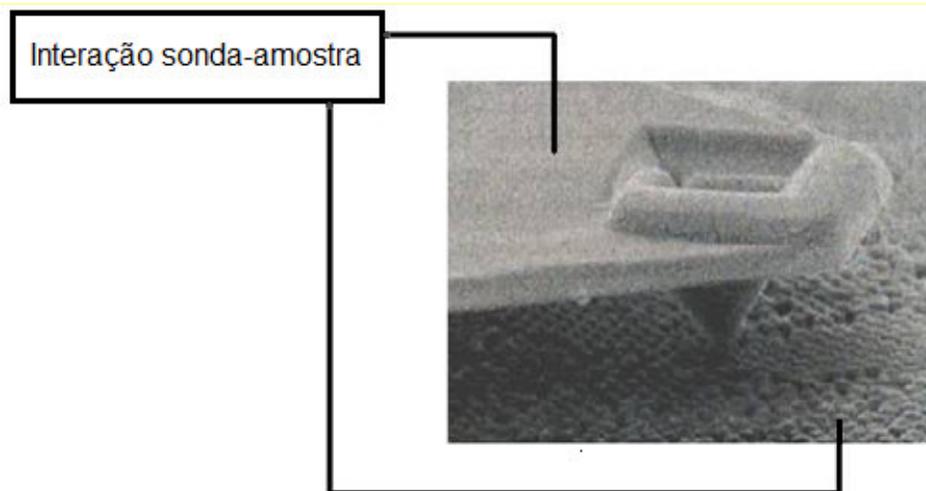


Figura 1: Interação sonda-amostra (adaptado de Morris *et al.*, 2001).

O desenvolvimento da SPM aconteceu nos anos 1980 e teve um grande impacto nos mais diversos campos, como ciência dos materiais, física dos semicondutores, biologia, eletroquímica, bioquímica, termodinâmica de superfícies, química orgânica, catálise, micromecânica e tecnologia de implantes médicos (Bonnell, 2001).

Os microscópios de sonda por varredura mecânica têm como princípio de funcionamento a interação entre uma pequena ponta afilada e uma amostra, metálica ou não. A razão do grande avanço desses microscópios pode ser atribuída a sua capacidade em obter imagens com alta resolução tridimensional. Eles varrem superfícies no plano (x,y) na faixa de nanômetros (1 nanômetro (nm) = 10^{-9} m) a até dezenas de micrômetros (1 micrômetro (μm) = 10^{-6} m), com resoluções que podem chegar à ordem das unidades de nanômetros. No eixo z (altura) varrem diferenças de altura de até 15 μm , com resolução vertical de ordem nanométrica ou menor, a

dependem das características do equipamento e das finalidades das análises demandadas (**Bonnel, 2001**).

O SPM é uma ferramenta de investigação, pois, possibilita a representação da topografia de superfícies físicas, estrutura eletrônica, campos elétricos e magnéticos, além de outras propriedades de interesse da nanociência e da nanotecnologia. Esses equipamentos são ainda capazes de medir propriedades químicas e físicas sem a necessidade de destruição da amostra (**Bonnel, 2001**).

2.1 Princípios de Operação

Em ambos os tipos de microscópio, de tunelamento (**STM, scanning tunneling microscope**) e de força atômica (**AFM, atomic force microscope**), uma ponta afilada, denominada sonda, é posicionada nas proximidades de um objeto e movida sobre a superfície do mesmo. Utilizando-se ambos os microscópios mede-se um tipo de interação entre a sonda e a amostra, para formar a imagem e também para ajustar o espaço sonda-amostra, em um movimento automático. O STM requer que a amostra seja eletricamente condutora ou semi-condutora. A ponta metálica é submetida a uma pequena diferença de potencial, normalmente uma fração de volt. Quando a ponta metálica está a uma distância em torno de 1 nanômetro da amostra, uma pequena corrente, geralmente unidades ou dezenas de nanoampères, pode fluir entre a ponta e a amostra. No caso do AFM, há possibilidade de investigar superfícies de amostras que podem ser condutoras ou isolantes. Uma pequena agulha ou ponta muito pequena e delicada é transportada por uma haste denominada cantiléver. A unidade é a força de interação que surge entre a ponta e a amostra. Dependendo do tipo de amostra a ser analisada e da região de força que se opera, o AFM trabalha em diferentes modos. Há os modos de corrente direta (DC), em que a corrente se divide em contato, deflexão e força lateral; e corrente alternada (AC), em que a corrente se divide em não-contato e contato intermitente, imagem de fase e modulação de força. Os modos de maior importância descrevem-se a seguir:

Modo Contato

Também denominado modo de força constante, o modo contato atua na região de forças repulsivas e é o modo mais simples em AFM, onde a sonda é posta

em contato com a amostra (Figura 2) e a deflexão do cantiléver é mantida constante durante a varredura pelo sistema de controle eletrônico (Braga e Ricci, 2004). O cantiléver empregado, geralmente na forma de V, tem pequena constante de força; entretanto, podem ser usados cantilêveres duros. O modo contato funciona em qualquer meio, sendo muito eficiente em ambientes aquosos. Os cantilêveres da Olympus Optical Co. têm geralmente constantes de força na faixa de $0,15 \text{ N m}^{-1}$ e $0,57 \text{ N m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 24 kHz e 73 kHz.

No modo contato a deflexão do cantiléver obedece à lei de Hooke

$$F = -kx \quad \text{Eq. 1}$$

sendo k a constante de força e x a deflexão do cantiléver, que vai ser monitorada para que o sistema de controle eletrônico armazene as informações e construa a imagem (Morris *et al.*, 2001).

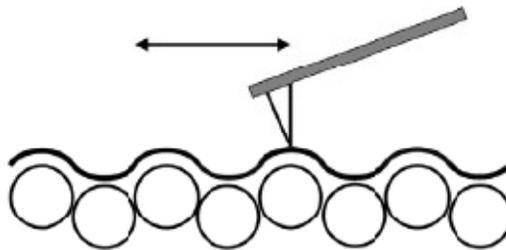


Figura 2: Ilustração modo contato (Jandt, 2001)

Modo de Força Lateral

No modo de força lateral, a região de forças e os cantilêveres usados são semelhantes ao modo contato, ou seja força repulsiva e constante de força baixa. Além da deflexão vertical, mede-se a torção sofrida pelo cantiléver enquanto varre a amostra (Figura 3). A imagem é obtida a partir de forças laterais sobre a amostra ao mover o cantiléver de forma tal que a varredura se dá na direção perpendicular ao eixo principal do mesmo (Braga e Ricci, 2004).

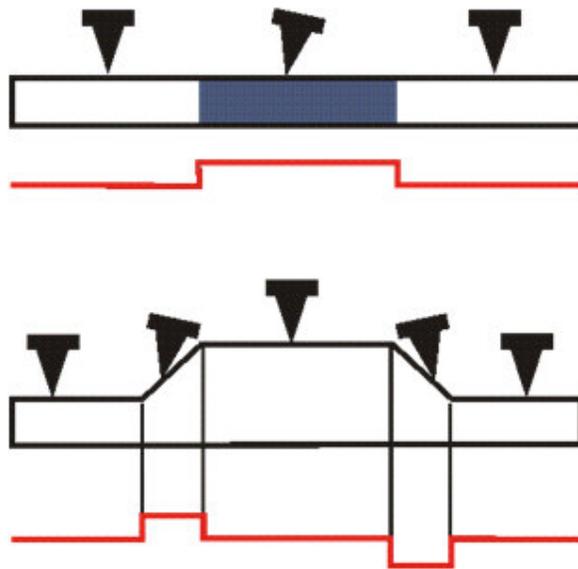


Figura 3: Ilustração modo força lateral.

Modo Não-Contato

Trabalha na região de forças atrativas, sendo a sonda posicionada a uma distância de 1 nm a 10 nm da superfície da amostra. A ponta afilada sofre oscilações vibrando perto da frequência de ressonância, como resultado da interação entre a ponta e a amostra (Figura 4). Neste caso a amplitude RMS é o parâmetro mantido constante pelo sistema de controle eletrônico (**Braga e Ricci, 2004**). Os cantilêveres têm, geralmente, alta constante de força entre 21 N m^{-1} e 78 N m^{-1} e frequência de ressonância entre 260 kHz e 410 kHz, para as pontas da Nanosensors®.

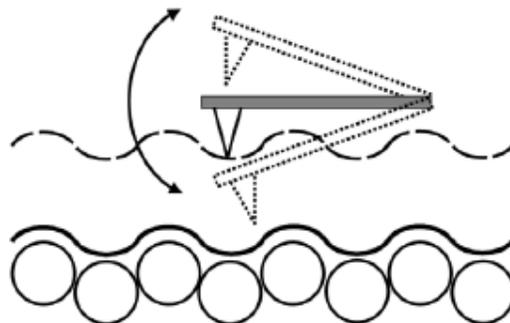


Figura 4: Ilustração modo não-contato (**Jandt, 2001**).

Modo Contato Intermitente

É um modo que atua nas regiões de forças atrativas e repulsivas. Seu esquema de funcionamento é similar ao de não-contato. No entanto, a amplitude de

oscilação é maior (Figura 5). A resolução vertical e lateral são boas, em virtude da menor interação com a amostra, quando comparado ao modo contato. Pode ser usado em ambientes líquidos (**Braga e Ricci, 2004**).

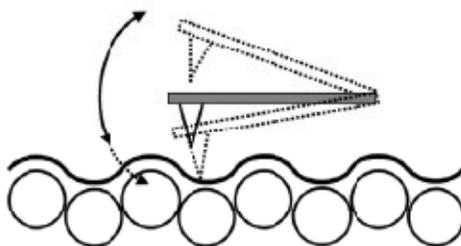


Figura 5: Ilustração modo contato intermitente (**Jandt, 2001**).

2.1.1 Descrição do STM e AFM

A determinação da qualidade das superfícies foi, por um longo tempo, uma questão de julgamento pessoal para pesquisadores de diversas áreas do conhecimento. A falta de equipamentos adequados para realizar essas medições levava ao julgamento humano, o que gerava grandes imprecisões e invalidavam a análise realizada. Esse método era empregado em diversos campos do conhecimento, tais como tratamento do calor, som, entre outros. No início do século XX, registram-se pela primeira vez alguns métodos de medida da superfície na literatura, a exemplo dos fotomicroscópicos, fonográficos e perfilográficos. Naquela época, precisamente em 1932, Abbott e Firestone desenvolvem um método mecânico sensível e delicado chamado de *perfilômetro stylus* (SP). Esse sistema gerava as curvas de perfil topográfico das amostras, que eram tratadas atribuindo percentuais de perfil à rugosidade da superfície (**Abbott e Firestone, 1933**).

Em meados de 1972, Young, Ward e Scire, desenvolvem um instrumento denominado topógrafo, da palavra grega $\tau\omicron\pi\omicron\gamma\rho\acute{\alpha}\Phi\epsilon\iota\nu$ – “descrever um lugar”, para mapear a topografia com alta resolução. O Topógrafo era um equipamento de não-contato para medir a microtopografia das superfícies metálicas. Surgiu como resultado da aplicação da emissão de campo e do tunelamento metal-vácuo-metal (MVM). O emissor de campo, contando com um raio típico de 10 nm a 1000 nm, era posicionado junto a uma superfície condutora, enquanto uma corrente constante era passada através do emissor (**Young et al., 1972**).

Passada uma década, no ano de 1982, Binnig e Rohrer, dos laboratórios de pesquisa da IBM de Zurique, apresentaram uma nova maneira de enxergar a escala do pequeno. Eles desenvolveram o STM, baseado na interação de um fio muito afilado de tungstênio (W) ou molibdênio (Mo), com cerca, de 1 nm de diâmetro, com uma amostra também condutora, separados a uma distância em torno de 1 nm com uma estabilidade de um centésimo de nm. Nessa interação, promovia-se a aplicação de um campo elétrico entre o fio e a amostra metálica, tendo como resultado o surgimento de uma corrente, a que denominaram corrente de tunelamento.

O tunelamento é um importante mecanismo de transporte na matéria condensada. Em contraste com outros mecanismos de transporte, tal como a difusão, que pode ser descrita pela física clássica, o tunelamento só pode ser entendido em termos da teoria quântica, considerando uma barreira de energia potencial e uma partícula, por exemplo, o elétron, com uma energia menor do que a altura da barreira de potencial. Do ponto de vista da física clássica, esta partícula jamais atravessaria uma barreira como essa. Entretanto, pela teoria quântica, o dualismo onda-partícula permite que o elétron atravesse a barreira (**Wiesendanger, 2001**). A Figura 6A apresenta o diagrama de energia que mostra uma barreira de potencial com altura V e espessura L , e a energia total E de um elétron que se aproxima da barreira pela esquerda. O elétron tem a probabilidade R de ser refletido na barreira e probabilidade T de ser transmitido através dela, via tunelamento. A Figura 6B mostra a densidade de probabilidade da onda de matéria associada ao elétron em 6A. À esquerda de $x = 0$ é a interferência produzida pela ondas de matéria incidente e refletida. A Figura 6C mostra a diferença essencial entre a teoria clássica e a teoria quântica, com relação ao tunelamento.

A operação do STM é baseada na distância da corrente de tunelamento, J_T . Para dois eletrodos, paralelos e planos, J_T é dado pela equação 2.

$$J_T \propto \frac{V_T}{s} e^{-A\phi^{1/2}s} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, $A \approx 1,025 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ para um *gap* de vácuo, ϕ é a média das funções de trabalho de dois eletrodos, s é a distância entre os eletrodos e V_T o potencial aplicado (**Binnig e Rohrer, 1982**).

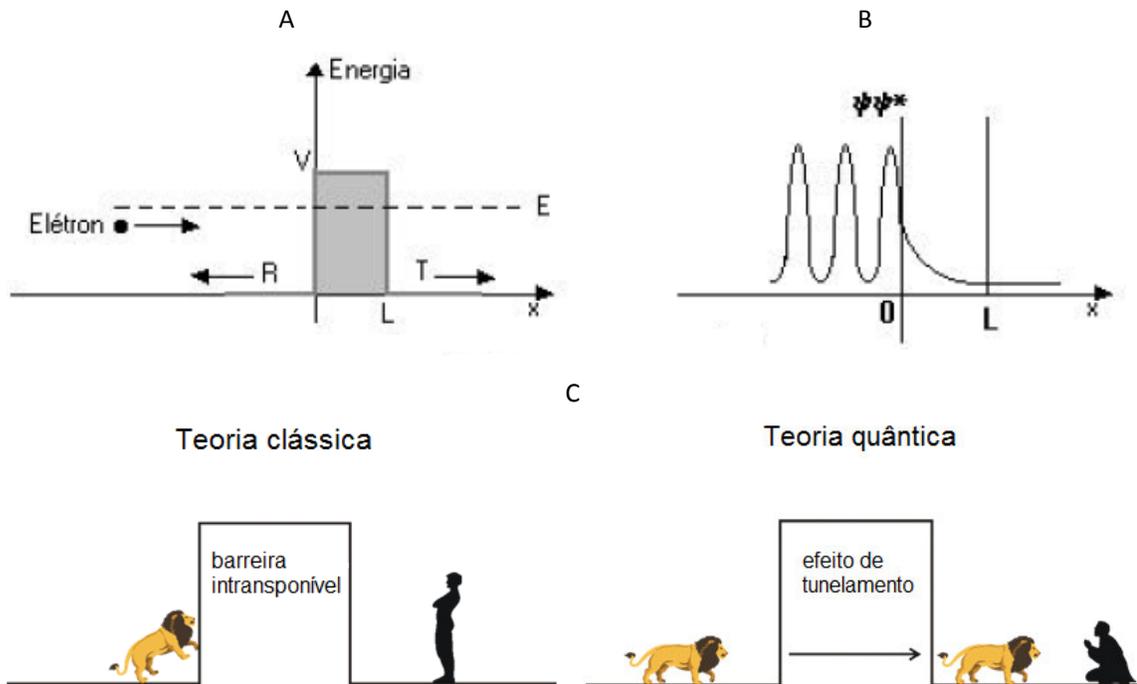


Figura 6: (A) e (B) Esquema do efeito túnel (Sena *et al.*, 2009) . (C) Ilustração que mostra a diferença entre a teoria clássica e a quântica.

A Figura 7 ilustra o tunelamento que surge da interação das duas superfícies (ponta-amostra) devido ao potencial aplicado. O detalhe de J_T em função distância mostra como a corrente diminui exponencialmente com a distância.

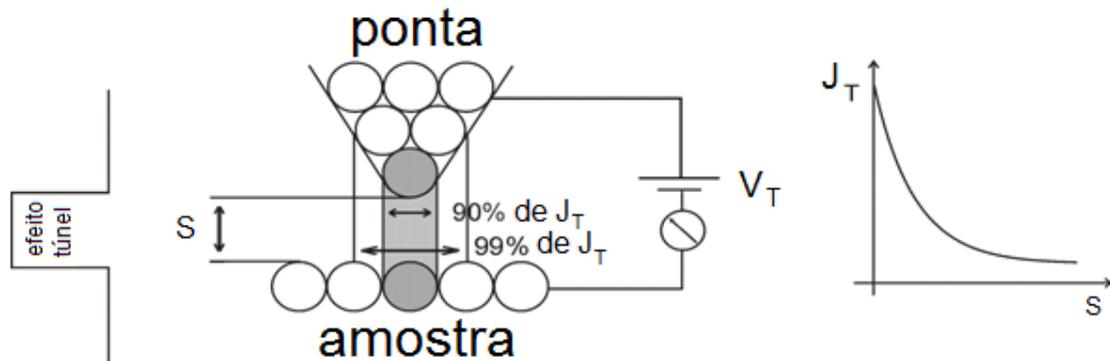


Figura 7: Ilustração do tunelamento, interação ponta-amostra e de como J_T muda com a distância.

Um esquema do STM é mostrado na Figura 8.

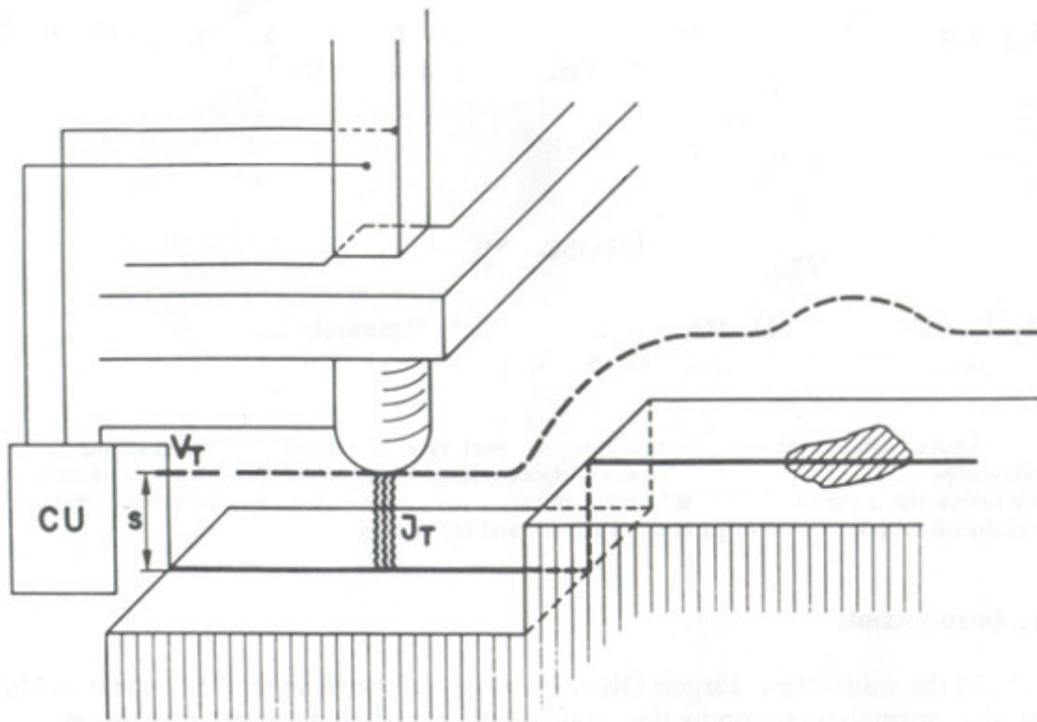


Figura 8: Esquema do princípio de operação do STM: J_T – corrente de tunelamento, V_T – potencial aplicado, s – distância entre os eletrodos, CU – unidade controladora (adaptado de **Binnig e Rohrer, 1982**).

O conhecimento da corrente de tunelamento data de 1960, quando da aplicação de um potencial entre dois eletrodos metálicos separados por uma camada isolante rígida. A diferença de potencial entre os dois eletrodos permitiu o fluxo de elétrons de um metal em direção ao outro. Na construção do STM, um dos eletrodos foi substituído pela amostra que se queria investigar e o outro eletrodo por uma ponta afilada usada como sonda. A camada isolante rígida foi substituída por uma camada isolante não rígida, como um líquido, gás ou vácuo, de modo a permitir a varredura da ponta afilada sobre os contornos da superfície da amostra (normalmente se utilizava silício ou ouro em razão do conhecimento de suas células unitárias). O uso da corrente de tunelamento justifica-se por ela ser fortemente (exponencialmente) dependente da separação entre a ponta e a amostra. O controle da distância baseia-se nesse tunelamento, que é muito sensível a pequenas mudanças que ocorrem na separação entre os dois eletrodos (ponta e a amostra). Uma mudança na distância entre a ponta afilada e a amostra, da ordem do diâmetro de um átomo, acarreta uma mudança na corrente de tunelamento de cerca de 1000

vezes (**Binnig e Rohrer, 1985**). A Figura 9 ilustra o processo de formação de imagem.

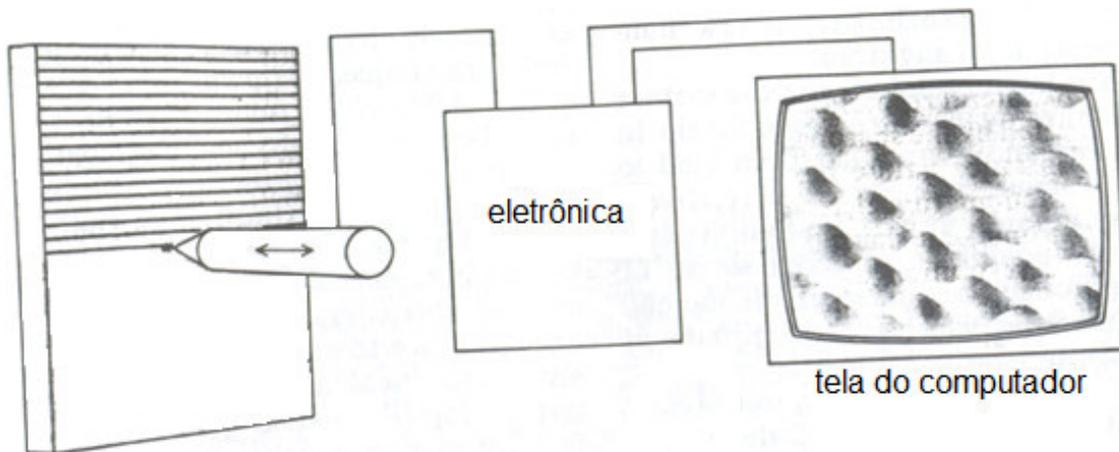


Figura 9: Ilustração da estrutura de aquisição de imagem de STM, através do método de Binnig e Rohrer (Adaptado de **Binnig e Rohrer, 1985**).

Durante o desenvolvimento do STM os principais problemas a serem superados associavam-se a dimensões e estabilidade química e física da ponta de tunelamento, como também à estabilidade mecânica da largura do *gap* de tunelamento. As dimensões da ponta constituem fator primário para determinar a resolução lateral. A estabilidade total do *gap* determina a resolução vertical e a qualidade do espectro de tunelamento que se obtém. A estabilidade da largura do *gap* é limitada principalmente pelas vibrações transmitidas à unidade de tunelamento ou aquelas geradas durante o próprio processo de varredura. Por vários anos, diferentes gerações de sistemas anti-vibracionais foram desenvolvidos para melhorar a aquisição de imagens pelo STM, que se tornou um método adequado na obtenção de imagens de materiais (**Binnig e Rohrer, 1986**).

Em 1986, veio o reconhecimento pelo empenho no desenvolvimento do STM e os autores Binnig e Rohrer (Figura 10) foram agraciados pela Real Academia Sueca de Ciências com o Prêmio Nobel de Física. Naquele mesmo ano, Binnig, Quate e Gerber propuseram um novo sistema, usando o STM para medir o deslocamento da agulha do SP anexada a um cantiléver de massa pequena. O STM, é utilizado para medir forças ínfimas. Esse método requer a medida de deslocamentos pequenos da mola de um cantiléver macio. Nesse caso, a interação

medida entre a ponta e a amostra corresponde à força e pode chegar a 10^{-18} N. O AFM foi projetado para explorar esse nível de sensibilidade. Um microscópio como esse é usado para obter medidas em amostras condutora, semi-condutora ou isolante, na escala atômica (Binnig *et al.*, 1986).

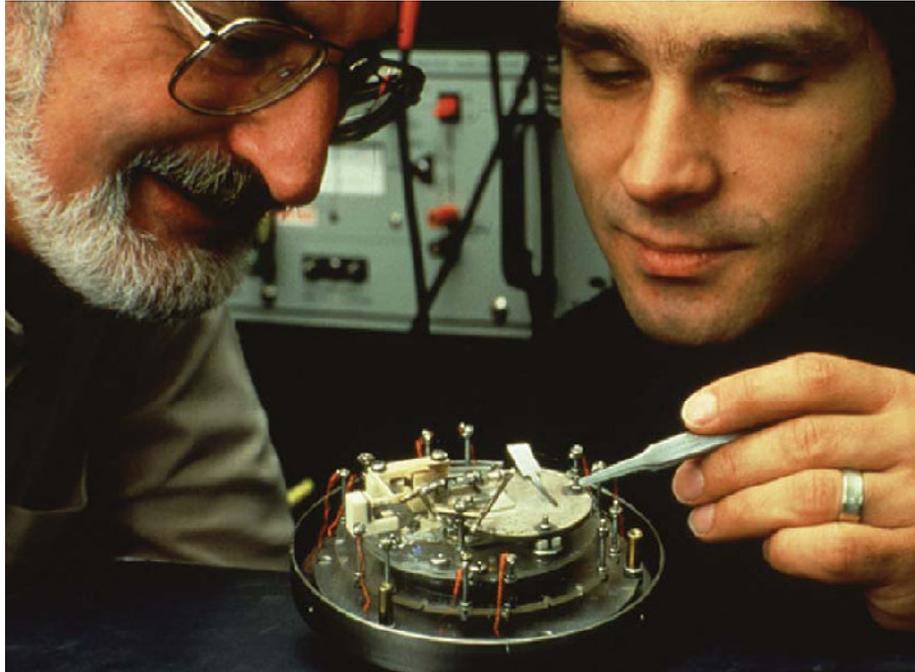


Figura 10: Rohrer e Binnig, pesquisadores da IBM agraciados com o prêmio Nobel pelo desenvolvimento do STM (Wood, 2008).

A Figura 11 mostra um esquema da configuração básica do AFM proposto na época. Vale ressaltar que o sistema de detecção da força de interação no primeiro AFM era composto por um STM.

No STM o sinal medido corresponde à variação da corrente de tunelamento, enquanto o AFM foi desenvolvido para medir forças pequenas. Ele é usado para mapear a topografia das superfícies na escala atômica, assim como o SP e o STM. No AFM, uma ponta afilada é fixada a um cantiléver flexível e posicionada bem próximo da amostra. O modo de operação no STM e no AFM pode ocorrer de duas maneiras. No primeiro modo, o sinal gerado pode corresponder à corrente de tunelamento no caso do STM; ou então a força de interação, no caso do AFM, é mantida constante pelo sistema de realimentação. O sistema de realimentação move a ponta ou amostra para frente e para trás, mantendo o sinal constante entre eles.

No segundo modo, a distância entre a ponta e a amostra é mantida constante pelo sistema de realimentação e a variação do sinal é medida (**Binnig et al., 1987**).

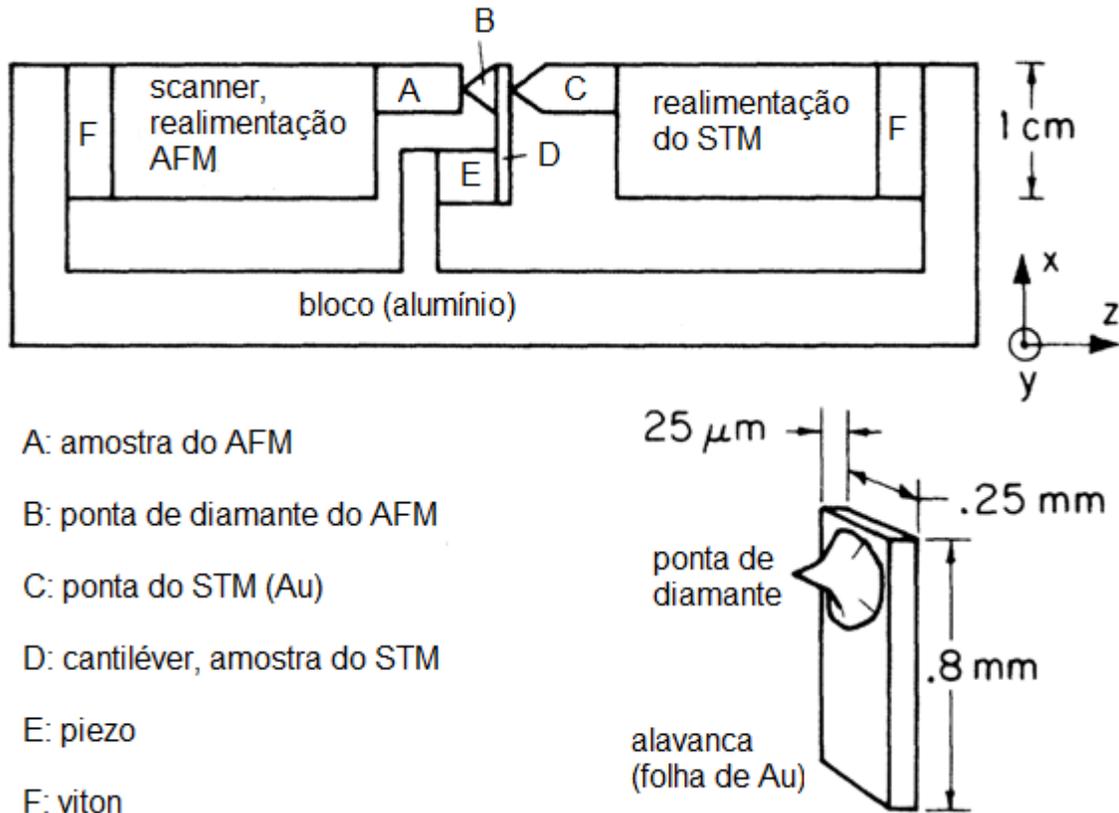


Figura 11: Configuração experimental do primeiro AFM (adaptado de **Binnig et al., 1986**).

Com esse novo sistema para medir forças de interação ínfimas entre a ponta e a amostra e utilizando a mesma configuração experimental, Binnig e colaboradores adquiriram as primeiras imagens com resolução atômica (em torno de 2,5 Å) de carbono grafite, utilizando o modo contato, porque no modo não-contato não obtiveram sucesso (**Binnig et al., 1986; 1987**).

Em 1989, Wickramasinghe apresentou uma ampla família de técnicas derivadas de SPM a partir do advento do STM, seguido pelo AFM, microscópio de força de laser (**LFM, laser force microscope**), microscópio de força magnética (**MFm, magnetic-force microscope**), microscópio de força eletrostática (**EFM, electrostatic-force microscope**), microscópio térmico de varredura (**SThM, scanning thermic microscope**), microscópio de íon-condutância por varredura

(**SICM, scanning ion-conductance microscope**), microscópio óptico de varredura por campo próximo (**SNOM, scanning near-field optical microscopes**). O nível de resolução alcançado pelos equipamentos supera todos os dispositivos anteriores de imagens desenvolvidos. Além disso, esses dispositivos podem mapear superfícies, desde forma molecular até a atômica, evidenciar propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas e, algumas vezes, variações de temperatura em um nível jamais efetuado antes, tudo isso, sem a necessidade de modificar a amostra, danificar ou expô-la a radiação de alta energia (**Wickramasinghe, 1989**).

Em 2000, Wickramasinghe relatou o enorme avanço que ocorreu com os SPM, os microscópios que são capazes de medir as propriedades físicas e químicas na escala nanométrica. Ele cita 23 tipos de SPM, com diferentes resoluções e interações entre a ponta e a amostra, o que possibilita as mais diversas investigações nas diferentes áreas do conhecimento, com o quê obteve grande impacto no entendimento das ciências dos materiais. Os conceitos-chave do SPM são revisados desde o início do seu desenvolvimento até as tecnologias mais recentes. A Tabela 1 evidencia vários modelos de sondas de varredura que surgiram a partir do STM, mostrando os principais SPM com os respectivos nome, sigla e data de desenvolvimento de cada unidade (**Wickramasinghe, 2000**).

Recentemente, um novo tipo de microscópio de varredura foi desenvolvido para visualizar a corrente de emissão de campo. O método é chamado de microscópio de corrente de emissão de campo de varredura, conhecido como SFECM (**Han et al., 2009**).

Não é objetivo do presente trabalho relatar todos os tipos de SPM, por esse motivo, abordam-se, a seguir alguns deles e algumas de suas aplicações.

O microscópio de tunelamento é usado para analisar superfícies condutoras, com geração de imagens com resolução atômica; é citado em artigos de diversas áreas, com temas díspares como: para crescimento inicial de chumbo em Si(001) com variação de temperatura (**Yoon et al., 2003**); na adsorção de oxigênio na superfície de Si(111)-7x7 (**Mayne et al., 2003**); no mecanismo de emissão de campo para filmes de diamante (**Chen et al., 2003**); e na caracterização de moléculas orgânicas luminescentes depositadas em substratos metálicos (**Guo et al., 2008**).

Tabela 1: Tipos de microscópios de varredura mecânica (adaptado de Wickramasinghe, 2000).

Item	Microscópio	Sigla	Ano
1	Microscópio de tunelamento Imagens com resolução atômica de superfícies condutoras	STM	1981
2	Microscópio óptico de campo próximo Imagens ópticas com resolução lateral de 50 nm	SNOM	1982
3	Microscópio de capacitância Imagens da variação da capacitância com resolução lateral 500 nm	SCAM	1984
4	Microscópio térmico Imagens térmicas com resolução lateral de 50 nm	SThM	1985
5	Microscópio de força atômica Resolução atômica de superfícies condutoras e não-condutoras	AFM	1986
6	Microscópio de força atrativa (não-contato) Imagens de não-contato - superfícies com resolução lateral 5 nm	NC-AFM	1987
7	Microscópio de força magnética Imagens de superfícies magnéticas - resolução lateral de 100 nm	MFM	1987
8	Microscópio de força “friccional” Imagens de força lateral em escala atômica	FFM	1987
9	Microscópio de força eletrostática Detecção de cargas pequenas como os elétrons	EFM	1987
10	STM espectroscopia de tunelamento inelástica Espectro dos fônons de moléculas em STM	STM-IETS	1987
11	STM conduzido por laser Imagens de misturas não-linear de onda ópticas em STM	-	1987
12	Microscópio de emissão de elétron balística Investigação da barreira de Schottky em escala nanométrica	BEEM	1988
13	Microscópio de fotoemissão inversa Espectro luminescente em escala nanométrica	-	1988
14	Microscópio acústico de campo próximo Medidas acústicas de baixa frequência em escala de 10 nm	SNAM	1989
15	Microscópio por varredura de ruídos Microscópio de tunelamento com zero de inclinação ponta-amostra	-	1989
16	Microscópio de precessão-spin Imagens de spins paramétricos com resolução lateral de 1 nm	-	1989
17	Microscópio de íon-condutância Imagens do eletrólito com resolução lateral de 500 nm	SICM	1989
18	Microscópio eletroquímico Eletroquímica, sistemas biológicos - imagens nanométrica	SECM	1989
19	Microscópio/espectroscópio de absorção Imagens/espectroscopia de absorção - resolução lateral de 1 nm	-	1989
20	Microscópio de potencial químico Imagens em escala atômica da variação do potencial químico	SCPM	1990
21	STM fotovoltagem Imagens de fotovoltagem em escala nanométrica	-	1990
22	Microscópio de força de sonda kelvin Medidas do potencial de contato em escala de 10 nm	KPFM	1991
23	Microscópio óptico de abertura em campo-próximo Microscópio óptico com resolução de 1 nm	ANSOM	1994

Para o microscópio óptico de campo próximo (SNOM) há citações sobre usos na emissão de luz em fases separadas de blendas de polímeros conjugados e não-conjugados (**Chou et al., 2005**), para geração de imagens de moléculas de DNA (**Muramatsu et al., 2000**) e para caracterização de cristais de zinco-porfirina (**Brunner et al., 2000**). Há também uma descrição da combinação da espectroscopia de absorção de Raios-X usando microfios de radiação síncrotron com o SNOM como ferramenta única de caracterização de materiais nanoestruturados complexos (**Larcheri et al., 2009**).

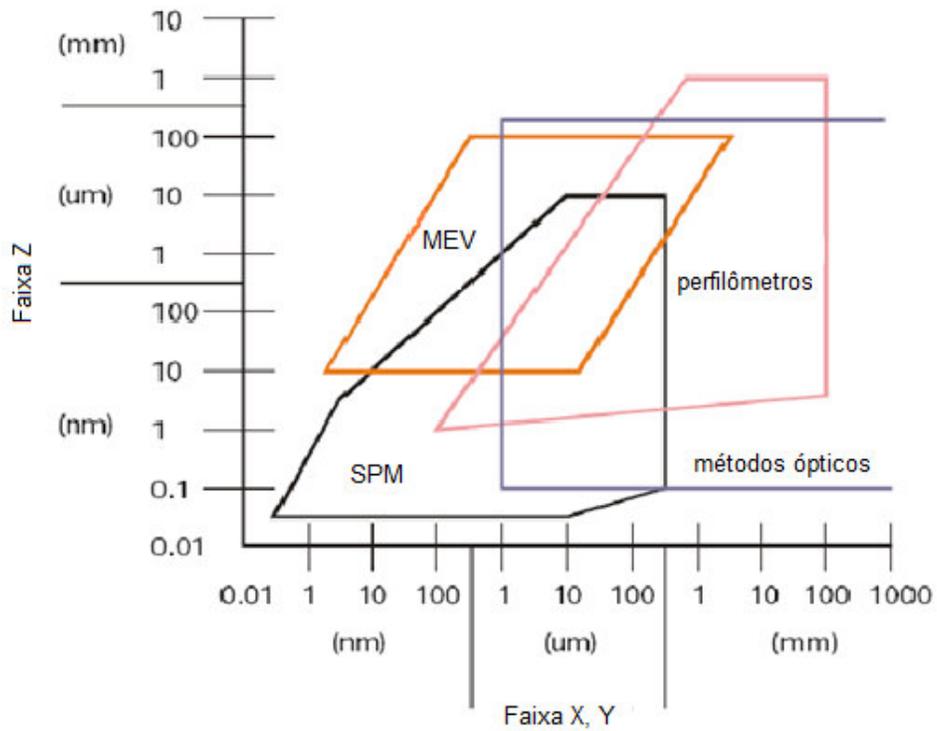
A microscopia de capacitância (SCAM) tem seu uso na investigação das propriedades elétricas locais da estrutura de SiO₂/Si (**Tomiye et al., 1997**), como técnica alternativa na medida de capacitância-potencial de SiO₂ (**Bordoni et al., 1997**) e na caracterização de óxidos finos (**Ligor et al., 2009**).

A microscopia de força por sonda Kelvin (KPFM) está sendo utilizada para caracterizar a superfície de TiO₂ (110) com resolução lateral de alguns nanômetros (**Sasahara et al., 2003**), para medir o potencial de superfícies (**Yasutake et al., 1996**) e para a topografia combinada ao potencial da superfície em materiais no escuro e sob iluminação (**Zeng et al., 2009**).

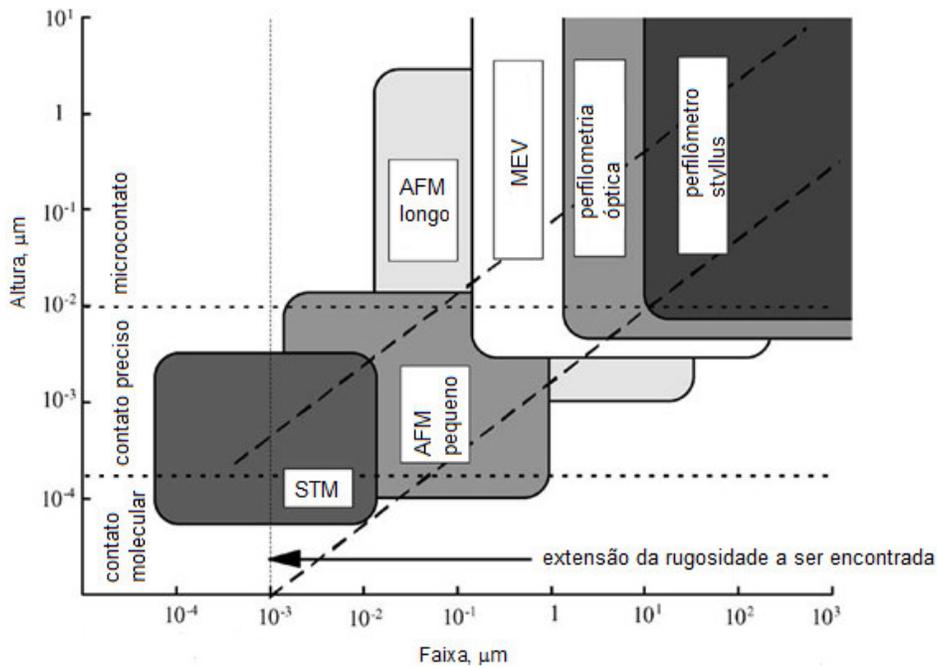
O AFM é citado em pelo menos 57.706 artigos (em revisão da literatura em Agosto de 2009). Esse número de citações aumentou exponencialmente nos últimos quatro anos, pois em 2005 havia pouco mais de 8.298 artigos publicados (**Silva Jr., 2006**), o que mostra o grande avanço da técnica. Ele é utilizado, por exemplo, na investigação da influência de forças eletrostáticas na adsorção de proteínas em superfícies de poliestireno (**Lubarski et al., 2005**), na caracterização de filmes finos de nióbio por deposição a vácuo (**Wu et al., 2005**), de derivados de pirrol depositados sobre ITO (**Ribeiro et al., 2005**) e na descrição de protocolos para estudos da estrutura e dinâmica do DNA e de complexos proteína-DNA (**Lyubchenko e Shlyakhtenko, 2009**).

2.1.2 Comparação entre os microscópios

A Figura 12 compara os limites de resolução dos vários microscópios. É provável que um ou outro microscópio possa ter maior resolução, mas apenas sob circunstâncias especiais.



A



B

Figura 12: (A) Comparação das resoluções de diferentes microscópios. Métodos ópticos – parte violeta, perfilômetros – parte rosa, MEV e TEM – parte abóbora e os SPM – parte preta (adaptado de **NT-MDT Co.** em dezembro de 2005). (B) Diagrama de altura e parâmetros de espaço e faixas de resolução lateral e vertical para diferentes métodos de medida de rugosidade (**Myshkin et al., 2003**).

Especificamente, a Figura 12 revela a faixa de varredura dos SPM, abrangendo dimensões no plano (x,y) entre 0,1 nm e 125 μm e no eixo da altura (z) entre 0,05 nm a 10 μm . Isso mostra o grande poder de observação da técnica frente as demais. Entretanto, não se deve menosprezar o nível alcançado pelas outras técnicas, face a possibilidade de serem complementares e que permite obter dados compatíveis com a exigência científica.

2.1.3 Interação entre a sonda-amostra no STM e AFM

Estabelecida a mecânica do AFM, seu sistema de detecção da interação ponta-amostra era baseado no emprego da estrutura STM para medir o deslocamento do cantiléver do AFM, conforme mostrado na Figura 11. Em substituição a esse método, em 1987, McClelland e colaboradores usaram o método de interferometria óptica para detectar a posição do cantiléver do AFM. Este método é confiável e fácil de empregar em substituição ao STM. O método de interferência óptica detecta numa região larga de 1 μm do cantiléver e é muito menos sensível a rugosidade do cantiléver. A técnica de interferometria óptica é menos afetada pelo acúmulo térmico do que o STM, que é sensível ao movimento da rugosidade do cantiléver, paralela e perpendicularmente à superfície. Outro fato importante é que ao contrário do STM, o método de interferometria óptica não requer que o cantiléver seja metálico (**McClelland *et al.*, 1987**).

A evolução do AFM a partir do STM usou a combinação da medida de força com a alta resolução espacial. Nesta técnica uma força é sentida entre a superfície da amostra e uma ponta afilada. Martin e colaboradores introduziram um novo método para detectar essa força de interação. O nível de detecção alcançado por este novo método esta na faixa de alguns ângströms a algumas centenas de ângströms (30 Å a 150 Å). Essa força de interação é medida como função do espaço entre a ponta afilada e a superfície da amostra. Nesse sistema a ponta afilada vibra na frequência de ressonância do cantiléver, com monitoramento da amplitude de vibração. O sistema, compõe-se de uma ponta de tungstênio anexada a um fio localizado num transdutor piezoelétrico. O transdutor piezoelétrico faz vibrar a ponta na frequência de ressonância do fio, que atua como cantiléver. Um interferômetro de laser é utilizado para realizar, com precisão, a medida da amplitude de vibração AC

(**Martin et al., 1987**). A partir dessa nova configuração experimental surgiu um novo modo de atuação para o AFM, conhecido por não-contato.

Pethica e Oliver, ao observar as interações entre a ponta afilada e a superfície plana de algumas amostras no STM e no AFM, descreveram um novo método AC para determinar o valor absoluto da área de contato e da interação. A utilização do método com o AFM consiste em aplicar uma força AC na ponta e observar o resultado do deslocamento. O valor absoluto da dureza da superfície, que caracteriza a interação entre a ponta afilada e superfície plana, é medido diretamente e o valor obtido é dado como positivo quando a ponta e superfície estiverem em contato e considerado negativo quando a ponta e superfície encontram-se em processo atrativo, ou seja, no regime de não-contato. Para o STM, propõe-se um mecanismo similar para o caso em que a ponta afilada e a superfície plana da amostra encontrem-se em contato (**Pethica e Oliver, 1987**).

As forças interativas entre superfícies foram investigadas por muito tempo, em inúmeros trabalhos, em sistemas que permitem descrever tais interações classicamente, em termos das interações de van der Waals e as eletrostáticas atrativas de longo alcance. Exemplo típico encontra-se nas forças das ligações químicas e nas repulsões em escala atômica. O desenvolvimento do STM e do AFM levou a que se despendesse maior atenção a essas forças interativas na escala atômica, interação essa que ocorre principalmente entre a ponta afilada e a superfície da amostra. Experimentos de tunelamento permitiram evidenciar a existência dessas forças e sua sensibilidade a suas superfícies (**Dürig et al., 1988**).

Weisenhorn e colaboradores mediram a força de interação entre a ponta afilada do AFM e a superfície da amostra, no ar e no ambiente aquoso. Durante a realização do experimento, eles encontraram uma histérese – comportamento não linear - na curva da distância em relação a força aplicada. A medida de histérese encontrada na operação ao ar foi muito maior do que na mesma operação na água. Como resultado, encontrou-se uma força aplicada muito pequena, da ordem de 10^{-7} N no ar e 10^{-9} N na água. Esta pequena força interativa constitui-se em uma força repulsiva entre um ou mais átomos da extremidade da ponta afilada e os átomos do plano da superfície da amostra. A mesma força repulsiva deve ser mantida tanto quanto possível pequena, de modo a minimizar qualquer dano que porventura possa

ser causado tanto na ponta afilada quanto na superfície da amostra que esta sendo varrida (**Weisenhorn *et al.*, 1989**).

As forças interfaciais foram analisadas por Israelachvili. Seus resultados mostraram que a adesão de duas superfícies quimicamente homogêneas e molecularmente lisas podem ser hysteréticas em razão de mudanças químicas e estruturais que ocorrem em nível molecular (ou até ângström). A histérese de adesão aumenta com: (i) a capacidade de os grupos moleculares na superfície se reorientarem e de se interdifundirem através da interface de contato; (ii) do tempo em que as duas superfícies permanecem em contato e da carga externamente aplicada durante esse tempo; (iii) da velocidade de aproximação e separação das superfícies. Ficou caracterizado que a histérese química é muito mais importante que a histérese mecânica. Já, quanto ao atrito interfacial, suas conclusões são de que as propriedades estáticas e dinâmicas de filmes finos de dimensões moleculares entre as superfícies sólidas não podem ser descritos em termos de parâmetros ou mecanismos aplicados ao meio líquido ou sólido. (**Israelachvili, 1992**).

Chen mostrou que a origem tanto da corrente de tunelamento como de uma ligação química envolve um processo de transferência eletrônica em escala atômica. O processo baseia-se na sobreposição das funções de onda de ambas as partes envolvidas. Assim, o mecanismo de surgimento da imagem do STM pode ser considerado como uma sequência de formação e ruptura de ligações locais (**Chen, 1993**).

Um grande número de variantes de SPM foi proposto com base na detecção de forças entre a ponta afilada e a superfície da amostra. Uma variedade de interações entre a ponta afilada e a superfície da amostra pode ser medida por um AFM, a depender da distância de separação entre a ponta afilada e a amostra. Obviamente, durante o contato com a superfície da amostra a ponta experimentalmente predominantemente forças repulsivas de van der Waals. Quando localizadas acima da superfície da amostra, no entanto, interações de longo alcance, e em particular forças elétricas e magnéticas, podem dominar as interações com a ponta afilada. Um tratamento abrangente das superfícies e forças intermoleculares pode ser encontrado em Israelachvili (1992). As interações fundamentais que ocorre desde

distâncias curtas a até alguns nanômetros são as forças de van der Waals que são suficientemente fortes para mover objetos macroscópicos, tais como os cantilevéres de AFM. As interações de van der Waals consistem de três componentes: i) a polarização que se refere ao momento de dipolo permanente tal como existe na molécula de água; ii) indução, que se refere a contribuição dos dipolos induzidos; iii) dispersão, que ocorre devido a distorções momentâneas na distribuição de elétrons. Em muitas situações, as forças de longo alcance atuam em adição às forças de curto alcance entre duas superfícies. Próximo à superfície, estas forças são muito menores do que aquelas devidas às interações de van der Waals e geralmente contribuem pouco para o sinal. Longe da superfície, as interações de van der Waals decaem rapidamente, a ponto de se tornarem insignificantes. Nesse regime, as forças de longo alcance são ainda significativas. Essa diferença de decaimento do comprimento fornece um meio para distinguir os dois tipos de interações (**Bonnel, 2001**). A Figura 13 ilustra as regiões em que as forças repulsivas e atrativas entre a ponta afilada e a amostra atuam. Durante a interação entre a ponta afilada e superfície da amostra surgem vários tipos de interações. Ter o conhecimento da região de interação em que se deseja atuar é determinante para definir a modo de operação do AFM que será utilizado. As principais forças que atuam são: curto alcance, de van der Waals, eletrostáticas, magnéticas, capilares e as forças em líquidos (**Meyer et al., 2003**).

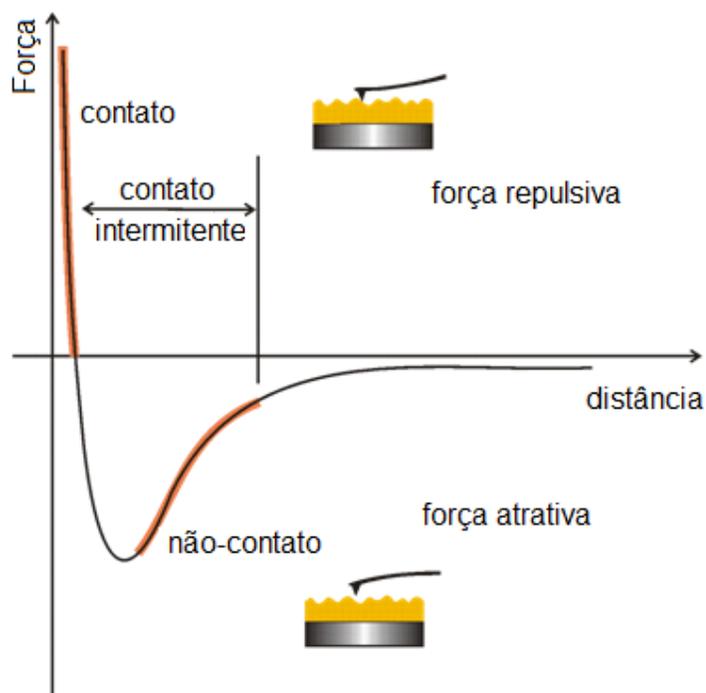
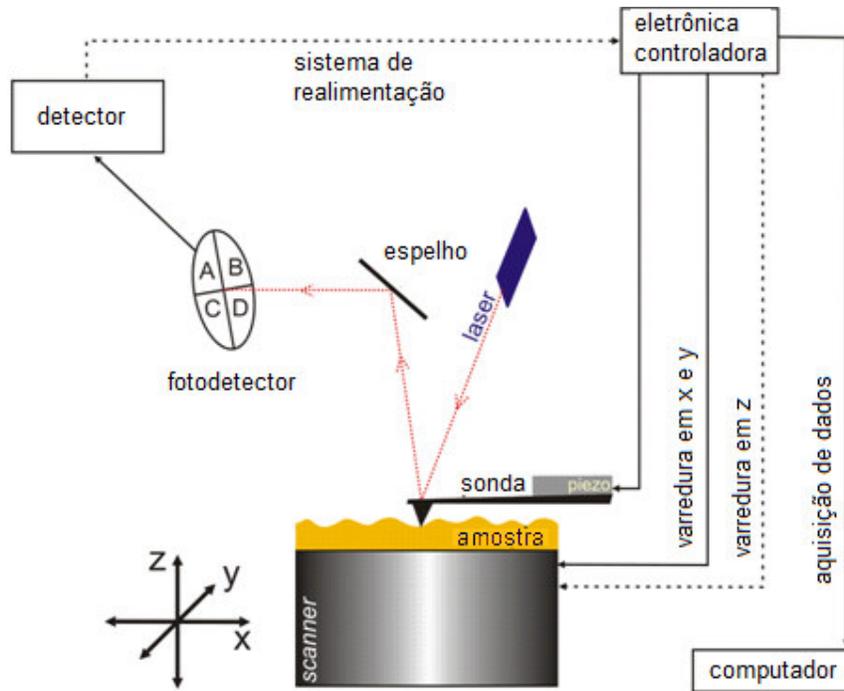


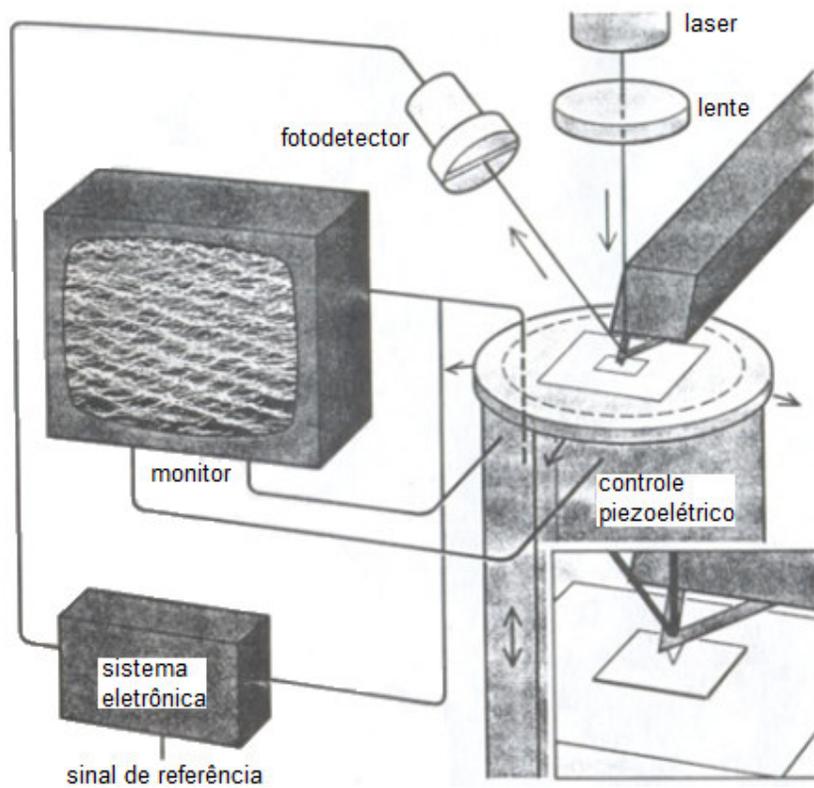
Figura 13: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa (adaptado de **Chinaglia, 2002**).

2.2 Componentes-Chave do Instrumento

Para o funcionamento adequado de um SPM, o mesmo deve conter alguns itens, que dependem do tipo de interação entre a ponta afilada e a superfície da amostra. O esquema básico de um SPM, em particular de um AFM, consta de: i) uma sonda, formada por uma haste denominada cantiléver e uma ponta afilada localizada em sua extremidade (no caso do STM a sonda é um fio afilado), ii) um *scanner*, iii) um detector, iv) um sistema de controle eletrônico (*feedback loop*) e v) um sistema anti-vibração, que permite fazer a varredura da ponta afilada sobre a superfície da amostra sem a interferência de ruídos mecânicos. Na Figura 14 mostra-se o esquema geral das partes de um AFM, o equipamento utilizado na caracterização do material da parte experimental do presente trabalho. Vale ressaltar que o sistema de controle e o sistema anti-vibracional são similares para todos os SPM.



A



B

Figura 14: Esquema básico das partes de um AFM. (A) adaptado de **Chinaglia, 2002**. (B) adaptado de **Wickramasinghe, 1989**.

2.2.1 Pontas para STM ou AFM

O processo de fabricação de microssondas usa tecnologia similar àquela aplicada na construção de circuitos integrados, permitindo uniformidade das características e reprodutibilidade dos resultados. Um parâmetro essencial numa sonda é o raio de curvatura e a razão da largura pelo comprimento. As propriedades mecânicas, tais como constante de força e frequência de ressonância, dependem da largura, comprimento e espessura da sonda (**Braga e Ricci, 2004**).

A sonda do AFM é a parte mais importante do dispositivo e pode se compor de vários materiais, sendo os mais utilizados os constituídos de Si e Si_3N_4 e com menos frequência os de SiO_2 . Recentemente, nanotubos de carbono, crescidos utilizando técnicas de deposição a vapor, que geram pontas mecanicamente estáveis e quimicamente inertes, foram descritos em utilização como sondas para SPM. Para aplicações de interação eletrostática e magnética há pontas com cobertura metálica. Há, ainda, pontas com cobertura de diamante.

Os AFM utilizam um cantiléver em forma de V ou retangular, juntamente com uma agulha, ou ponta, localizada em sua extremidade. Normalmente as pontas de um SPM, são piramidais de base quadrada ou triangular, ou cônica. A sonda é a parte mais importante na rotina desses equipamentos. Suas dimensões atingem alguns μm , dependendo do fabricante e do material a ser analisado. Pode ser condutora, ou não, e pode eventualmente ser funcionalizada, ao se recobri-la com algum material de modo a permitir interação com a superfície da amostra, como proposto por Ong, que funcionalizou a ponta afilada do AFM com nanopartículas o que possibilitou medições de interação com superfícies em diferentes pH (**Ong e Sokolov, 2007**). Dois fatores são muito importantes com relação aos sensores: a constante de força e a frequência de ressonância. Obviamente, os sensores devem apresentar constantes de forças muito pequenas de modo a permitir uma alta sensibilidade na interação, ao passo que sua frequência de ressonância deve ser tão alta quanto possível, para evitar incremento das vibrações por ruídos do ambiente e permitir elevadas velocidades de varredura. No caso das pontas da Olympus de Si_3N_4 , utilizadas no presente trabalho, a constante de força para os cantiléveres em forma de V de 200 μm de comprimento apresenta valores típicos de $0,57 \text{ N m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 24 kHz. Para pontas de Si, com

cantilévers retangulares de 125 μm de comprimento, apresenta valores típicos de 44 N m^{-1} e frequência de ressonância de 357 kHz. O presente item, aborda o desenvolvimento desses sensores a partir da evolução dos AFM.

A Figura 15 mostra uma sonda de Si_3N_4 , semelhante à utilizada no trabalho, aqui relatado.

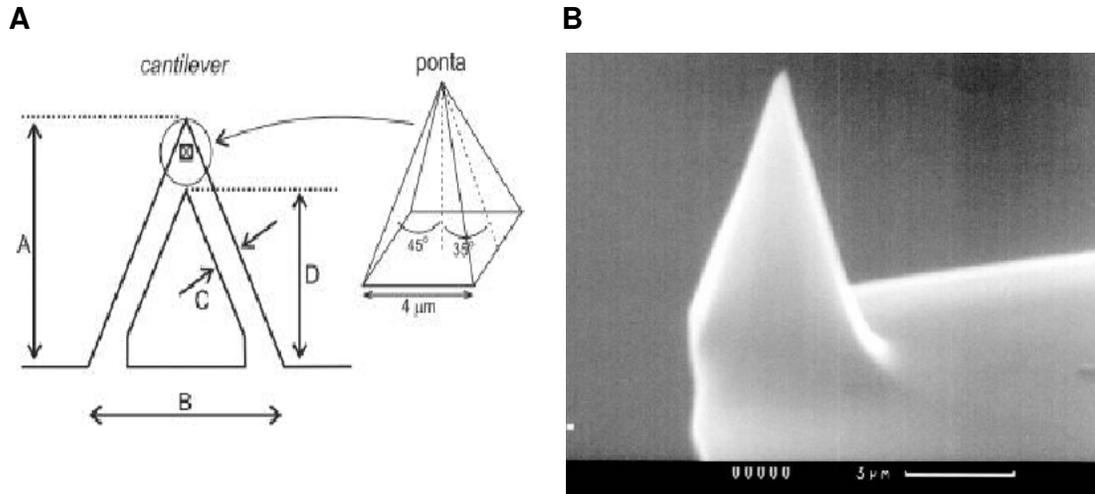


Figura 15: Pontas de Si_3N_4 . (A) Esquema e (B) micrografia de MEV (**Bykov et al., 2003**).

O alto desempenho do STM baseia-se na forte dependência da distância da corrente de tunelamento e também se relaciona a estrutura da sonda. Nos anos 1950, Erwin Mueller desenvolveu o microscópio de ionização de campo (**FIM, Field Ion Microscope**), um instrumento que provia resolução atômica. Essa técnica microscópica valia-se de pontas com as propriedades desejadas para o tunelamento. Fink descreve um modo simples e direto de desenvolver e caracterizar pontas simples de átomos, *in situ*, para STM. Para obter pontas tão afiladas quanto possível e estáveis no ambiente, ele utilizou superfície de tungstênio como substrato das pontas para STM, utilizando a deposição de átomos no topo da ponta afilada (**Fink, 1986**).

Fink (1986) descreve, pela primeira vez, a técnica controlada para a fabricação de microponta monoatômica. Dois anos depois, em 1988, Binh utiliza a técnica de PSP (*Pseudo-Stationary Profile*) para desenvolver outras duas técnicas de fabricação e regeneração *in situ* de micropontas para STM. As técnicas visavam

e conseguiram a obtenção do equilíbrio das características dos perfis, em condições definidas, e ao monitoramento da emissão de campo I-V característica suficiente para acompanhar a formação da ponta. Como consequência de tais métodos de “abrandar”, micropontas reproduzíveis podem ser obtidas somente com controle de temperatura, campo elétrico e pressão de oxigênio (**Binh, 1988**).

Biegelsen e colaboradores descrevem o uso de um moinho de íons para limpar e afilar fios de tungstênio para uso como pontas para STM. Fios de tungstênio de 0,5 mm de diâmetro foram anexados eletroquimicamente num raio de curvatura da ponta em torno de 500 nm. As pontas foram em seguida posicionada verticalmente em um moedor de íons padrão e giradas a 2 rpm. Utilizou-se um feixe de 4 - 5 keV de Ar^+ com incidência em um ângulo de 0 a 40° por duas horas. Esse é um método simples para produção previsível de pontas de tungstênio muito afiladas para uso em STM (**Biegelsen et al., 1989**).

Um outro tipo de ponta de STM para medida de superfícies topográficas foi desenvolvido por Akama e colaboradores em (1990). Eles fizeram crescer uma fina microponta no topo da superfície de uma ponta de Pt-Ir usando a deposição de feixe de elétrons a partir de um MEV. Uma característica excepcional desse tipo de ponta é seu diâmetro constante (100 nm), mesmo com o crescimento do comprimento da ponta (4 μm). É possível manter essas características com simples variação do tempo de irradiação. O crescimento das pontas ocorre em cerca de 15 minutos, com uma irradiação de 30 kV de feixe de elétrons. A velocidade de crescimento desse tipo de ponta é de cerca de 0,1 $\mu m \text{ min}^{-1}$ e as pontas obtidas são todas reproduzíveis. Essas pontas apresentaram características de material amorfo e falta de elementos metálicos, o que confere uma resistividade maior do que as das pontas metálicas. Mesmo assim, as pontas ora descritas se apresentaram adequadas para experimentos com STM. Em tais experimentos as micropontas mostraram resolução de escala atômica e, ainda, capacidade de corrigir adequadamente padrões estruturais então inacessíveis às pontas tradicionais (**Akama et al., 1990**).

A resolução atômica de imagens de superfícies topográficas condutoras e não-condutoras foi investigada por Albrecht e Quate utilizando um AFM. A medida da intensidade da força foi obtida no AFM valendo-se do monitoramento da deflexão

do elemento flexível, conhecido como cantiléver, em resposta à força de interação entre a ponta e a amostra. Devido a magnitude das forças envolvidas, os cantiléveres deveriam ter uma pequena constante de força (usualmente 10^{-2} N m^{-1} – 10^2 N m^{-1}) de modo a obter a resposta desejada. Uma alta frequência de ressonância mecânica também é vantajosa, pois assim a velocidade da imagem processada fica limitada pela resposta da velocidade do cantiléver. Esses requisitos são encontrados em técnicas de microfabricação para construir microcantiléveres de filmes finos de SiO_2 com massa muito pequena. Assim, um filme fino de SiO_2 é crescido termicamente nos lados de um substrato de Si e em seguida, corta-se o substrato. Um dos lados do cantiléver é submetido a deposição de um fino filme de metal e uma secção é cortada para posicionamento do cantiléver no AFM. Dois tipos de cantiléveres são fabricados: o retangular, que acompanha a inclinação do cantiléver para que somente um canto toque a amostra; e o em forma de V que provê uma rigidez adicional, reduzindo a curva do cantiléver em resposta as forças de atrito presentes durante a varredura sobre a amostra. As pontas afiladas em forma de cone são crescidas nas extremidades do cantiléver com o auxílio de técnicas de evaporação, ou fragmentos de diamante são anexados aos cantilévers, como técnica alternativa (**Albrecht e Quate, 1988**).

Num segundo método de fabricação de sensores de silício, proposto por Wolter, Bayer e Greschner, todas as partes da sonda, incluindo o cantiléver, são microfabricados a partir de silício. Na fabricação dos cantiléveres de silício passa-se água na parte de trás da janela do cantiléver para dobrar até a espessura desejada. Em seguida o cantiléver é definido e impresso por litografia no lado da frente e consecutivamente gravado no silício até as partes gravadas se encontrarem e o cantiléver ser liberado. Em seguida vem a inserção da ponta que é a parte crucial do sensor. É a ponta que irá definir a imagem da superfície da amostra. Essas pontas podem ser preparadas a partir de filmes finos, usando os substratos de silício estruturados como molde ou anexadas ao substrato de silício. Nesse caso, inicia-se o processo com uma máscara circular impressa fotolitograficamente e, então, o silício é ajustado na direção dos arredores da máscara. Quando a máscara é liberada e a gravura é interrompida, o cone de silício permanece com uma ponta afilada. O sensor completo do AFM é usado em variedade de medidas, tanto no modo de força repulsiva ou atrativa quanto no modo de força magnética ou atrito,

com diferentes demandas em relação a configuração do sensor. Esses sensores podem também ser utilizados em STM (**Wolter et al., 1991**).

Recentemente, sensores químicos foram utilizados na detecção de analitos em campos diversos, como controle de qualidade e processos, disposição para biossensores de diagnóstico para análises biomédica, dispositivos para detecção de gás, investigações forenses, detecção de fragrâncias e em enologia. O uso de um conjunto de sensores de cantiléver permite que alguns dos cantiléveres sirvam como sensores de referência que não reagem com o analito (**Wang et al., 2007**).

Pesquisadores da IBM investigaram um conjunto de cantiléveres (Figura 16), cuja função por eles vislumbrada é atuar como nariz artificial na detecção de vapores no ar, ao cobri-los com diferentes camadas de polímero e monitorando as mudanças de deflexão e frequência de ressonância dos mesmos (**Bastiston et al., 2001; Tanaka et al., 2005; Lang, et al., 1998; Baller et al., 2000; Lim et al., 2006**).

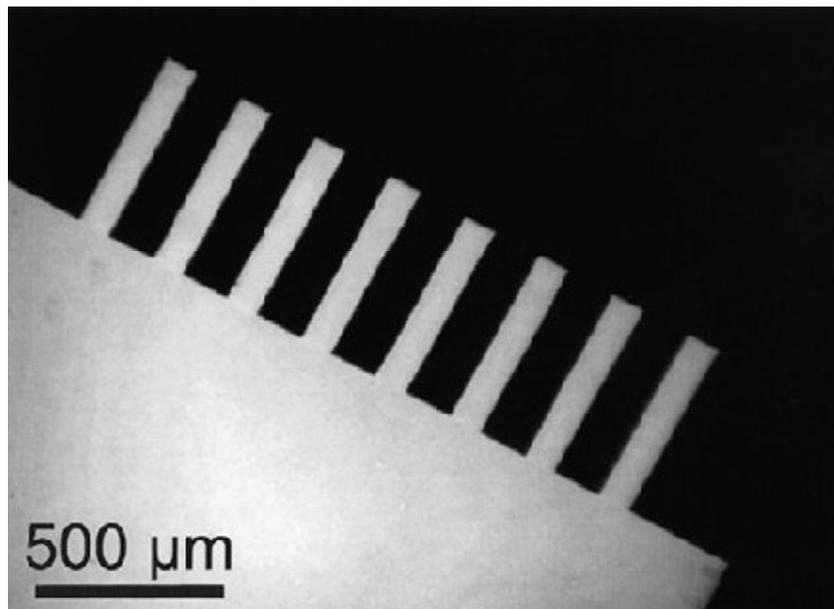


Figura 16: Micrografia óptica de um conjunto de cantiléveres de Si (**Bastiston et al., 2001**).

Os principais fabricantes mundiais de sonda são a Olympus Optical Co. Ltda., Nanosensors, Veeco e a NT-MDT Co.

2.2.2 Mecânica e Scanner

Os *scanners* funcionam varrendo a amostra sob a ponta ou varrendo a ponta sobre a amostra. Eles baseiam-se em materiais transdutores piezoelétricos. O efeito piezoelétrico constitui-se na geração de diferença de potencial através das faces opostas de determinados cristais não-condutores, como resultado da aplicação de *stress*. A produção de polarização elétrica é proporcional ao *stress* e a direção da polarização fica alterada se a ação muda de intensidade. O efeito piezoelétrico reverso é o fenômeno que os *scanners* de AFM utilizam. Se as faces opostas de um cristal piezoelétrico são submetidas a uma diferença de potencial, os cristais sofrem alteração na forma (**Morris et al., 2001**).

O *scanner* do AFM é um tubo composto de cristais piezoelétricos que se deformam em função da diferença de potencial aplicada. Esses cristais piezoelétricos são formados de titânio, zircônio e chumbo (PZT). O princípio do comportamento piezoelétrico é a base de operação do tubo do *scanner*. Nesse esquema, as superfícies interna e externa do tubo de material piezoelétrico são revestidas por um fino eletrodo metálico. O lado externo é separado em quatro quadrantes que são eletricamente isolados um do outro.

Para o movimento lateral, no plano (x,y), aplica-se um potencial através do tubo e para o movimento vertical, eixo z, outro potencial é aplicado entre os lados inferior e superior do tubo. O deslocamento vertical, Δl , do tubo do *scanner* pode ser estimado através da equação

$$\Delta l = \frac{d_{31} l U_z}{h} \quad \text{Eq. 3}$$

sendo que l é o comprimento do tubo, U_z é o potencial aplicado no interior do eletrodo e h é a espessura da parede do tubo, e d_{31} é o coeficiente piezoelétrico transverso. O deslocamento lateral, Δx , do tubo, é induzido pela aplicação do potencial $-U_x$ e $+U_x$ aos lados opostos do eletrodo e calculado através da equação

$$\Delta x = \frac{2\sqrt{2}d_{31}l^2U_x}{\pi Dh} \quad \text{Eq. 4}$$

sendo que D é o diâmetro médio do tubo. *Scanners* são caracterizados por sua faixa de varredura e frequência de ressonância. A faixa de varredura é função do material piezoelétrico, das dimensões do *scanner* e da faixa de potencial aplicado. A

frequência de ressonância, usualmente de 12 kHz a 20 kHz, é um importante parâmetro no projeto do AFM, porque ela limita a velocidade de varredura e determina a estabilidade relacionada a vibrações mecânicas. A depender do projeto do equipamento, cantilêveres ou amostras podem ser montados no *scanner* (Bonnell, 2001).

O desempenho do tubo do *scanner* piezoelétrico é limitado por vários problemas, entre os quais a não-linearidade do tubo de *scanner*, a histérese do movimento de varredura, o *creep* da amostra, entre outros, que serão discutidos adiante, como artefatos devidos à cerâmica piezoelétrica.

Os STM desenvolvidos atualmente reduzem as vibrações a um nível tolerável. Um alto limite na frequência para controlar a realimentação do STM aponta em torno de 100 kHz. Pequenas perturbações na operação do STM resultam de acúmulo térmico, histérese piezoelétrica e *creep*. A influência dos efeitos térmicos pode ser minimizada, reduzindo-se a expansão térmica diferencial entre a ponta e a amostra. Isso pode ser conseguido com o uso de um arranjo simétrico e na escolha cuidadosa de materiais. Histérese e *creep* de materiais piezoelétricos podem ser minimizados evitando-se o uso de largas amplitudes de campo elétrico. Deve-se observar o controle necessário de realimentação eletrônica, para regular a distância entre a ponta afilada e a superfície da amostra. Para tanto, tem-se de verificar o sistema a ser controlado; no caso do STM, o sistema consiste essencialmente do elemento piezoelétrico e do contato de tunelamento ponta-amostra (Pohl, 1986).

Binnig e Smith desenvolveram o tubo de *scanner* fabricado a partir de PZT-5H, com 12,7 mm de comprimento, 6,35 mm de diâmetro e 0,51 mm de espessura, que fornecia uma resposta de 5 nm V^{-1} em cada direção. A Figura 17A e 17B mostra uma ilustração do tubo de scanner e a Figura 17C mostra a imagem do tubo de scanner utilizado no presente trabalho. O tubo piezoelétrico tem seu lado externo dividido em 4 partes de tamanhos iguais. Cada segmento externo do eletrodo é construído de modo a expandir-se perpendicularmente a seu eixo. O movimento ortogonal (x,y) é obtido controlando o potencial em dois do eletrodos, separados 90° um do outro. O movimento na direção z é obtido pela aplicação de um potencial no interior do eletrodo, o que causa uma expansão uniforme do tubo. Em relação aos típicos scanners, em forma de tripé, usados inicialmente, o tubo de scanner tem

várias vantagens, entre elas uma ampla faixa e maiores frequências de ressonância. Essas frequências de ressonância permitem velocidades de varredura maiores e conferem grande rejeição às vibrações ambientes (**Binnig e Smith, 1986**).

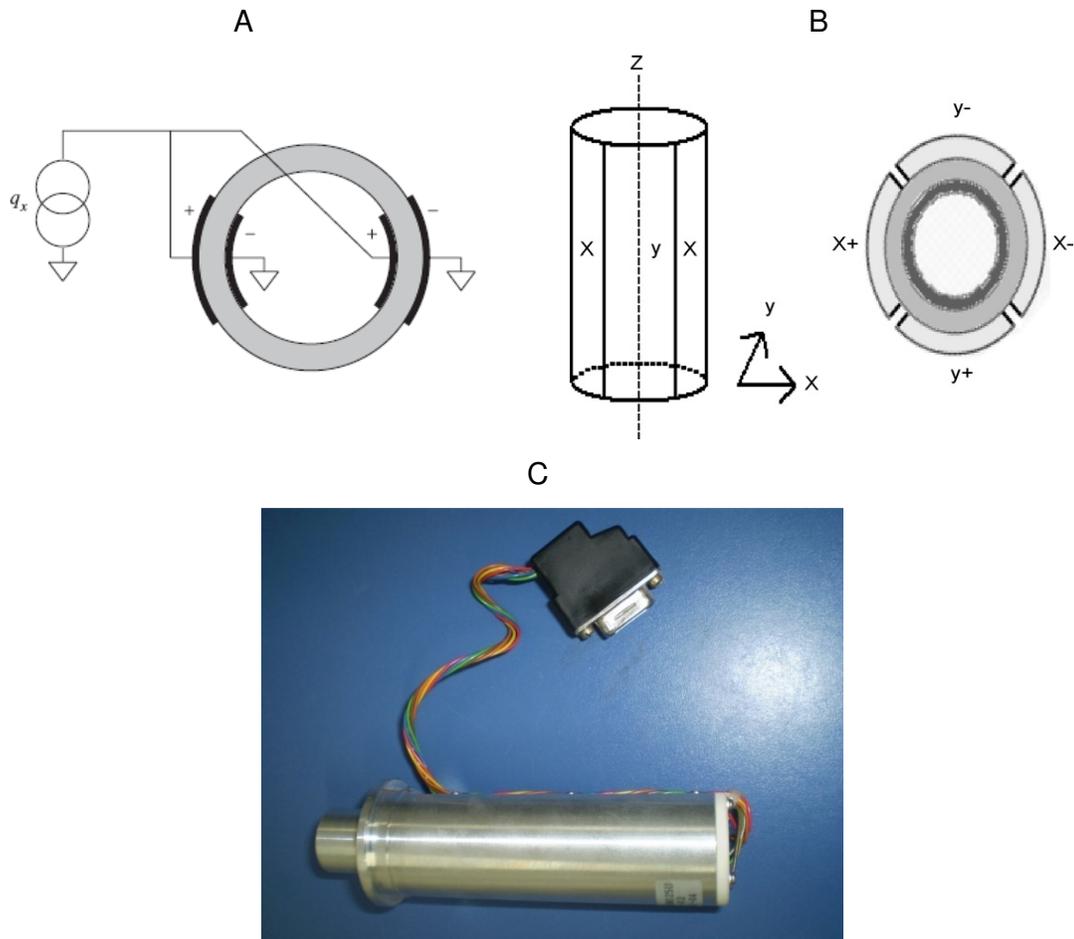


Figura 17: (A) Ilustração da visão de cima do tubo de scanner (**Fleaming e Leang, 2009**) (B) Ilustração do tubo de scanner (**Bikkaji et al., 2007**). (C) Imagens do scanner modelo SCAN 125U da Shimadzu utilizado no presente trabalho.

Scire e Teague descrevem a construção de um *piezodrives*, em torno de 50 μm , com resolução picométrica. O sistema, inicialmente desenvolvido para aplicação na indústria microeletrônica, consiste em combinar um elemento de direção piezoelétrica e um cantilêver de eixo flexível para chegar a um dispositivo com resolução de 1 nm ou menos (**Scire e Teague, 1978**).

Algum tempo depois, Albrecht e colaboradores apresentaram um processo de microfabricação para construir um *scanner* e ponta de STM em substrato de Si. Esse

processo reduziria o tamanho do STM e melhoraria o desempenho, ao reduzir acúmulo térmico, aumentar a velocidade de resposta e reduzir a sensibilidade a vibrações externas. A parte principal do equipamento era o atuante piezoelétrico, capaz de movimentos tri-dimensionais de varredura e controle do espaço do *gap* de tunelamento. O atuante é um cantiléver bimorfo (1000 x 200 x 8 μm) construído a partir de camadas alternadas de eletrodos metálicos, filmes dielétrico e piezoelétrico de ZnO. As partes de cima e de baixo do eletrodo foram divididas em regiões esquerda e direita (superior e inferior), de modo a permitir um controle independente de quatro seções piezoelétricas separadas. Pelas dimensões desses cantilêvers as respostas de x, y e z são de 14, 100 e 2500 \AA V^{-1} , respectivamente (**Albrecht et al., 1990**).

Stemmer e colaboradores mostraram a possibilidade de monitorar a deflexão do *piezo-tubo-scanner* on-line com resolução nanométrica. O movimento lateral no plano (x,y) é induzido pela aplicação de potenciais opostos a eletrodos opostos, enquanto que o deslocamento perpendicular ao plano da amostra, na direção z, é gerado pela mudança do potencial aplicado ao interior do eletrodo do piezo-tubo. A interferometria heterodyne é usada para monitorar o movimento da ponta afilada no plano (x,y) com uma sensibilidade melhor que 1 nm. A viabilidade de tais medidas é demonstrada pelo uso da interferometria, que permite a deflexão do tubo de *scanner* a ser calibrado e seu *creep* a ser medido com precisão picométrica. (**Stemmer et al., 1988**).

Atherton alertou sobre o controle e o nanoposicionamento (posicionamento na escala nanométrica) que tem importantes implicações em micromecanismos e sistemas ópticos. Há várias maneiras de perceber os movimentos e várias são as técnicas de alta precisão utilizadas. Essas técnicas alcançam um nível de resolução desde 0,1 nm a 100 nm. Para a realimentação, de modo a utilizar as informações a partir dos sensores de posição é preciso fechar o *servo loop*. Uma boa configuração para o controle do *loop* fornecerá uma boa estática e uma resposta dinâmica, boa estabilidade do *loop* usando integradores e técnicas de velocidade da realimentação. Com relação aos atuadores, uma ampla variedade de técnicas são usadas para posicioná-los com alta precisão, tais como motores de passo, motores DC, atuadores eletromagnéticos, hidráulicos, rigidez-magnético e piezoelétricos. A

depende da aplicação há necessidade de considerar sua faixa, sensibilidade, resolução, velocidade, dissipação, vibração, produção do nível de ruído, frequência de ressonância e frequência de resposta (**Atherton, 1988**).

Besocke relata o fácil modo de operação do STM regulado por estabilidade e simplicidade. A simplicidade refere-se ao efetivo volume de operação, de menos que $0,5 \text{ cm}^3$, e a envolver somente três elementos principais: a placa da base – placa metálica rígida, os elementos piezoelétricos e a amostra. Uma das extremidades dos piezoelementos liga-se firmemente à placa metálica da base e as outras ficam livres para a ação e podem atuar no plano (x,y) e na direção vertical z, pela aplicação de sinais elétricos apropriados. Três desses elementos piezoelétricos, dispostos em formação triangular, atuam como transportadores da amostra. O quarto piezoelemento, localizado no centro dos outros três, atua como *scanner*. Como elementos piezoelétricos são utilizados tubos de material de piezocerâmica. Neste tipo de equipamento foi possível alcançar características como a operação simples, livre manipulação da amostra em todas as direções, resolução atômica alcançada, rápidas velocidades de varredura, baixa operação de voltagem e alta estabilidade (**Besocke, 1987**).

Teague descreve um sistema com uma configuração básica para incorporar sondas de tunelamento ou de força atômica, dentro de uma estrutura mecânica altamente estável e com provisões para varrer a sonda, em relação à amostra, numa trajetória de arraste e vai e vem simultâneos, tal qual a cabeça de uma impressora matricial (**Teague, 1989**).

2.2.3 Sensores de movimento para pontas de AFM

Há vários métodos que podem ser ópticos ou elétricos, para detectar as pequenas deflexões dos cantiléveres. A nenhum deles se admite influência na deflexão do cantiléver, o sistema deve ser de fácil implementação e mostrar alta sensibilidade (**Wiesendanger, 2001**).

Os detectores ópticos envolvem deflexão do feixe do laser e interferometria, ao passo que os elétricos, tunelamento de elétrons, capacitância e cantiléveres piezoelétricos.

O AFM requer um componente-chave adicional, um sensor de movimento para a ponta altamente sensível. Vários sensores baseados em laser são adotados para desempenhar a tarefa. O mais simples deles e por esse motivo usado na parte experimental, é o sensor de deflexão do feixe de laser, que conta com um espelho, um laser e um fotodetector. O laser é dirigido a um *beam splitter* que, ao dividir o feixe, encaminha uma parte dele para o cantiléver, cuja superfície espelhada o reflete em direção a um espelho que direciona ao fotodetector, de sensibilidade adequada. O fotodetector é composto de quatro quadrantes (ver Figura 14); qualquer deslocamento do cantiléver causa uma mudança detectável no trajeto do laser que é interpretado pelo programa do equipamento (**Morris et al., 2001**). O fotodetector pode quantificar o movimento do laser na vertical $Z = [(A+C) - (B+D)]$ e o movimento do laser na horizontal $X = [(A+B) - (C+D)]$ (**Bonnell, 2001**).

Meyer e Amer relataram o funcionamento desse sistema óptico capaz de medir deslocamentos da ordem de 10^{-4} Å. Na aproximação, o deslocamento do cantiléver é medido pela detecção da deflexão do feixe de laser fraco que é refletido a partir da parte de trás do cantiléver. A deflexão é medida com um detector de sensibilidade adequada. Adicionalmente, esse sistema simples e sensível mostrou-se adequado para um ambiente de ultra alto vácuo (UHV). O sistema é baseado em um cantiléver de 1 mm de comprimento com uma ponta afilada de W de 75 μm adaptada à extremidade para registrar o funcionamento do sistema óptico. Para facilitar a reflexão do feixe de laser é instalado na parte de trás do cantiléver um minúsculo espelho (300 μm x 300 μm). A massa do espelho depositado não tem qualquer efeito nas propriedades ressonantes do cantiléver. O microscópio foi operado na região de forças atrativas do potencial de interação, e o gradiente de força foi medido pela vibração do cantiléver e detecção da mudança de sua amplitude como função da distância ponta-amostra (**Meyer e Amer, 1988**).

Schönenberger e Alvarado relataram um outro sensor de deslocamento óptico que faz uso da polarização da luz. Esse sistema apresenta ótima sensibilidade e estabilidade. O instrumento é um interferômetro de varredura diferencial que se baseia no princípio de Nomarski. Os cantilévers utilizados foram de substrato de GaAs com 50 μm de espessura. Eles têm comprimento em torno de 3 mm e largura de 100 μm . Um pedaço de fio de tungstênio (25 μm de diâmetro) é adaptado à

extremidade. A ponta restante tem um comprimento de 50-100 μm . Os dois feixes de laser são refletidos a partir da face polida de GaAs coberta por ouro. O instrumento apresenta basicamente duas características. A primeira é que o sistema é muito insensível à intensidade das flutuações provocadas pelo movimento do ar. A segunda, é que a reflexão dos feixes a partir do cantiléver não são afetadas pelas vibrações entre as partes ópticas e as partes mecânicas do equipamento. O sistema é altamente sensível a ambas as medidas AC e DC (**Schönenberger e Alvarado, 1989**).

Rugar e colaboradores descreveram um novo sensor de deslocamento interferométrico, que vem a ser muito adequado a ambos os modos DC e AC de microscopia de força. O sensor exhibe alta sensibilidade, boa estabilidade a baixas frequências, é simples, compacto e mecanicamente robusto. Os sensores não requerem reflexão especular do cantiléver e, dessa forma, são compatíveis com ambos os cantilévers, microfabricados de filmes finos como os cantilévers de fio fino (**Rugar et al., 1988**).

Sarid e colaboradores descreveram um método diferente de detecção da deflexão da ponta afilada, em que utilizam um laser semiconductor de GaAlAs oscilando (vibrando) a 780 nm com um fotodiodo integrado. O sistema não tem elementos ópticos e a eletrônica estabelecida é mínima. Um ajuste grosseiro pode ser controlado na faixa de 2 μm a 6000 μm , enquanto o ajuste fino pode ser eletronicamente controlado na faixa de vários nm até 30 μm (**Sarid et al., 1988**).

Cantilévers piezoelétricos e piezorresistivos oferecem esquemas de detecção alternativos, em que o detector de deflexão fica integrado no cantiléver. Tortonese, Barrett e Quate apresentaram as primeiras imagens na escala atômica realizadas com um cantiléver piezorresistivo. Esse efeito piezorresistivo é conhecido através da variação da resistividade devido a aplicação de um *stress*. A resistência de um resistor construído no próprio cantiléver muda, quando o cantiléver é submetido a algum *stress* com a deflexão. Nesse sistema, dois fios são conectados ao cantiléver piezorresistivo e a um circuito externo em ponte de Wheatstone que possibilita medir diretamente a deflexão, pela medição da resistência do cantiléver (**Tortonese et al., 1993**).

Álvarez e Tamayo descrevem uma técnica para a leitura da resposta nanomecânica de múltiplos microcantiléveres. Nesse sistema eles combinaram a técnica de deflexão do feixe do laser e a varredura do feixe do laser, ao iluminar sequencialmente os cantiléveres do conjunto. O movimento individual de cada microcantiléver é obtido correlacionando a fotocorrente total coletada em um conjunto de fotodetectores, a posição do feixe de laser e as coordenadas do centro do laser no fotodetector. Uma ilustração do sistema é mostrada na Figura 18 (Álvarez e Tamayo, 2005).

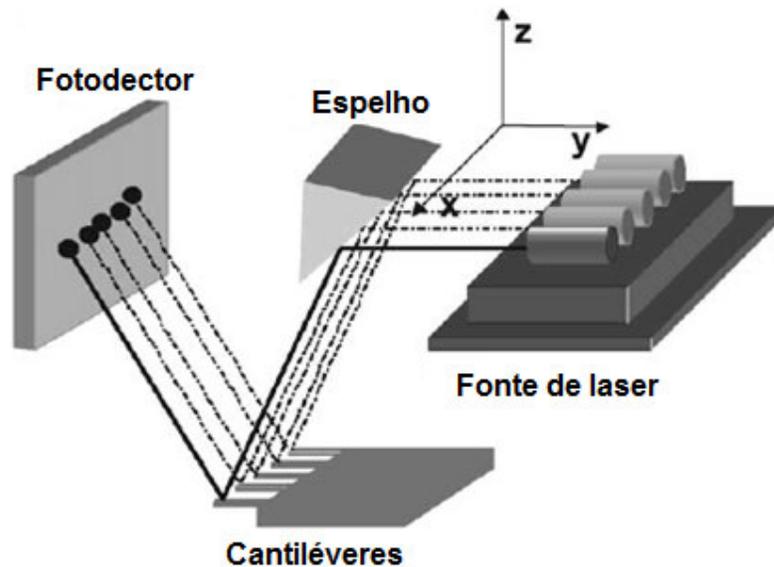


Figura 18: Conjunto de detecção de cantiléveres (Adaptado de **Álvarez e Tamayo, 2005**).

2.2.4 Unidade Controladora

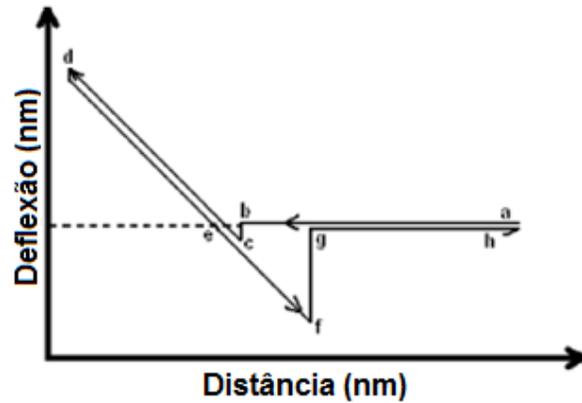
O sistema de controle eletrônico é responsável pela interface entre o computador e o microscópio e pelo controle do movimento relativo entre a ponta e a amostra. O AFM tem um sistema de controle digital que conta com quatro elementos principais. O primeiro é a eletrônica controladora digital, muitas vezes presente na forma de processador de sinal digital, que reside no computador de aquisição de imagens. O segundo elemento da unidade é a caixa decodificadora que realiza a conversão do sinal digital enviado pela eletrônica controladora para uma forma análoga, de modo a por em ação o mecanismo de varredura do microscópio. A terceira parte da eletrônica controladora é o amplificador de alta voltagem. A entrada nesse amplificador é alimentada a partir do sinal que vem da caixa decodificadora. O amplificador aumenta o sinal de baixa voltagem dando lugar a um sinal de alta

voltagem, em torno de 210/220 V, para controlar o *scanner* piezoelétrico descrito anteriormente. A parte final é a eletrônica controladora do laser (supondo que o AFM usa o método de detecção óptico) e o pré-amplificador de sinal de novos dados. Essas funções são usualmente agrupadas em uma área da unidade controladora. O circuito do laser deve ser estável e manter a intensidade do feixe constante e bem colimado, desde a fonte até a chegada ao circuito de detecção. Os detalhes do pré-amplificador de sinal variam de acordo com o tipo do sistema de detecção utilizado mas, qualquer que seja o sistema, ele amplifica o pequeno sinal de saída que vem do fotodetector do AFM (**Morris et al., 2001**).

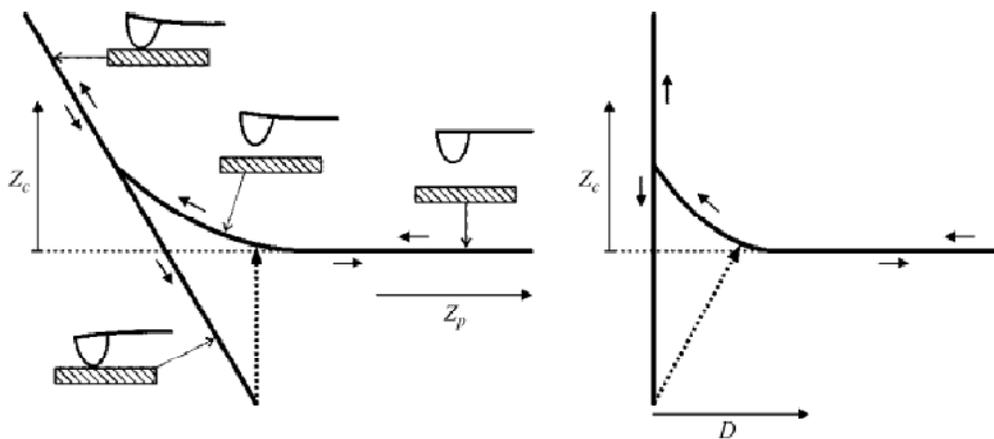
2.3 Espectroscopia de força

No presente tópico cuida-se da descrição da medida da força dependente da distância entre a ponta afilada e a superfície da amostra e das informações que podem ser extraídas dessa interação. As investigações das propriedades da amostra, da ponta ou, caso exista, de algum meio entre elas. A investigação da relação força-distância é denotada como curva de força. Na medida de força do AFM, a ponta anexada ao cantiléver é movida em direção à amostra na direção normal. A posição vertical da ponta e a deflexão do cantiléver é registrada e convertida para curvas de força em relação a distância (**Wiesendanger, 2001**). A Figura 19A e 19B mostra típicas curvas de força da interação entre a ponta e a superfície da amostra.

A Figura 19 A, mostra uma típica curva de força da interação entre a ponta e a amostra. O segmento ad é chamado curva de aproximação e o segmento dh é a curva de retração. No segmento ab, a ponta e a amostra não estão em contato mas a ponta aproxima-se da amostra. O segmento bc é conhecido como *jump-in*, que causa a torção do cantiléver a partir da forças atrativas entre a ponta e a amostra.



A



B

Figura 19: (A) Curva de força do cantiléver (adaptado de **Dotto et al., 2007**); (B) Ilustração de uma típica curva de força com o detalhe da aproximação do cantiléver (**Butt et al., 2005**)

Isso ocorre quando o gradiente de forças atrativas é maior que a constante de força do cantiléver. Quando o trabalho é realizado ao ar ambiente, essas interações atrativas, como já citadas, podem ser forças capilares, eletrostáticas, e/ou van der Waals, como camada de contaminação na sonda e na amostra (água e hidrocarbonetos adsorvidos, etc) vem em contato. O segmento cd mostra a deflexão para cima do cantiléver, em resposta ao movimento da amostra depois de eles estarem em contato. A forma do segmento cd indica quando a amostra é deformada em resposta à força do cantiléver e pode ser usada para derivar informações sobre a dureza da amostra. No segmento de, a situação é o contrário (reverso). O segmento ef representa o movimento do cantiléver a partir de uma posição de deflexão neutra, como é a deflexão para baixo em resposta a uma força atrativa ou adesiva até que a constante de força do cantiléver fique igual à força interativa entre as duas

superfícies. O segmento *fg* mostra o salto do cantiléver a partir da superfície, que ocorre quando a força do cantiléver ultrapassa a força adesiva. O ponto *g* corresponde ao salto do cantiléver a partir da superfície, chamado de *jump-out*. No segmento *gh*, a ponta e a amostra não estão em contato e se movem uma em relação à outra (**Dotto et al., 2007, Erts et al., 2002**). Na Figura 19B, o resultado de uma medida de força é a medida da deflexão do cantiléver, Z_c , contra a posição do piezo, Z_p , normal a superfície. Para obter a curva de força, Z_c e Z_p tem que ser convertidos em força e distância (**Butt et al., 2005**). A Força F é obtida multiplicando a deflexão do cantiléver pela sua constante de força k_c :

$$F = k_c Z_c \quad \text{Eq. 5}$$

A separação entre a ponta e a superfície da amostra D é calculada adicionando a deflexão à posição:

$$D = Z_p + Z_c \quad \text{Eq. 6}$$

As medidas de espectroscopia de força foram realizadas entre as superfícies poliméricas em líquidos (**Hodges, 2002**) e para obter imagens topográfica de alta resolução e quantificar a elasticidade da superfície e a força de interação entre a sonda e a superfície de bactéria (**Fang et al., 2000**).

2.4 Sistema anti-vibração

Um outro fator extremamente importante em um SPM é o sistema de isolamento de vibração. A alta resolução das imagens obtidas em um AFM, de cerca de 0,01 nm verticalmente em z e de 0,1 nm, no plano (x,y) , é dependente do isolamento das vibrações acústicas, mecânicas e elétricas, bem como do local onde o equipamento está instalado. É importante que o equipamento esteja suspenso sobre sistemas anti-vibratórios que absorvam as vibrações produzidas no ambiente, tanto em alta quanto em baixas frequências (**Meyer et al., 2003**).

2.5 Resolução da imagem

A forma da ponta utilizada é um parâmetro muito importante a ser considerado, em relação às dimensões e à estrutura da amostra sob análise. A qualidade da imagem obtida na microscopia de força atômica depende principalmente da qualidade da sonda. A resolução das imagens de AFM é função

do raio de curvatura e do grau de alinhamento das pontas. Em geral, o raio de curvatura de pontas comerciais varia de 5 nm a 60 nm e o meio-ângulo final da ponta varia de 10° a 35° . A necessidade de pontas afiladas com raios de curvatura pequenos relaciona-se à interação da ponta com a morfologia da superfície da amostra analisada.

Na Figura 20 esquematizam-se três pontas de geometrias diferentes, utilizadas na análise de uma mesma amostra e as imagens de AFM resultantes das análises.

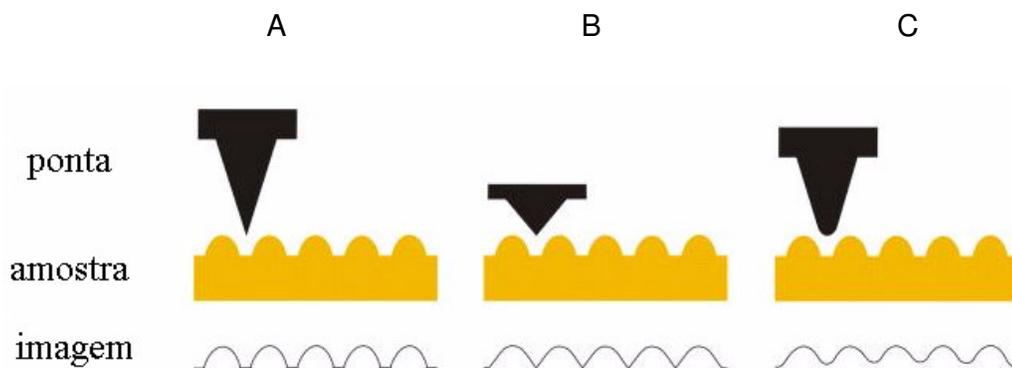


Figura 20: Ilustração de efeitos da interação da ponta com a superfície da amostra em imagens de AFM. (A) ponta ideal: afilada e com raio de curvatura pequeno, (B) ponta menos afilada e (C) ponta com raio de curvatura com dimensão semelhante à das estruturas da superfície (adaptado de **Chinaglia, 2002**).

Em relação às dimensões características da morfologia de superfície, a ponta apresentada na Figura 20A é extremamente afilada, contando com um raio de curvatura pequeno. A imagem obtida com essa ponta reproduz muito bem as características morfológicas da superfície da amostra. Na Figura 20B, a ponta utilizada é menos afilada que a da Figura 20A. Em certas regiões da superfície, contudo, a parte lateral da ponta interage com as estruturas na superfície antecipando-se a sua extremidade mais fina. Como o sistema de realimentação responde sempre à primeira interação ponta-superfície, a imagem de AFM, apresenta distorções nas características morfológicas da superfície da amostra. Na Figura 20C, o raio de curvatura da ponta tem dimensão semelhante à das estruturas da superfície e, novamente, a imagem de AFM obtida apresenta distorções. Todas

as imagens de AFM são resultantes da interação entre a ponta e a superfície da amostra. Nas Figuras 20B e 20C, a interação entre a ponta e a superfície é significativa, resultando em imagens de AFM com as distorções explicitadas.

Além da interação ponta-superfície, várias grandezas energéticas ou geométricas, sejam da superfície, da sonda ou da interação de ambas, podem ser observadas durante a aquisição de uma imagem por AFM. Felizmente, essas são relativamente simples de serem identificadas. Geralmente, são relacionadas a parâmetros não otimizados de operação do microscópio, como por exemplo a força de interação ponta-superfície e os parâmetros de ajuste do sistema de realimentação (ganhos proporcionais e integrais).

2.6 Artefatos em AFM

O SPM pode medir a topografia de superfície, rugosidade e dureza utilizando uma ponta em contato com uma superfície da amostra. O ideal, seria gerar uma imagem tridimensional da superfície de uma amostra que mostrasse uma réplica exata da topografia. Quando isso não ocorre, tem-se um perfil topográfico diferente da superfície real da amostra, o que caracteriza um artefato (**Lenihan et al., 1995**).

Infelizmente, a aquisição de imagens em escala nanométrica pode produzir alguns defeitos (artefatos). Esses defeitos podem advir da forma da ponta-cantiléver; podem, ainda, surgir devido à mecânica do aparelho ou do projeto da eletrônica, da natureza das amostras e da manipulação dos dados através da utilização de algum programa de processamento. Alguns efeitos podem surgir como consequência da natureza da cerâmica piezoelétrica utilizada, seja por causa da histerese, que é um comportamento não linear, seja pelo arraste (*creep*) em que a cerâmica continua a deformar depois da aplicação de um potencial, e em razão do próprio envelhecimento da cerâmica, já que esse material tem um coeficiente de expansão que varia exponencialmente com o tempo de utilização. Todos esses itens demandam cuidados e observação durante a aquisição das imagens, para não resultar em imagens falseadas com artefatos (**Zanette, 2005**).

Lenihan e colaboradores desenvolveram estudos de casos de possíveis artefatos que surgem durante a aquisição de imagens de AFM e dá sugestões de

como minimizar o efeito desses artefatos em imagens de SPM (**Lenihan et al., 1995**).

2.7 AFM acoplada a outras técnicas

O crescente número de trabalhos, nas mais diversas áreas do conhecimento, faz com que o AFM seja muitas vezes combinado com outros equipamentos, na busca de inovações valiosas. Além da simples morfologia, é possível determinar outras características das amostras. A litografia em conjunto com o AFM em ambos os modos, contato e não-contato, foi utilizada para geração de linhas de óxido sobre filmes finos de titânio, mostrando-se mais vantajoso do que seu equivalente STM (**Dubois e Bubbendorff, 1999**). A combinação do AFM no modo contato e não-contato com o STM em UHV foi usada para separar experimentalmente as diferentes interações entre a ponta e a superfície da amostra tais como forças repulsivas e atrativas de van der Waals ou forças eletrostáticas (**Molitor et al., 1999**). Combinando o AFM ao microscópio óptico (AFM-MO) permite-se tanto um fácil alinhamento do laser como a localização da região de maior interesse em uma amostra: o “AFM-Fosso de Langmuir” é utilizado para investigar fenômenos interfaciais em ambientes biológicos; o “AFM-Ressonância em Plasma” da superfície é usado para quantificar a dinâmica das interações biomoleculares; ou ainda, Crio-AFM que permite trabalhar com amostras que precisam estar a baixas temperaturas, entre outras combinações de interesse da ciência (**Morris et al., 2001**).

2.8 Referências Bibliográficas

Abbott, E. J., Firestone, F. A., American Society of Mechanical Engineers, 55, 569-572, 1933.

Akama, Y., Nishimura, E., Sakai, A., Journal of Vacuum Science and Technology A, 8 (1), 429-433, 1990

Albrecht, T. R., Quate, C. F., Journal of Vacuum Science and Technology A, 6 (2), 271-274, 1988

Albrecht, T. R., Akamine, S., Zdeblick, M. J., Quate, C. F., Journal of Vacuum Science and Technology A, 8 (1), 317-318, 1990

Álvarez, M., Tamayo, J., Sensors and Actuators B, 106, 687-690, 2005

- Atherton, P., *Electro Optics*, 18, 12-15, 1988
- Baller, M. K., Lang, H. P., Fritz, J., Gerber, Ch., Gimzewski, J. K., Drechsler, U., Rothuizen, H., Despont, M., Vettiger, P., Battiston, F. M., Ramseyer, J. P., Fornaro, P., Meyer, E., Güntherodt, H.-J., *Ultramicroscopy*, 82, 1-9, 2000
- Battiston, F. M., Ramseyer, J.-P., Lang, H. P., Baller, M. K. Gerber, Ch., Gimzewski, J. K., Meyer, E., Güntherodt, H.-J., *Sensors and Actuators B*, 77, 122-131, 2001
- Besocke, K., *Surface Science*, 181, 145-153, 1987
- Bhikkaji, B., Ratnam, M., Moheimani, S.O.R., *Sensors and Actuators A*, 135, 700–712, 2007
- Biegelsen, D. K., Ponce, F. A., Tramontana, J. C., *Applied Physics Letters*, 54 (13), 1223-1225, 1989
- Binh, V. T., *Journal of Microscopy*, 152 (2), 355-361, 1988
- Binnig, G., Gerber, Ch., Stool, E., Albrecht, T., R., Quate, C. F., *Europhysics Letters*, 3(12), 1281-1286, 1987
- Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch., *Physical Review Letters*, 56(9), 930-933, 1986
- Binnig, G., Rohrer, H., *Helvetica Physica Acta*, 55, 726-735, 1982
- Binnig, G., Rohrer, H., *IBM Journal of Research and Development*, 30(4), 355-369, 1986
- Binnig, G., Rohrer, H., *Scientific American*, 253, 50-56, 1985
- Binnig, G., Smith, D. P. E., *Review of Scientific Instruments*, 57 (8), 1688-1689, 1986
- Bonnell, D. A. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Theory, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH, Second Edition, 2001
- Bordoni, F., Fasciani, L., De Tommasis, R., Di Giacomo, A., Mocci, G. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 216, 180-184, 1997
- Braga, P. C., Ricci, D. *Atomic Force Microscope - Biomedical Methods and Applications*, Humana Press, Volume 242, 2004

- Brunner, R., Kosal, M. E., Suslick, K. S., Lamche, R., Marti, O., White, J. O. *Ultramicroscopy*, 84, 149-157, 2000
- Butt, H.-J., Cappella, B., Kappl, M., *Surface Science Reports*, 59, 1-152, 2005
- Bykov, V.A., Novikov, Yu. A., Rakov, A. V., Shikin, S. M. *Ultramicroscopy*, 96, 175, 2003
- Chen, C. J., *Scanning Microscopy*, 7 (3), 793-804, 1993
- Chen, S.-Y., Lee, M.-Y., Chen, C.-S., Lue, J.-T. *Physics Letters A*, 313, 436–441, 2003
- Chinaglia, E. F. *Caracterização Nanoestrutural de Filmes Finos do Grupo IV-B depositados por Sputtering Magnetron*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo, Brasil, 2002
- Chou, H.-L., Hsu, S.-Y., Wei, P.-K. *Polymer*, 46, 4967–4970, 2005
- Dotto, M. E. R., Camargo Jr., S. S., Ziglio, C. M., *Energy & Fuels*, 21, 1296-1300, 2007
- Dubois, E., Bubbendorff, J.-L. *Solid-state electronics*, 43, 1085-1089, 1999
- Dürig, U., Züger, O., Pohl, D. W., *Journal of Microscopy*, 152 (1), 259-267, 1988
- Erts, D., Löhmus, A., Löhmus, R., Olin, H., Pokropivny, A. V., Ryen, L., Svensson, K., *Applied Surface Science*, 188, 460-466, 2002
- Fang, H. H. P., Chan, K.-Y., Xu, L.-C., *Journal of Microbiological Methods*, 40, 89–97, 2000
- Fink, H.-W., *IBM Journal of Research and Development*, 30 (5), 460-465, 1986
- Fleming, A. J., Leang, K. K., *Ultramicroscopy*, 108, Issue 12, 1551-1557, 2008
- Guo, X., Dong, Z. C., Fujita, D., *Thin Solid Films*, 516, 2407–2410, 2008
- Han, W. H., Park, T. Y., Kang, C. J., Lee, S. I., Choi, Y. J. *Current Applied Physics*, in press, 2009
- Hodges, C. S., *Advances in Colloid and Interface Science*, 13-75, 2002

Israelachvili, J., *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 10 (5), 2961-2971, 1992

Jandt, K. D., *Surface Science*, 491, 303 – 332, 2001

Lang, H. P., Berger, R., Battiston, F., Ramseyer, J.-P., Meyer, E., Andreoli, C., Brugger, J., Vettiger, P., Despont, M., Mezzacasa, T., Scandella, L., Güntherodt, H.-J., Gerber, Ch., Gimzewski, J. K., *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, 66, S61-S64, 1998

Larcheri, S., Rocca, F., Pailharey, D.; Jandard, F., Graziola, R., Kuzmin, A., Kalendarev, R., Purans, J. *Micron*, 40, 61-65, 2009

Lenihan, T. G., Malshe, A. P., Brown, W. D., Schaper, L. W. *Thin Solid Films*, 270, 356-361, 1995

Ligor, O., Gautier, B., Descamps-Mandine, A., Albertini, D., Baboux, N., Militaru, L., *Thin Solid Films*, in Press, 2009

Lim, S.-H. S., Raorane, D., Satyanarayana, S., Majumdar, A., *Sensors and Actuators B*, 119, Issue 2, 466-474, 2006

Lubarsky, G. V., Browne, M. M., Mitchell, S. A., Davidson, M. R., Bradley, R. H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 44, 56–63, 2005

Lyubchenko, Y. L., Shlyakhtenko, L. S., *Methods*, 47, 206–213, 2009

Martin, Y., Williams, C. C., Wickramasinghe, H. K., *Journal of Applied Physics*, Vol. 61 (10), 4723-4729, 1987

Mayne, A. J., Rose, F., Comtet, G., Hellner, L., Dujardin, G. *Surface Science*, 528, 132–137, 2003

McClelland, G. M., Erlandsson, R., Chiang, S., *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Vol. 6B, 1307-1314, 1987

Meyer, E., Hug, H. J., Bennewitz, R. *Scanning Probe Microscope-The lab on a tip*, Springer, 2003

Meyer, G., Amer, N. M., *Applied Physics Letters*, 53 (12), 1045-1047, 1988

Molitor, S., Güthner, P., Berghaus, T. *Applied Surface Science*, 140, 276-280, 1999

- Morris, V. J., Kirby, A. R., Gunning, A. P. Atomic Force Microscopy for Biologists, Imperial College Press, 2001
- Muramatsu, H., Homma, K., Yamamoto, N., Wang, J., Sakata-Sogawa, K., Shimamoto, N. Materials Science and Engineering C, 12, 29–32, 2000
- Myshkin, N. K., Grigoriev, A. Ya., Chizhik, S. A., Choi, K. Y., Petrokovets, M.I., Wear, 254, 1001–1009, 2003
- Ong, Q. K., Sokolov, I., Journal of Colloid and Interface Science, 310, 385–390, 2007
- Pethica, J. B., Oliver, W. C., Physica Scripta, T19, 61-66, 1987
- Pohl, D. W., IBM Journal of Research and Development, 30 (4), 417-427, 1986
- Ribeiro, A. S., Silva, A. U., Ribeiro, L. M. O., Silva Jr., J. G., Navarro, M., Tonholo, J. Journal of Electroanalytical Chemistry, 580, 313-319, 2005
- Rugar, D., Mamim, H. J., Guethner, P., Applied Physics Letters, 55 (25), 2588-2590, 1988
- Sarid, D., Iams, D., Weisseberger, V., Optics Letters, 13 (12), 1057-1059, 1988
- Sasahara, A., Uetsuka, H., Onishi, H. Surface Science, 529, 1/2, 245-250, 2003
- Schönenberger, C., Alvarado, S. F., Review of Scientific Instruments, 60 (10), 3131-3134, 1989
- Scire, F. E., Teague, E. C., Review of Scientific Instruments, 49 (12), 1735-1740, 1978
- Sena, C. O., Oliveira, G. C. A., Alcantara Jr., P., em <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/eventos/snef/xvi/cd/resumos/T0461-1.pdf> acessado em outubro 2009
- Silva Jr., J. G., Microscopia de Força Atômica: Uma Poderosa Ferramenta para Eletroquímica e Odontologia, Universidade Federal de Alagoas, 2006
- Stemmer, A., Engel, A., Häring, R., Reichelt, R., Aebi, U., Ultramicroscopy, 25, 171-182, 1988
- Tanaka, S., Sugasawa, H., Morii, T., Okada, T., Abe, M., Kato, N. Kuroda, R., Nasu, T., Nagai, M., Umemura, K., Analytical Biochemistry, 345, Issue 1, 116-121, 2005

Teague, E. C., Journal of Vacuum Science and Technology B, 7 (6), 1898-1902, 1989

Tomiye, H., Kawami, H., Yao, T. Applied Surface Science, 117/118,166-170, 1997

Tortonese, M., Barrett, R. C., Quate, C. F., Applied Physics Letters, 62 (8), 834-836, 1993

Wang, C., Wang, D., Mao, Y., Hu, X., Analytical Biochemistry, 363, 1 -11, 2007

Weisenhorn, A. L., Hansma, P. K., Albrecht, T. R., Quate, C. F., Applied Physics Letters, 54 (26), 2651-2653, 1989

Wickramasinghe, H. K., Acta Materialia, 48, 347-358, 2000

Wickramasinghe, H. K., Scientific American, 260(10), 98-105, 1989

Wiesendanger, R., Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy – Methods and Applications, Cambridge University Press, 2001

Wolter, O., Bayer, Th., Greschner, J., Journal of Vacuum Science and Technology B, 9 (2), 1353-1357, 1991

Wood, J., Materials Today, 11, n. 1-2, 40 – 45, 2008

Wu, G., Valente, A.-M., Phillips, H. L., Wang, H., Wu, A. T., Renk, T. J., Provencio, P. Thin Solid Films, 489, 56 – 62, 2005

Yasutake, M., Aoki, D., Fujihir, M. Thin Solid Films, 273, 279-283, 1996

Yoon, H.S., Ryu, M.-A., Han, K.-H., Lyo, I.-W. Surface Science, 547, 210–218, 2003

Young, R., Ward, J., Scire, F., Review of Scientific Instruments, 43(7), 999-1011, 1972

Zanette, S. I. – www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html (Dezembro de 2005)

Zeng, T.-W., F.-C., Hsu, Tu, Y.-C., Lin, T.-H., Su, W.-F., Chemical Physics Letters, In Press, 2009

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA GERAL

Utilizou-se neste trabalho o microscópio de força atômica modelo SPM-9500J3 da Shimadzu®. O conjunto é composto de um microscópio óptico com zoom 0,8 mm a 5 mm e uma fonte de luz (Kyowa Optical CO, LTD) acoplada a uma microcâmera CCD-S2 da Shimadzu® e um monitor de vídeo TM-A14S da Victor. O microscópio de força atômica tem uma unidade eletrônica controladora interfaceada a um microcomputador através do software SPM Manager versão 2.11 de origem do próprio fabricante. O AFM utilizado possui dois *scanners*. O primeiro permite varreduras de até 2,5 μm nas direções (x e y) e até 0,3 μm na direção ortogonal (direção z). O segundo *scanner* permite varreduras de até 125 μm nas direções horizontais (direções x e y) e até 8 μm na direção ortogonal (direção z). Basicamente, o *scanner* utilizado nos experimentos a seguir foi o segundo descrito aqui. Foram obtidas imagens de 256 x 256 ou 512 x 512 pixels, utilizando uma frequência de 1linha por segundo o que acarretou um tempo de aquisição de uma imagem em torno de 5-10 minutos.

A Figura 21 mostra o conjunto de equipamentos utilizados. As imagens digitais geradas permitem obter todos os parâmetros estatísticos, bem como determinar a espessura e as características morfológicas das amostras obtidas nos experimentos que serão descritos. Todas as imagens apresentadas foram obtidas no modo contato. O AFM utilizado possui pontas de Si para aplicação nos modos não-contato AC da Nanosensors. São sensores de Si com uma resistividade entre 0,01 $\Omega\text{ cm}$ a 0,02 $\Omega\text{ cm}$, espessura de $4,0 \pm 1\ \mu\text{m}$, comprimento de $125 \pm 10\ \mu\text{m}$, largura de $30 \pm 7,5\ \mu\text{m}$, frequência de ressonância de 204 kHz a 497 kHz, constante de força de $10\ \text{N m}^{-1}$ a $130\ \text{N m}^{-1}$ e altura da ponta de 10 μm a 15 μm . Já no modo contato DC da Olympus de Si_3N_4 com as características de: 1- comprimento de 100 μm , constante de força de $0,57\ \text{N m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 73 kHz; 2- comprimento de 200 μm , constante de força de $0,15\ \text{N m}^{-1}$ e frequência de ressonância de 24 kHz. As pontas utilizadas neste experimento foram as últimas descritas. O uso do modo contato DC para todos os casos é justificado pela melhor qualidade das imagens, resultante da interação entre a ponta e a amostra utilizada, quando comparado com o modo não-contato AC. As imagens das superfícies

topográficas obtidas foram processadas por *flattening* para melhorar a inclinação, contraste e brilho.

O parâmetro de medida de rugosidade mais importante, e que aqui será referido, é a Rugosidade média aritmética (**R_a**). A Rugosidade média aritmética é definida como a área entre o perfil de rugosidade e sua linha média ou a integral do valor absoluto da altura do perfil de rugosidade sobre o comprimento. Sua medida é expressa a partir de uma função altura (y) - deslocamento lateral (x), conforme segue:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \text{Eq. 7}$$

sendo L o comprimento de referência e f(x) a função deslocamento.

Outros parâmetros de medida de rugosidade que serão aqui referidos são:

Altura máxima (**R_y**) que é a medida da distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo da seção longitudinal da curva de rugosidade.

Rugosidade média da altura (**R_z**) que é a distância média entre os 5 picos mais altos e os 5 vales mais profundo da seção longitudinal da curva de rugosidade. É dado pela equação:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 p_i + \sum_{i=1}^5 v_i \right) \quad \text{Eq. 8}$$

sendo p o pico e v o vale.

Rugosidade média quadrada (**R_{ms}**) é o desvio padrão obtido quando o eixo-x está alocado na direção de corte da linha média e o eixo-y esta alocado na direção vertical. O desvio padrão é dado por:

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{(Y_i - Y_m)^2}{N}} \quad \text{Eq. 9}$$

Profundidade média (**R_p**) que é a distância da linha média ao pico máximo.

Altura média (**R_v**) que é a distância da linha média ao vale mais profundo.



Figura 21: Microscópio de Força Atômica SPM-9500J3, com acessórios.

CAPÍTULO 4. POLÍMEROS CONDUTORES

4.1 Introdução

A Academia Real de Ciências da Suécia agraciou com o Prêmio Nobel de Química, em 2000, os pesquisadores Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/public.html, 2009). A premiação foi baseada na verificação dos pesquisadores, em 1977, de que a dopagem do polímero orgânico poliacetileno (Figura 22), $(-CH-)_x$, com ácido ou base de Lewis, aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Estes pesquisadores preparam as formas cis e trans dos filmes de poliacetileno com característica de semicondutores, policristalinos, flexíveis e de coloração prateada (**MacDiarmid e Heeger, 1980**). Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área dos polímeros condutores (PC). Esses polímeros possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de oxi-redução, também chamado de “dopagem” (**Giroto, 2000**).

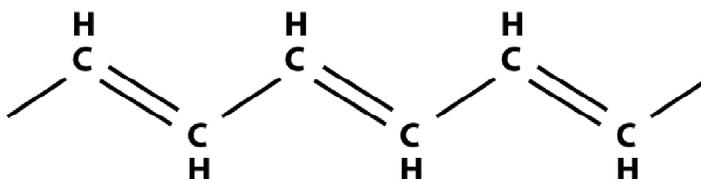


Figura 22: Estrutura do poliacetileno.

Os polímeros condutores podem ser preparados por via química, eletroquímica, fotoquímica, entre outras. A via química é a mais usual devido à grande quantidade de material que pode ser obtida. Algumas rotas são muito simples, outras, no entanto, necessitam de ambiente isento de água (**Kumar e Sharma, 1998; Faez et al., 2000; Guimard et al., 2007**).

Polímeros condutores possuem diversas propriedades que têm encontrado aplicação em áreas como sensores de gás (**Lin et al., 1998; Selampinar et al., 1995**), dispositivos eletrocromáticos (**De Paoli et al., 1999; Scrosati, 1993**), componentes para baterias e capacitores (**Sanches et al., 1997; Kakuda et al., 1995**), biossensores (**Lange et al., 2008; Kumar e Sharma, 1998**).

Existem vários polímeros condutores, os mais importantes são o poliacetileno, polianilina, politiofeno, polipirrol e outros derivados destes polímeros (**Kumar e Sharma, 1998; MacDiarmid, 2001; 2002; Wallace et al., 2003; Guimard et al., 2007; Peng et al., 2009**). O polímero condutor polipirrol é objeto de várias pesquisas por apresentar fácil polimerização. A reação de formação do polipirrol foi realizada no início do século XX pela oxidação com H₂O₂ formando uma substância amorfa e insolúvel em solventes orgânicos, o polipirrol negro, esse no estado desdopado. Quando dopado, possui uma condutividade de cerca de 10² S cm⁻¹ e é estável quimicamente ao ar. Atualmente, os trabalhos envolvendo o polipirrol buscam melhores propriedades mecânicas e eletroquímicas através de novas condições de síntese (**Ribeiro, 1999; Song et al., 2004**).

Muitos fatores influenciam as propriedades físicas do polipirrol, incluindo o método de polimerização, a concentração do monômero, o eletrólito, a natureza do solvente, a velocidade e o tempo de deposição durante a polimerização (**Liu e Chung, 2003**). Diferentes grupos substituintes com funcionalidade específica podem ser ligados covalentemente ao anel pirrólico. A natureza do substituinte pode afetar significativamente as características do polímero resultante, produzindo melhores propriedades eletroquímicas e morfológicas (**Costello et al., 2003**).

Neste trabalho foram investigadas por AFM o efeito na superfície dos filmes obtidos em função do método de preparação dos derivados de pirrol, tiofeno e dos filmes baseados em dansila por via química e eletroquímica.

A caracterização dos derivados de pirrol se fez necessária devido ao uso de diferentes eletrólitos durante o processo de deposição dos filmes. O interesse em usar o derivado de pirrol neste trabalho, (R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato (DNBP), mostrado na Figura 23, foi visando avaliar sua potencial aplicação na construção de dispositivos armazenadores de carga considerando suas diferentes características morfológicas obtidas durante a eletrodeposição e reveladas por AFM.

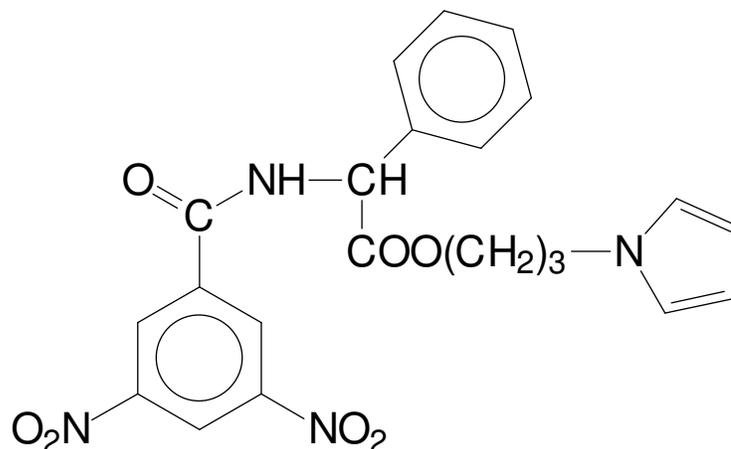


Figura 23: Estrutura molecular do (R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-*N*-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato (DNBP).

Buscou-se ainda, preparar um derivado de polipirrol anfifílico, poli(12-pirrol-1'-il ácido dodecanóico), PPDA, visando a obtenção da estrutura de um filme fino com ordem estrutural superior. A caracterização da superfície topográfica dos filmes foi realizada por meio da AFM com obtenção dos seus respectivos parâmetros de rugosidade e área superficial relativa.

Outro ponto de estudo neste trabalho foi a caracterização dos filmes fluorescentes baseados em dansila (Figura 24A) para verificar o efeito dos diferentes métodos de deposição química e eletroquímica na estrutura do polímero. Isso foi realizado com a seleção da quitosana (Figura 24B) - um substrato de bipolímero produzido pela desacetilação da quitina que é um polímero natural extraído de exoesqueleto de crustáceos, insetos, etc. - e derivados de dansila como o elemento fluoróforo para configurar e preparar novos tipos de filmes fluorescentes. A possibilidade de aplicação destes filmes em dispositivos eletroluminescentes orgânicos (Kalinowski, 2008), se deve as suas propriedades fotofísicas relacionadas a transferência de carga intra-molecular .

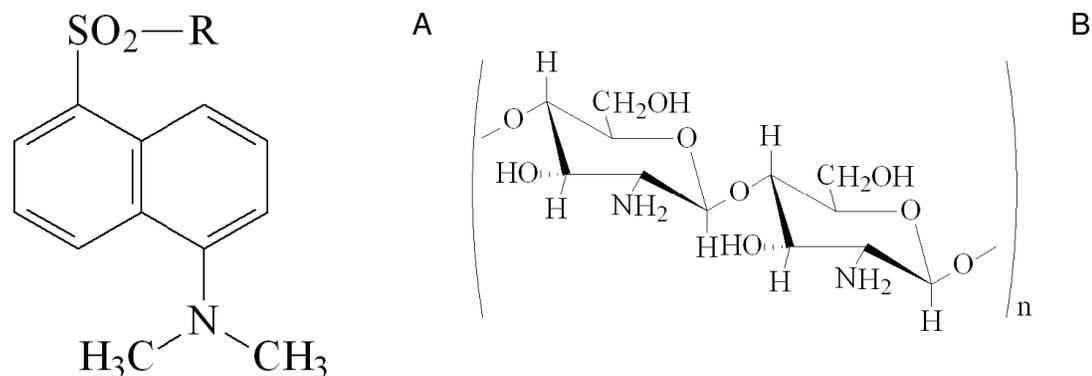


Figura 24: (A) Estrutura molecular do fluoróforo de dansila: R=Cl (cloreto de dansila) ou R=NHCH₂COOH (dansilglicina). (B) Estrutura molecular da quitosana.

Os polímeros condutores produzidos a partir de derivados de tiofeno foram investigados por AFM devido as mudanças que ocorrem na estrutura diante de diferentes métodos de deposição. Esses polímeros derivados de tiofeno são ambientalmente e termicamente estáveis (Groenendall *et al.*, 2003; McCullough, 1998), eles também mostram alta condutividade e propriedades crômicas e fluorescentes. Conseqüentemente, tais filmes tem aplicação potencial de dispositivos eletrocromáticos (Ribeiro *et al.*, 2004), baterias (Hashmi e Upadhyaya, 2002) e células solares (Gazotti *et al.*, 1999). No presente trabalho relata-se a eletrodeposição dos filmes de poli(DNBT) por oxidação anódica direta do monômero DNBT (Figura 25) em CH₃CN contendo 20% de BFEE também foram descritos detalhadamente os estudos de caracterização morfológica dos filmes de poli(DNBT) produzidos.

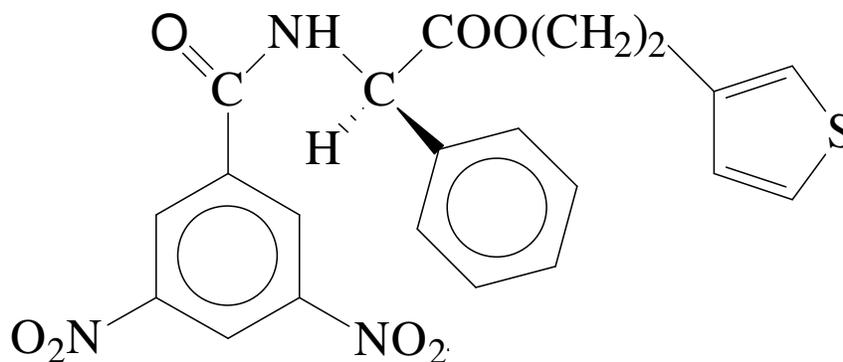


Figura 25: Estrutura molecular do (R)-(-)-2-(3'-thienil)etil-(3',5''-dinitrobenzoil)-α-fenilglicinato (DNBT).

Os polímeros condutores estudados foram obtidos por diversos métodos empregando via química e principalmente por via eletroquímica. Na síntese eletroquímica foram empregadas as técnicas potenciodinâmica (PDN), potenciostática (PST) e galvanostática (GST).

A PDN é uma técnica de varredura reversa de potencial, onde o potencial aplicado varia de um potencial inicial até atingir o potencial final desejado, depois o potencial retorna ao potencial inicial, com uma velocidade de varredura constante. O método de deposição PDN é realizado aplicando-se varreduras sucessivas de potencial à velocidade controlada.

A técnica PST consiste na aplicação de um salto de potencial a partir de um potencial inicial para um potencial final constante que gera uma perturbação no sistema obtendo uma resposta da corrente em função do tempo.

A técnica GST consiste em aplicar uma densidade de corrente constante e medir o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência. O método GST baseia-se na aplicação de uma densidade de corrente constante no sistema eletroquímico obtendo uma resposta do potencial em função do tempo.

As diversas rotas de produção dos polímeros condutores requerem perfeita caracterização para uma adequada aplicação. Desde o trabalho pioneiro de Binnig (1986), a microscopia de força atômica tem sido amplamente avaliada e extensivamente usada na pesquisa dos polímeros condutores. A AFM é uma ferramenta que permite estabelecer a morfologia e a espessura dos polímeros depositados eletroquimicamente ou por espalhamento direto sobre vários tipos de eletrodos, por exemplo, de ouro e de vidro coberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO), além dos parâmetros de R_a , R_{ms} e área superficial relativa que são adquiridos.

A literatura registra mais de 1.055 artigos (revisão em Agosto de 2009) citando o uso do AFM na caracterização de polímeros condutores. O uso é o mais amplo possível, como por exemplo, medida da espessura e análise de rugosidade de filmes finos de polianilina obtidos a partir da combinação do monômero anilina com agentes oxidantes (**Avlyanov et al., 1995**), caracterização morfológica da eletrodeposição de politiofeno na superfície de grafite pirolítico altamente orientado

(HPOG) em diversas soluções de carbonato de propileno (**Semenikhin *et al.*, 2000**), caracterização morfológica e da estrutura eletroquímica depositada para o entendimento do mecanismo de crescimento de polipirrol (**Li *et al.*, 2000**), caracterização de filmes de polipirrol depositados sobre a superfície de eletrodos de ouro (**Li *et al.*, 1995**) e caracterização de filmes eletrodepositados de polipirrol derivados de dinitrobenzoil (**Ribeiro, 2005**).

4.2 Metodologia

Os experimentos eletroquímicos para obtenção dos filmes poliméricos foram realizados pelo grupo de eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, utilizando potenciostato/galvanostato Autolab, modelos PGSTAT20 e PGSTAT30. De modo a prevenir a migração de água para dentro do sistema experimental foi construído pelo próprio grupo e utilizado em todos os experimentos um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{Ag}^+(\text{CH}_3\text{CN})$ (+0,298 V versus eletrodo normal de hidrogênio da Analion), isolado da solução de trabalho por um lugin de Vycor[®]. Um fio de platina (4,0 cm de comprimento e 0,25 mm de diâmetro) foi utilizado como eletrodo auxiliar. Como eletrodo de trabalho foi utilizado uma placa de vidro com uma camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO) 1,0 cm², $R_s \leq 10 \Omega \text{ cm}$, da Delta Technologies).

A Figura 26 ilustra o sistema de deposição dos filmes dos polímeros.

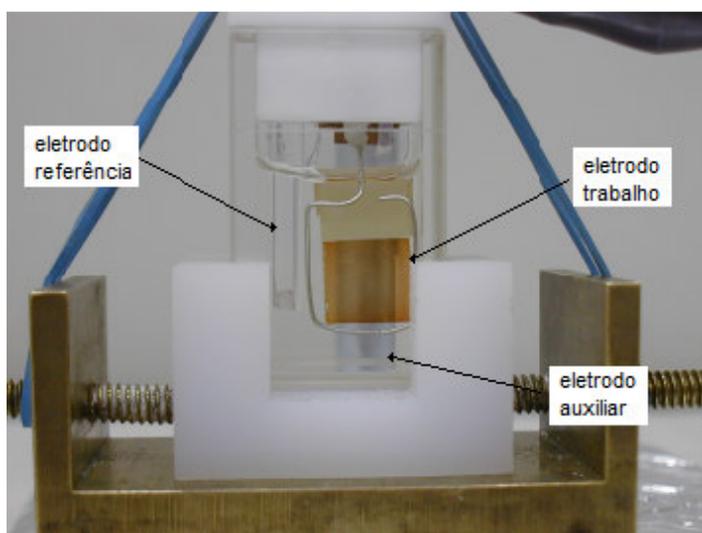


Figura 26: Cella e eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos.

4.2.1 Derivado de Tiofeno

O monômero do (R)-DNBT foi empregado numa concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ num eletrólito de suporte de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ (Merck) em CH_3CN previamente destilada ($\text{H}_2\text{O} < 0,002\%$; Omnisolv) ou numa mistura de eletrólito contendo $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}:\text{BFEE}$ (8:2, v/v). Os filmes foram depositados usando os métodos potenciodinâmicos [PDN; $0,0 \leq E \leq 1,4 \text{ V}$ versus Ag/Ag^+ (CH_3CN), $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$], potencioestático (PST; $E_{\text{apl}} = 1,4 \text{ V}$) e galvanostático (GST; $j = 0,7, 0,5$ e $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$). Camadas de diferentes espessuras foram obtidas variando o número de ciclos voltamétricos realizados por PDN, ou alterando o potencial/tempo, PST, ou ainda variando os parâmetros corrente x tempo, GST, de modo a produzir cargas de deposição (Q_{dep}) entre 30 e 60 mC cm^{-2} . Os filmes depositados foram lavados várias vezes com CH_3CN de modo a remover o monômero (R)-DNBT que não reagiu e o excesso de eletrólito.

4.2.2 Derivado de Poli(DNBP)

Os filmes de Poli(DNBP) foram obtidos a partir da deposição GST de seu monômero, DNBP sobre eletrodos de ITO a uma densidade de corrente, j , de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para produzir Q_{dep} de 30 mC cm^{-2} . Nestes experimentos, foram utilizadas soluções contendo o monômero na concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tanto $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de lítio (LiClO_4 , Vetec) ou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tetrafluorborato de tetrabutilamônio $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$, Merck) em CH_3CN seca sobre P_2O_5 . Após deposição, os filmes poliméricos foram lavados com CH_3CN para remover o monômero que não reagiu e o resíduo de eletrólito.

4.2.3 Filmes Fluorescentes de Dansila

Estes filmes foram preparados por dois diferentes métodos: (i) imobilização química do cloreto de dansila na matriz de quitosana coberta na superfície de ITO ou (ii) eletrodeposição dos filmes de dansilglicina na superfície do ITO.

4.2.3.1 Deposição Química

Para a preparação química dos filmes de quitosana-cloreto de dansila foi utilizada uma alíquota ($100 \mu\text{L}$) de solução de quitosana 1% (m/v) dissolvendo $0,05 \text{ g}$ de quitosana (grau de desacetilação de 70%, Acros) em $5,0 \text{ mL}$ de ácido acético

0,25 mol L⁻¹ e distribuída homogeneamente sobre a superfície do eletrodo de ITO. As placas cobertas foram transferidas cuidadosamente para um reservatório coberto, deixada em repouso por 48 horas a temperatura ambiente e então imersa em solução de cloreto de dansila (Acros) 0,012 g em 15,0 mL de acetonitrila seca por 48 horas a temperatura ambiente. Após reação, o eletrodo foi lavado várias vezes com CH₃CN e seco a temperatura ambiente por 24 horas.

4.2.3.2 Deposição Eletroquímica

Para os filmes de dansilglicina, a eletrodeposição aconteceu a partir de uma solução contendo 0,002 mol L⁻¹ de dansilglicina e 0,1 mol L⁻¹ de LiClO₄, como eletrólito de suporte em acetonitrila destilada anteriormente. O método PDN foi empregado com o potencial variando de 0,0 V até -1,8 V versus Ag/Ag⁺ a v de 0,020 V s⁻¹, e o número de ciclos voltamétricos foi realizado entre 2 e 5, de modo a otimizar as condições de deposição. Os filmes depositados foram lavados várias vezes com CH₃CN para remover a dansilglicina que não reagiu e o excesso de eletrólito de suporte.

4.2.4 Filmes de PPDA

O monômero de PDA foi empregado na concentração de $7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em um eletrólito de suporte consistindo de 0,10 mol L⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN. Os filmes de PPDA foram depositados em eletrodos de ITO usando os métodos PDN ($0,0 \leq E \leq 0,9$ V, $v = 0,02$ V s⁻¹), PST ($E_{\text{apl}} = 0,90$ V, $20 \leq t \leq 90$ s) e GST ($j = 1,0$ mA cm⁻², $20 \leq t \leq 120$ s). As condições experimentais variaram de modo a obter diferentes Q_{dep} na faixa de 20,0 a 120,0 mC cm⁻², produzindo filmes de diferentes espessuras.

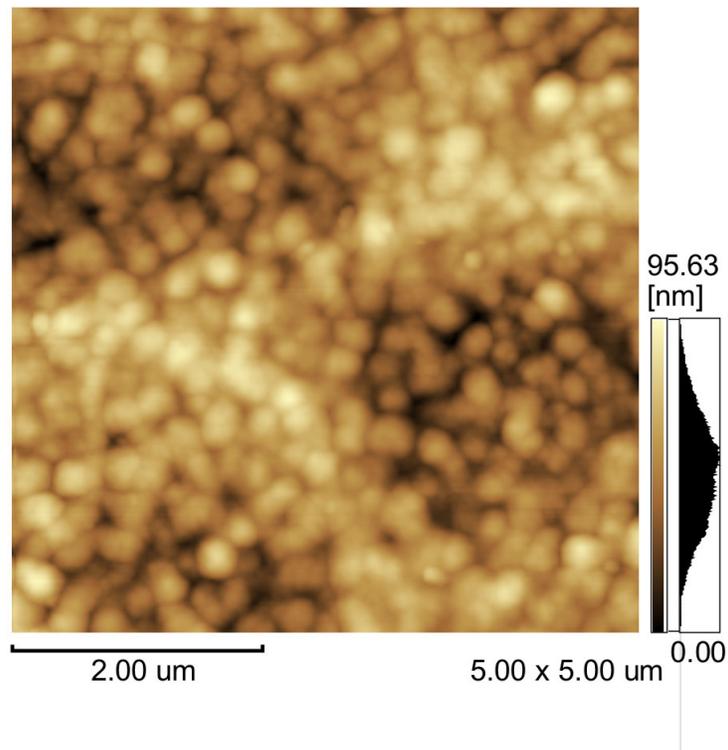
As características morfológicas dos filmes obtidos foram determinadas por AFM no modo contato utilizando pontas da Olympus de Si₃N₄. A aquisição das imagens foi padronizada para superfícies quadriláteras de 5 μm ou 10 μm de lado para extração dos parâmetros de rugosidade, tamanho do grão, histograma e gaussiana de distribuição de grãos e área superficial dos filmes.

4.3 Resultados e Discussões

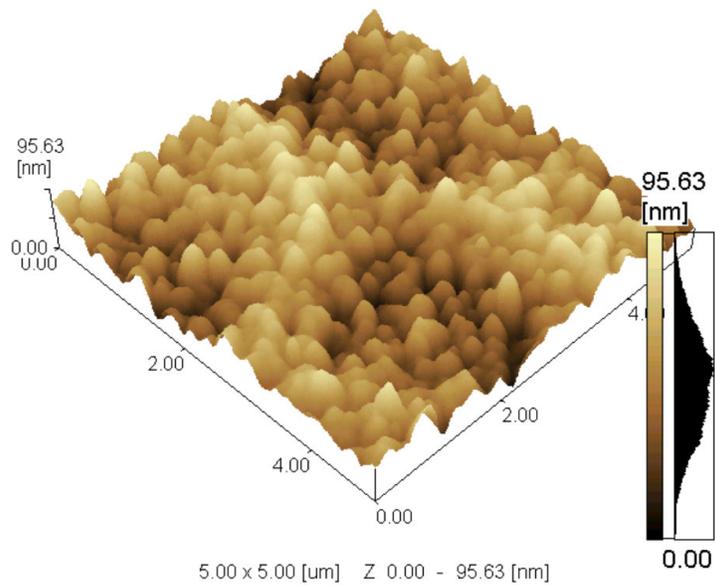
Neste item, iremos relatar os resultados obtidos referentes aos trabalhos experimentais dos diferentes derivados de polímeros produzidos. As discussões serão realizadas com a observação dos métodos de deposição juntamente com os parâmetros de rugosidade dos filmes, obtenção do perfil ao longo dos filmes e da superfície topográfica. As imagens obtidas dos filmes poliméricos em duas e três dimensões nos auxiliam na discussão do processo de crescimento de cada filme depositado.

4.3.1 Derivado de Tiofeno

As superfícies dos filmes de poli(DNBT) depositados foram mapeadas e seus parâmetros morfológicos determinados usando a técnica de AFM. As medidas foram realizadas *ex situ* usando filmes desdopados que foram lavados com CH₃CN após a eletrodeposição e secagem. As imagens da caracterização em AFM em duas e três dimensões dos filmes obtidos pelas deposições PDN, PST e GST são mostrados nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente, juntamente com a correspondente análise da gaussiana.

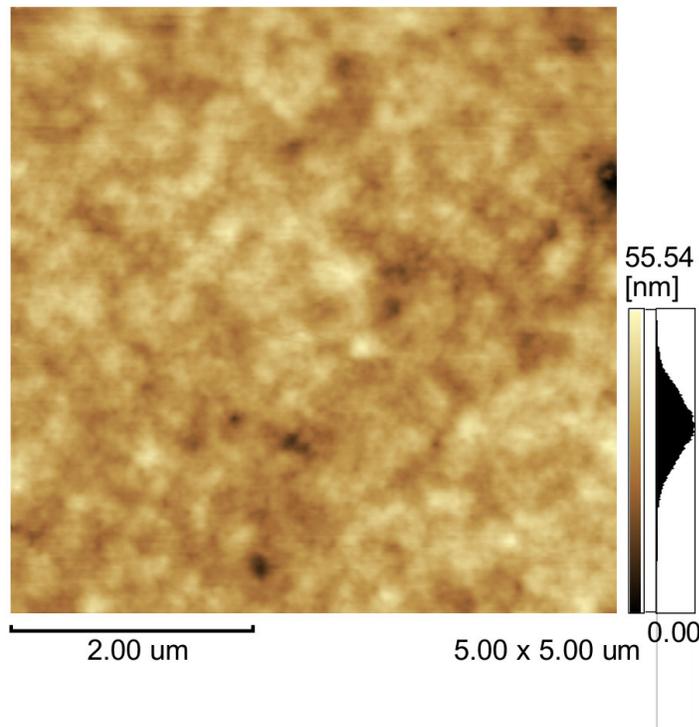


A

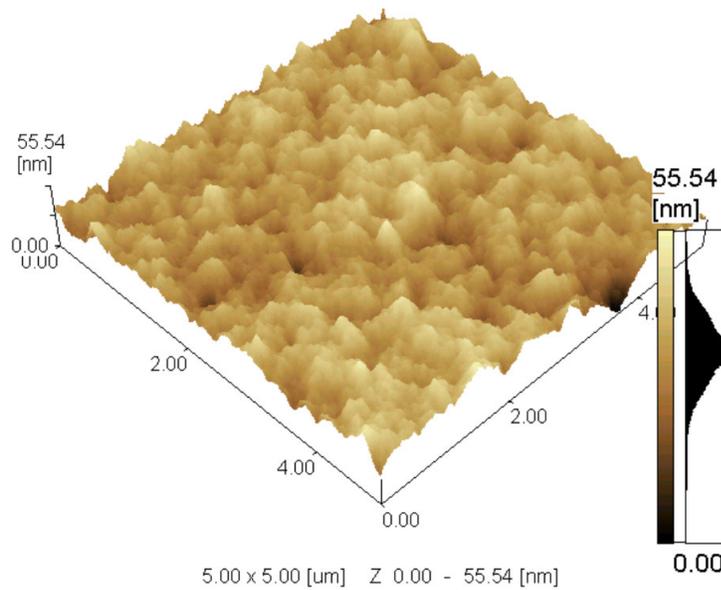


B

Figura 27: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método PDN com $Q_{\text{dep}} = 53,5 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.

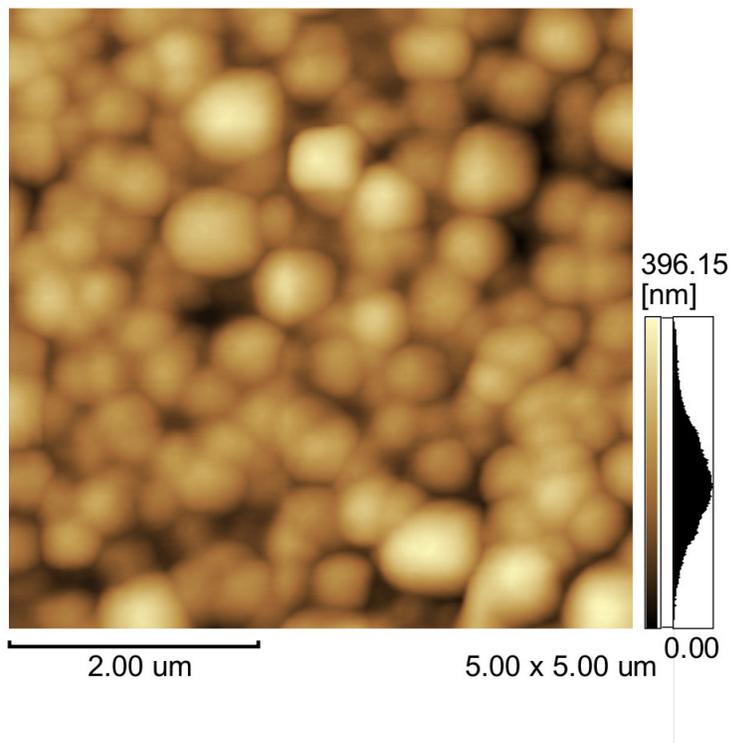


A

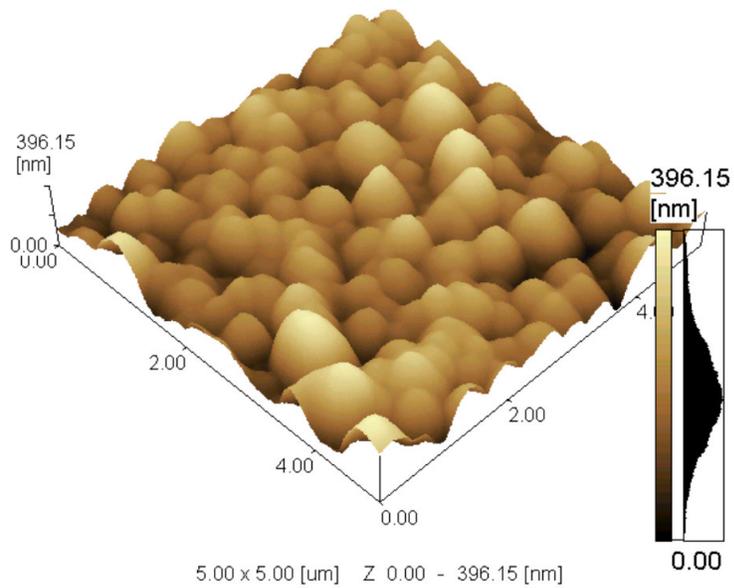


B

Figura 28: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método PST com $Q_{\text{dep}} = 43,5 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.



A



B

Figura 29: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões dos filmes de poli(DNBT) obtidos usando o método GST com $Q_{\text{dep}} = 45,0 \text{ mC cm}^{-2}$. Do lado direito das imagens temos inserido a correspondente análise da gaussiana da altura dos grãos do filme.

As Figuras 30, 31 e 32 mostram o perfil das estruturas dos polímeros depositados revelando a altura média obtida para os filmes eletrodepositados. Para o método PDN observou-se um perfil em torno de seis vezes menor que para o método GST, ao passo que o método PST mostrou um perfil de altura em torno da metade que a encontrada para o método PDN e 12 vezes menor que o método GST.

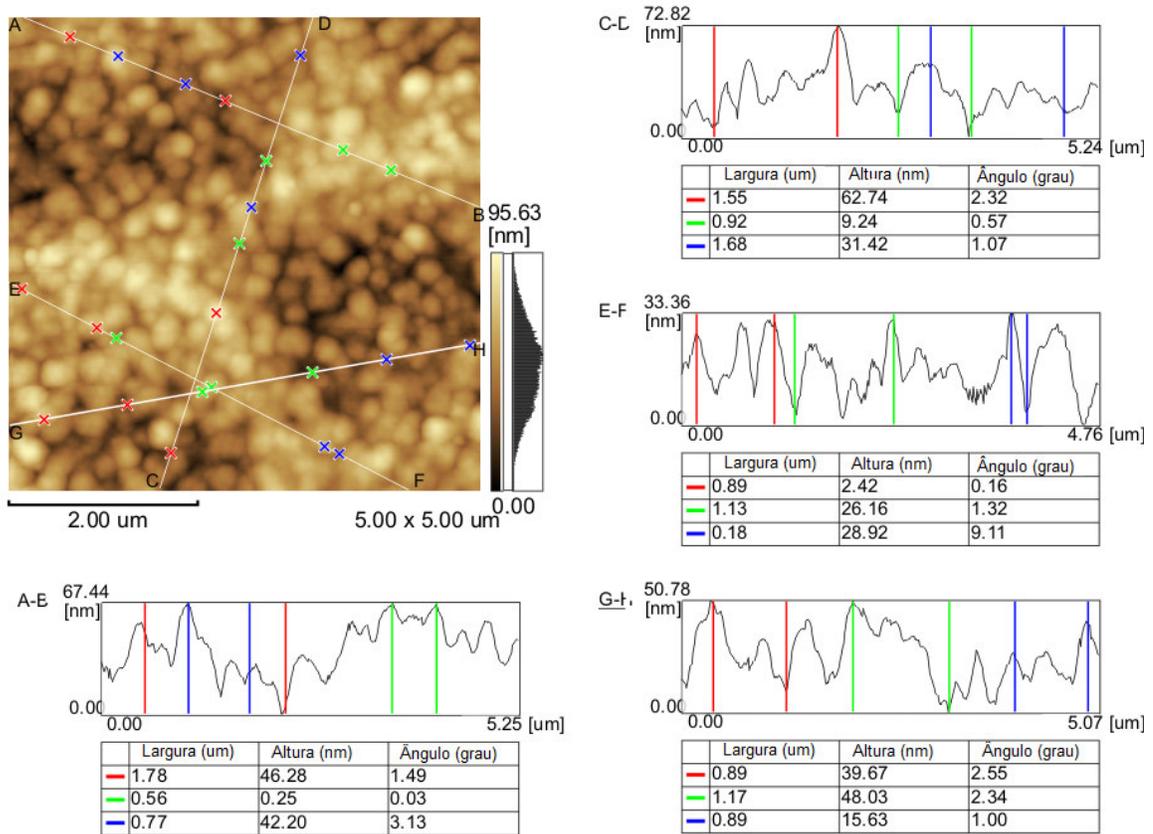
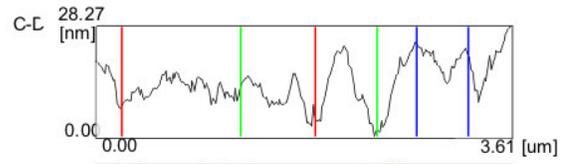
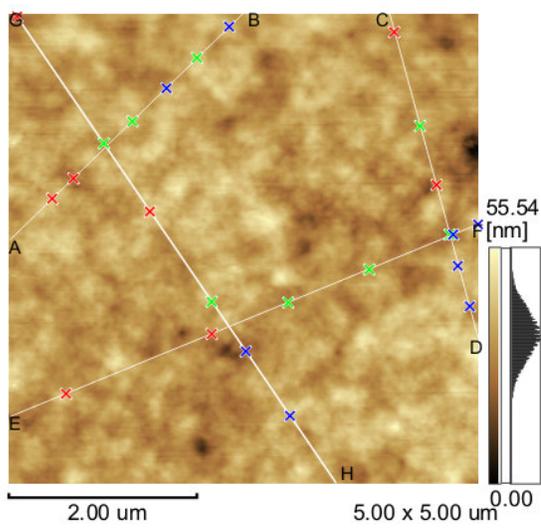
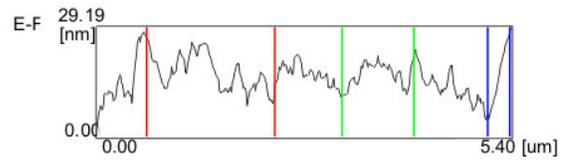


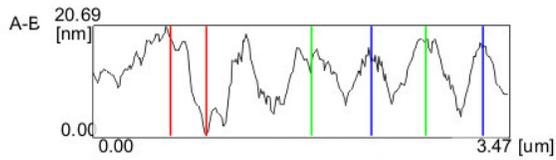
Figura 30: Perfil da estrutura depositada pelo método PDN.



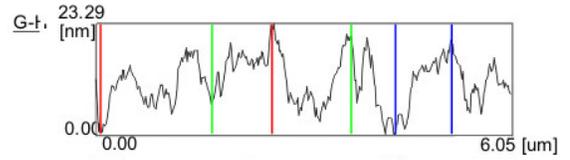
	Largura (um)	Altura (nm)	Ângulo (grau)
—	1.69	2.12	0.07
—	1.19	10.52	0.51
—	0.45	3.26	0.41



	Largura (um)	Altura (nm)	Ângulo (grau)
—	1.67	16.55	0.57
—	0.94	10.66	0.65
—	0.29	22.03	4.37



	Largura (um)	Altura (nm)	Ângulo (grau)
—	0.30	18.66	3.55
—	0.96	4.96	0.30
—	0.93	2.94	0.18



	Largura (um)	Altura (nm)	Ângulo (grau)
—	2.51	21.59	0.49
—	2.04	13.48	0.38
—	0.82	19.49	1.36

Figura 31: Perfil da estrutura depositada pelo método PST.

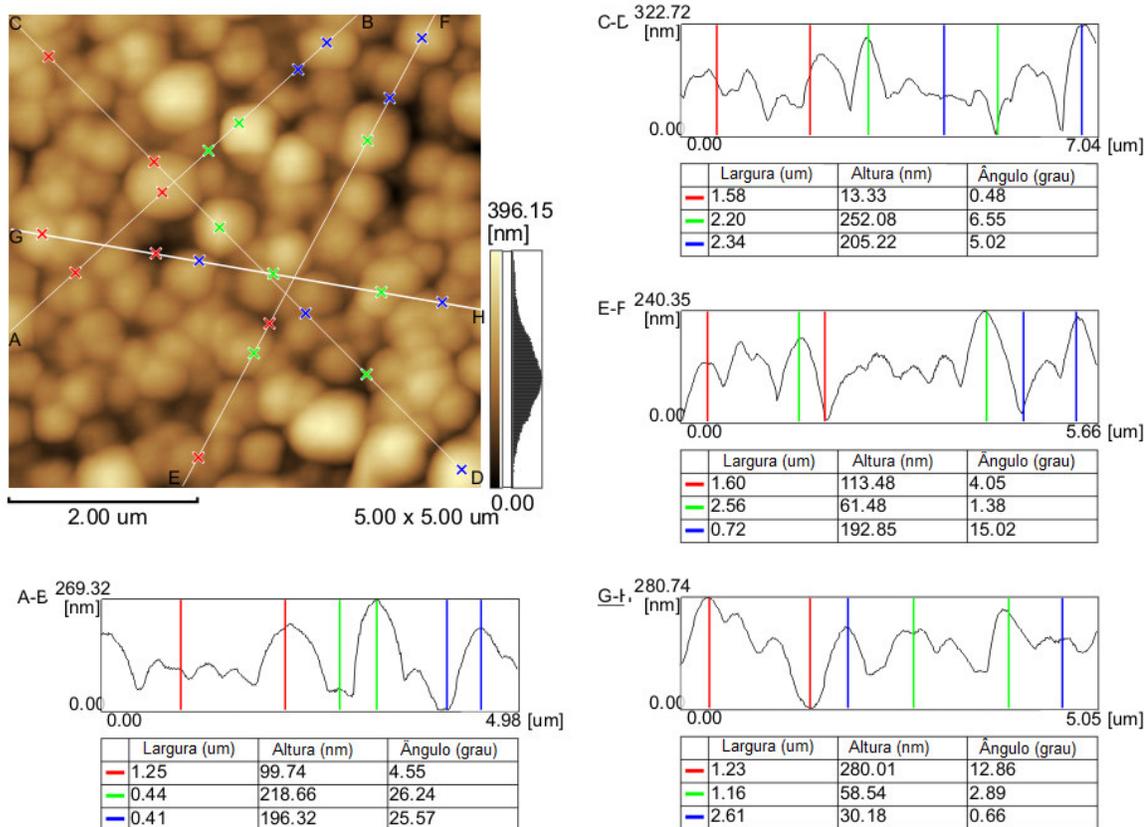


Figura 32: Perfil da estrutura depositada pelos método GST.

Os valores da rugosidade média quadrática (Rms) e da área superficial relativa são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores da rugosidade Rms e da área superficial relativa dos filmes de poli(DNBT) depositados por vários métodos eletroquímicos.

Método deposição	Condições Experimentais	Q_{dep} (mC cm ⁻²)	Rms (nm)	Área superf. relativa
PDN	$0 < E < 1,4 \text{ V}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$	53,5	13,73	1,020
PST	$E_{apl} = 1,4 \text{ V}$	43,5	5,85	1,006
GST	$j = 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$	45,0	62,92	1,151

A Figura 33 mostra a distribuição de grãos formados após o processo de eletrodeposição para os métodos PDN e GST, respectivamente. A geometria básica dos filmes de poli(DNBT) depositados usando os métodos PDN ou GST foi similar já

que ambas foram compostas de grãos de forma globular (Figuras 27 e 29). No entanto, filmes formados pela deposição GST apresentaram grãos que foram melhor definidos e largos (raio médio entre 0,4 μm a 0,8 μm) que os filmes produzidos por PDN (raio médio entre 0,2 μm a 0,5 μm).

Claramente, o potencial de ciclagem inerente no método PDN aumenta o processo de multi-nucleação que resulta numa superfície com grãos pequenos, mas bem dispersos. Para o método PST não foi possível uma distribuição de grãos. Os filmes depositados usando o método PST são muito mais compactos quando comparados com outros e exibem superfícies da forma de “esponja” mostrando ausência da formação de grãos. É provável que esta morfologia resulte da sobreoxidação de polímero ocasionado pela manutenção de um potencial alto (1,4 V) durante todo o tempo de deposição. Estes dois tipos de morfologia são intrinsecamente ligados as características eletroquímicas de cada polímero depositado.

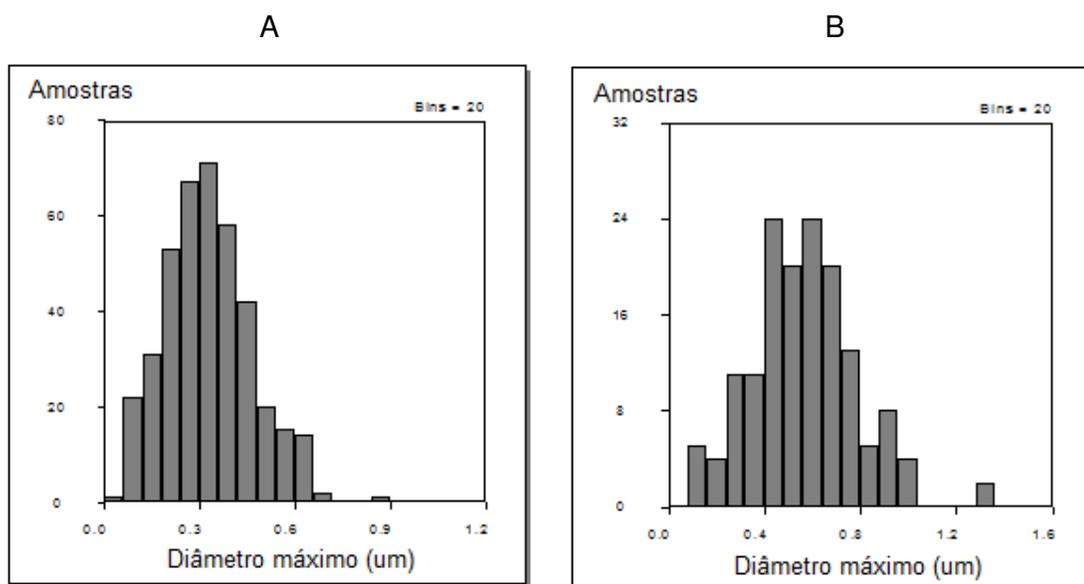


Figura 33: Comparação dos histogramas mostrando a distribuição dos raios médios dos grãos dos filmes de poli(TDNB) obtidos pelo método de deposição (A) PDN com $Q_{\text{dep}}= 53,5 \text{ mC cm}^{-2}$ e (B) GST com $Q_{\text{dep}}= 45,0 \text{ mC cm}^{-2}$.

4.3.2 Derivado de Pirrol

Os efeitos na morfologia dos filmes depositados de poli-DNBP na presença dos eletrólitos de suporte LiClO_4 e $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ podem ser observados por comparação das imagens da superfície retratadas nas Figuras 34 e 35 em duas e três dimensões, respectivamente. A geometria genérica dos dois filmes foi muito similar, com cada um sendo composto de grãos globulares, mas a área do grão, a rugosidade média quadrada e a área superficial relativa mudaram acentuadamente em função do eletrólito utilizado. A Figura 36 mostra o histograma e o espalhamento da distribuição do raio médio dos grãos dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$. São modos diferentes de apresentar a distribuição dos grãos do polímero. Ambas revelam que quando LiClO_4 é empregado a distribuição de grãos ocorre na faixa de $0,10 \mu\text{m}$ a $0,18 \mu\text{m}$ de raio, enquanto que para o eletrólito $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ocorre uma distribuição na faixa de $0,18 \mu\text{m}$ a $0,26 \mu\text{m}$.

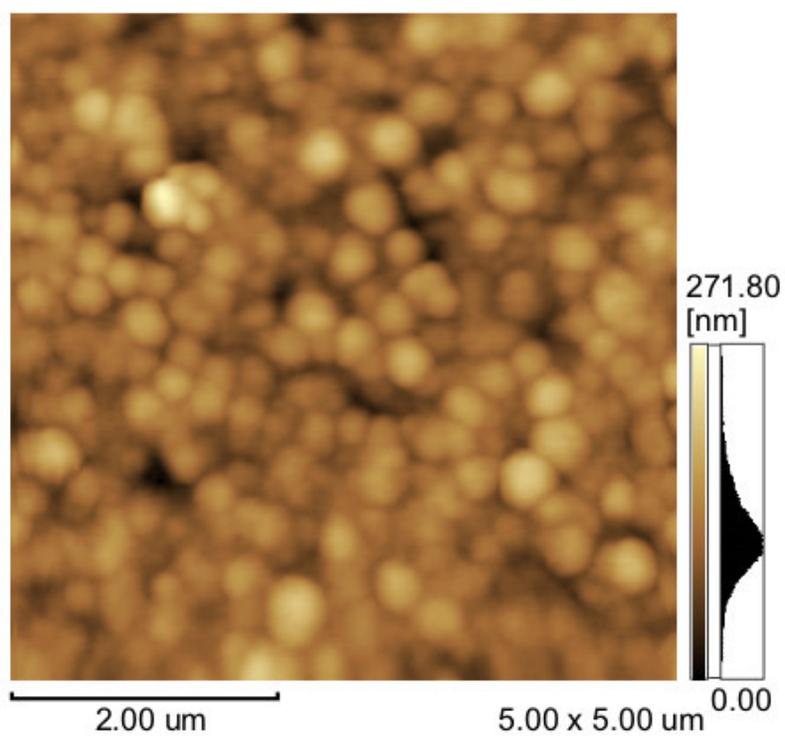
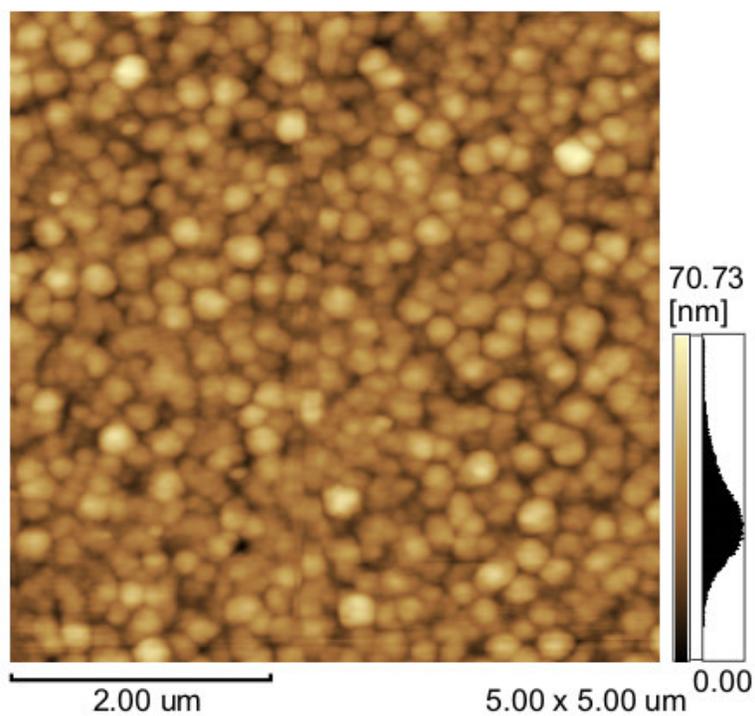
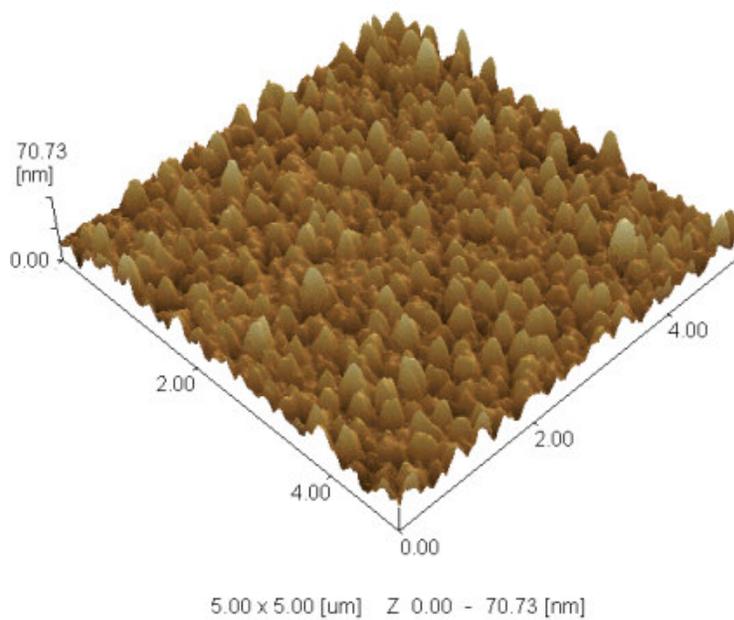


Figura 34: Imagens em duas dimensões dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.

A



B

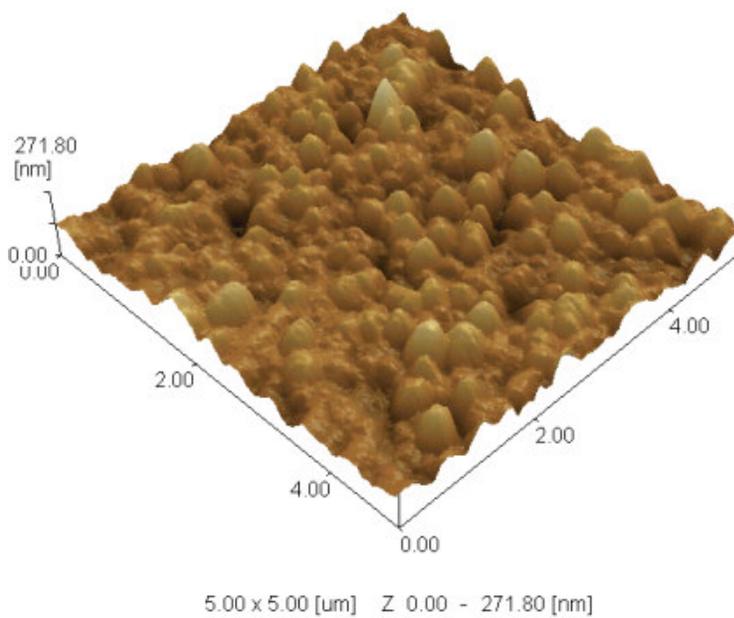


Figura 35: Imagens em três dimensões dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.

Nos gráficos dos histogramas e espalhamento dos tamanhos dos grãos mostrados na Figura 36, na presença de LiClO_4 , o raio médio dos grãos foi de cerca de $0,04 \mu\text{m}$ a $0,12 \mu\text{m}$, enquanto que com $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ o raio médio foi na faixa de $0,12 \mu\text{m}$ a $0,22 \mu\text{m}$, respectivamente.

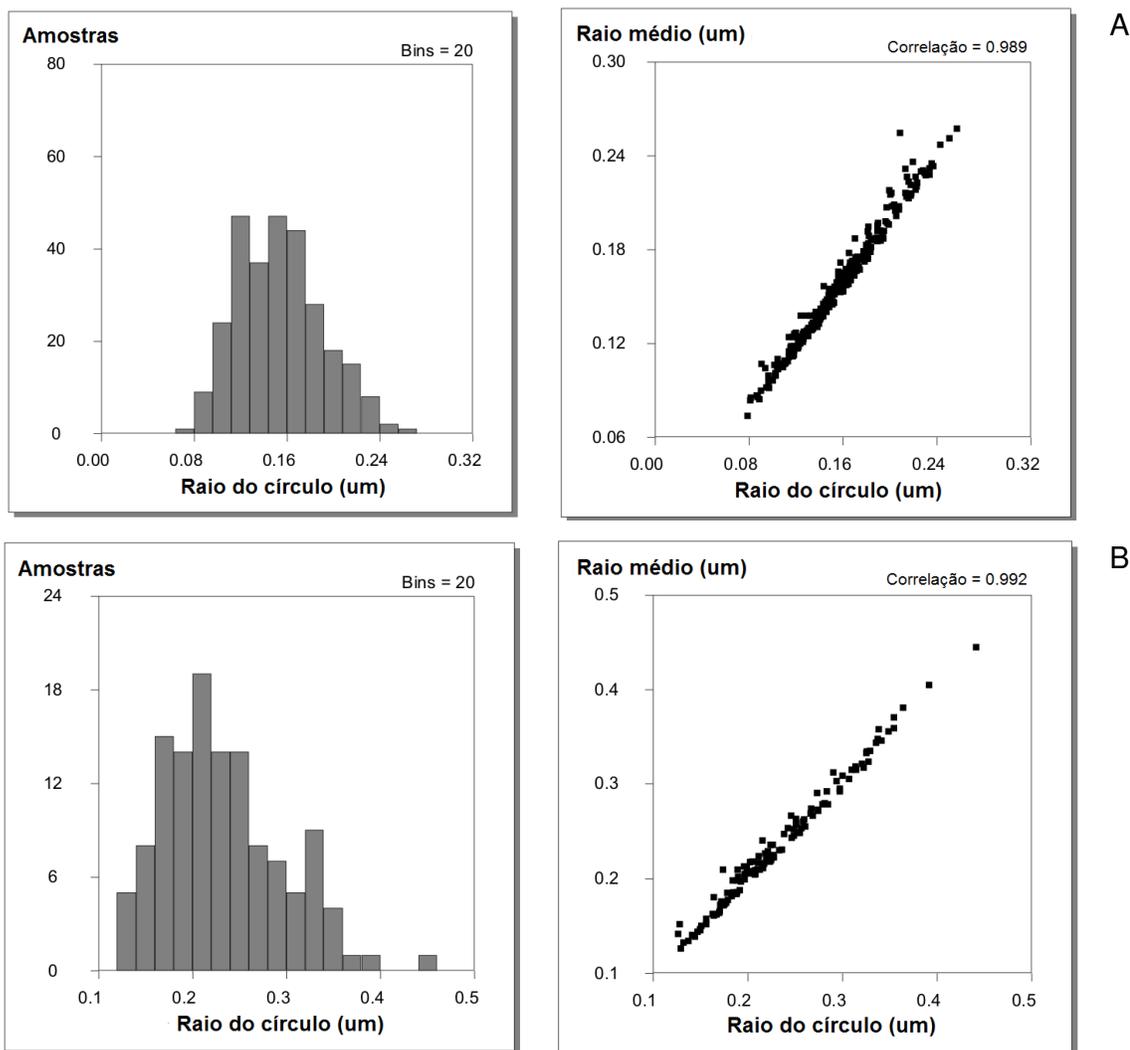


Figura 36: Imagens dos histograma e do espalhamento da distribuição do raio médio dos grãos dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.

A altura das estruturas foi também muito maior nos filmes produzidos na presença do sal de amônio quaternário e alcançou $0,10 \mu\text{m}$ a $0,20 \mu\text{m}$, isto é, valores que foram cerca de 5 vezes maior que o apresentado pelos filmes depositados em LiClO_4 que chegava em média a $0,04 \mu\text{m}$. Estes dados são

mostrados na Figura 37. O processo padrão de aquisição das curvas de perfil para todas as imagens foi aleatório.

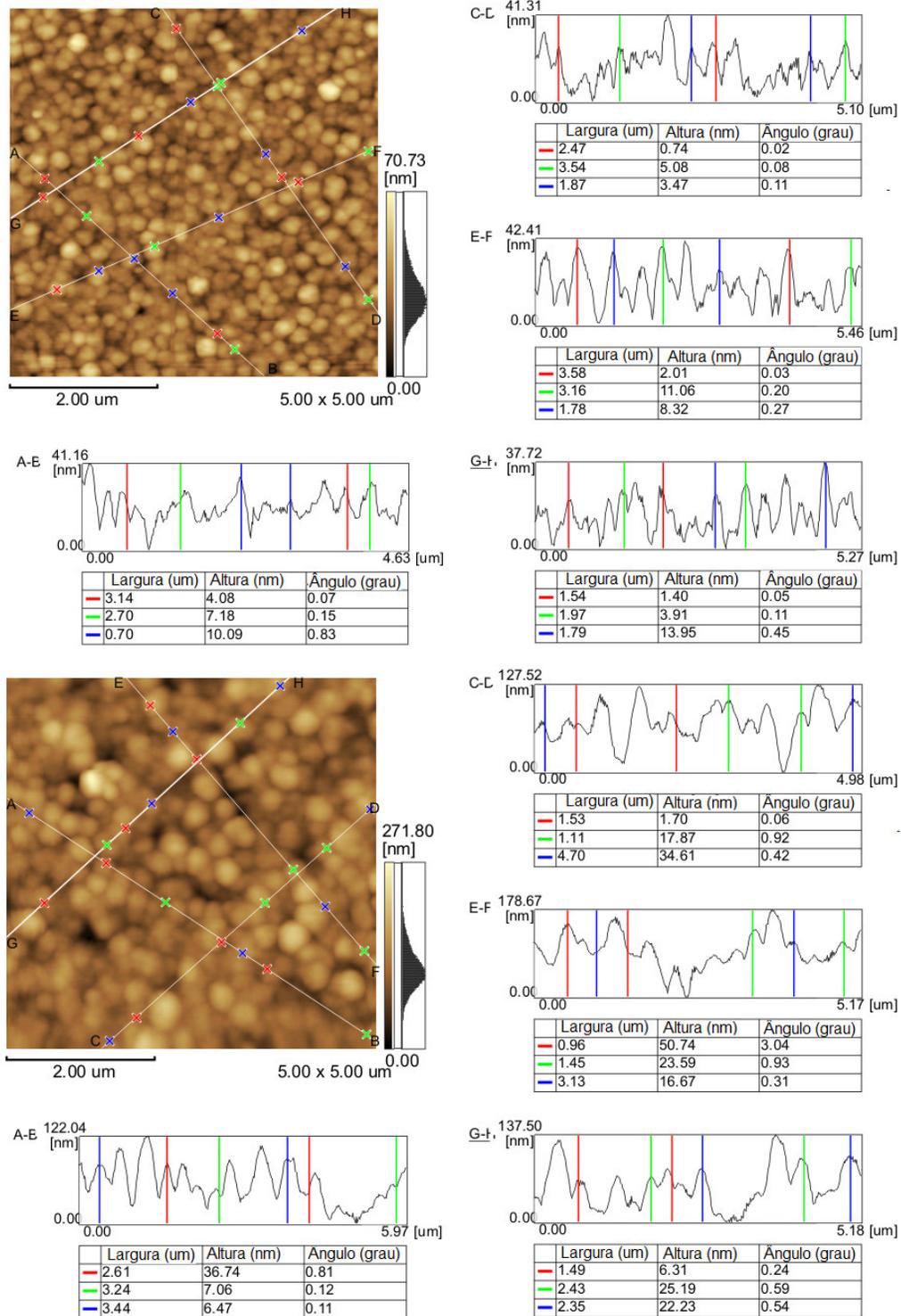


Figura 37: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filmes de poli(DNBP) depositados com $Q_{\text{dep}} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$ em (A) LiClO_4 e (B) $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$.

Geralmente, os filmes produzidos em LiClO₄ apresentam estruturas mais compactas por que os valores da rugosidade média quadrática e da área superficial são menores, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores da Rms e da área superficial relativa para os filmes de poli(DNBP) depositados na presença de diferentes eletrólitos com $Q_{dep} = 30,0 \text{ mC cm}^{-2}$.

Eletrólito	Rms (nm)	Área superficial relativa
LiClO ₄	7,65	1,020
(C ₄ H ₉) ₄ NBF ₄	29,83	1,081

A morfologia dos filmes observados pode ser explicado pela diferença de volume dos dois eletrólitos [(C₄H₉)₄NBF₄ > LiClO₄] incorporados na matriz polimérica durante a eletropolimerização. A etapa de crescimento do filme é controlada por difusão, as zonas de difusão começam sobrepondo e a substituição de material na superfície do eletrodo é dificultada (**Scharifker e Hills, 1983**). Como as espécies aniônicas e catiônicas estão provavelmente presentes próximas na superfície do eletrodo, elas podem ambas ser prendidas dentro da matrix polimérica. É esperado que a menor mobilidade dos íons seria substituída mais lentamente pelas moléculas do monômero e desta forma retardaria a velocidade do polímero crescer. (C₄H₉)₄N⁺ é um cátion muito maior ($r_i = 0,513 \text{ nm}$) mas é pobremente solvatado em acetonitrila, enquanto que Li⁺ ($r_i = 0,068 \text{ nm}$), apesar de altamente solvatado, tem uma mobilidade maior que o íon de tetrabutylamônio (**Salomon e Plichta, 1984; Carlier et al., 1998; Peulon et al., 1996**). Além do mais, a própria molécula de poli-DNBP é maior e apresenta uma organização espacial que permitiria uma maior eficiência do íon em ficar preso dentro do polímero.

4.3.3 Filmes Fluorescentes de Dansila

Os parâmetros morfológicos destes filmes foram determinados e comparados com o objetivo de propor o método de deposição apropriado de acordo com a aplicação proposta para os filmes funcionalizados. As Imagens representativas de AFM em duas e três dimensões de filmes de quitosana e quitosana-cloreto de dansila são mostradas nas Figuras 38 e 39, respectivamente. O filme de quitosana apresenta uma superfície homogênea lisa exibindo baixa dispersão no perfil de

rugosidade, enquanto que o filme de quitosana-cloreto de dansila mostrou uma superfície não-homogênea com alguma rugosidade.

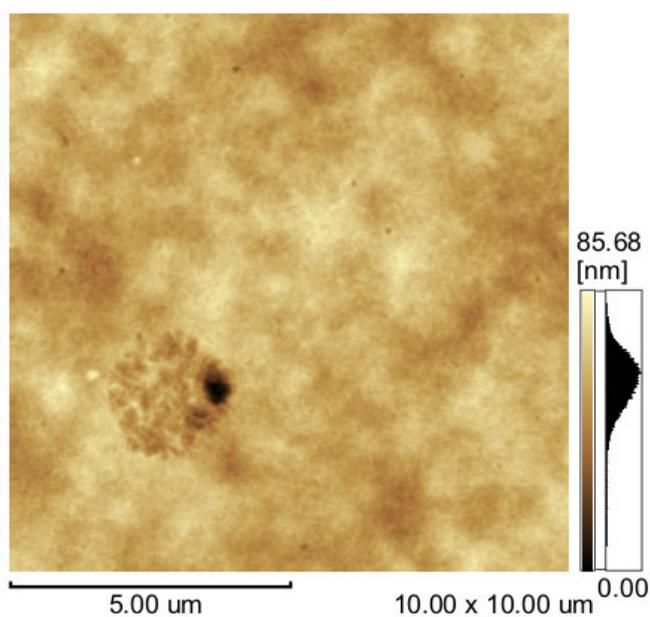
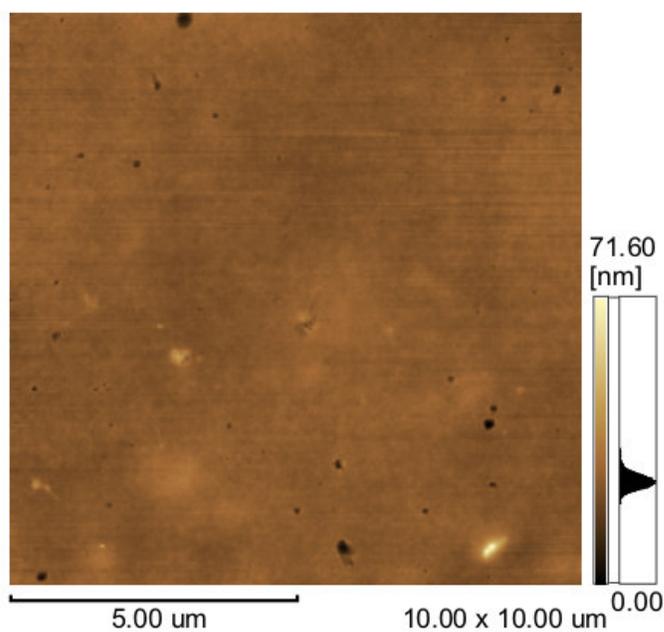
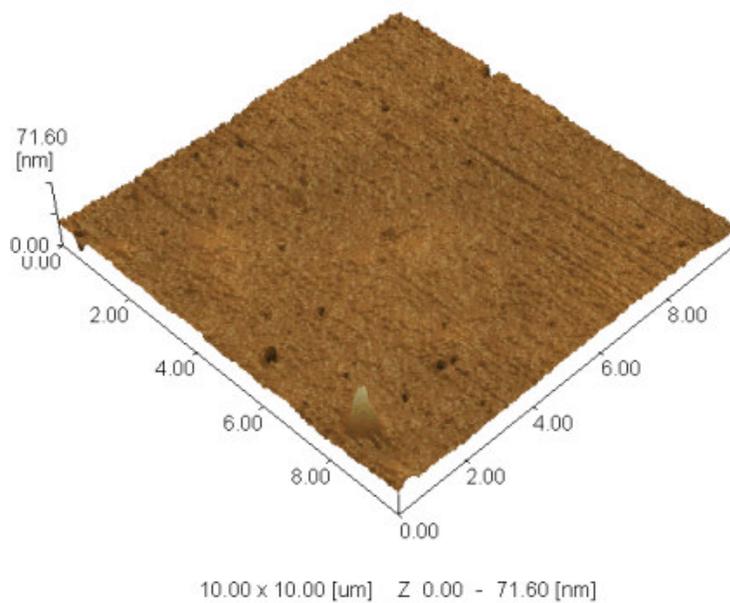


Figura 38: Imagens em duas dimensões dos filmes depositados quimicamente em ITO de (A) quitosana e (B) quitosana-cloreto de dansila. O perfil de rugosidade e a altura máxima (nm) para cada filme é apresentado ao lado das imagens em duas dimensões.

A



B

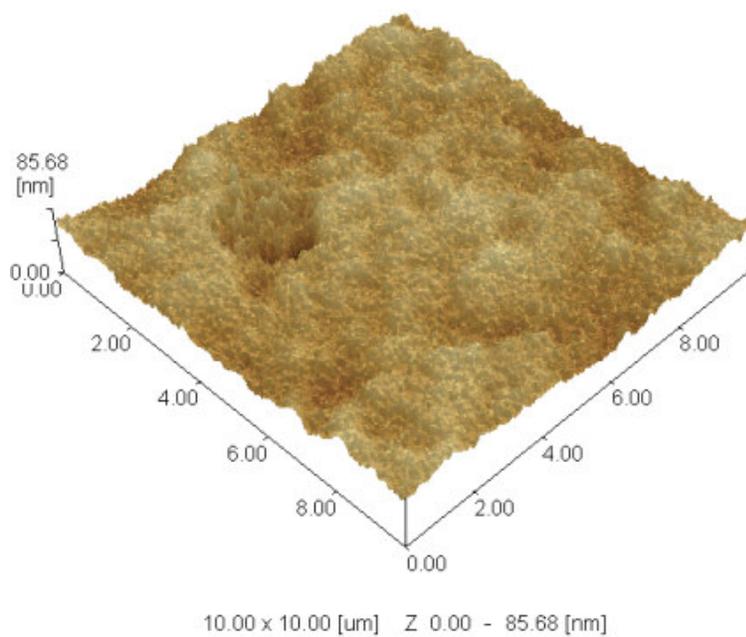


Figura 39: Imagens em três dimensões dos filmes depositados quimicamente em ITO de (A) quitosana e (B) quitosana-cloreto de dansila.

Evidentemente, modificações expressivas na superfície do filme ocorrem durante a reação entre o cloreto de dansila e os grupos amino da quitosana dando filme fluorescente depositado na superfície do ITO.

As Figuras 40 e 41 mostram uma diferença de em torno de quatro (4) vezes na altura entre as estruturas da quitosana e do filme de cloreto de dansila depositado sobre a quitosana.

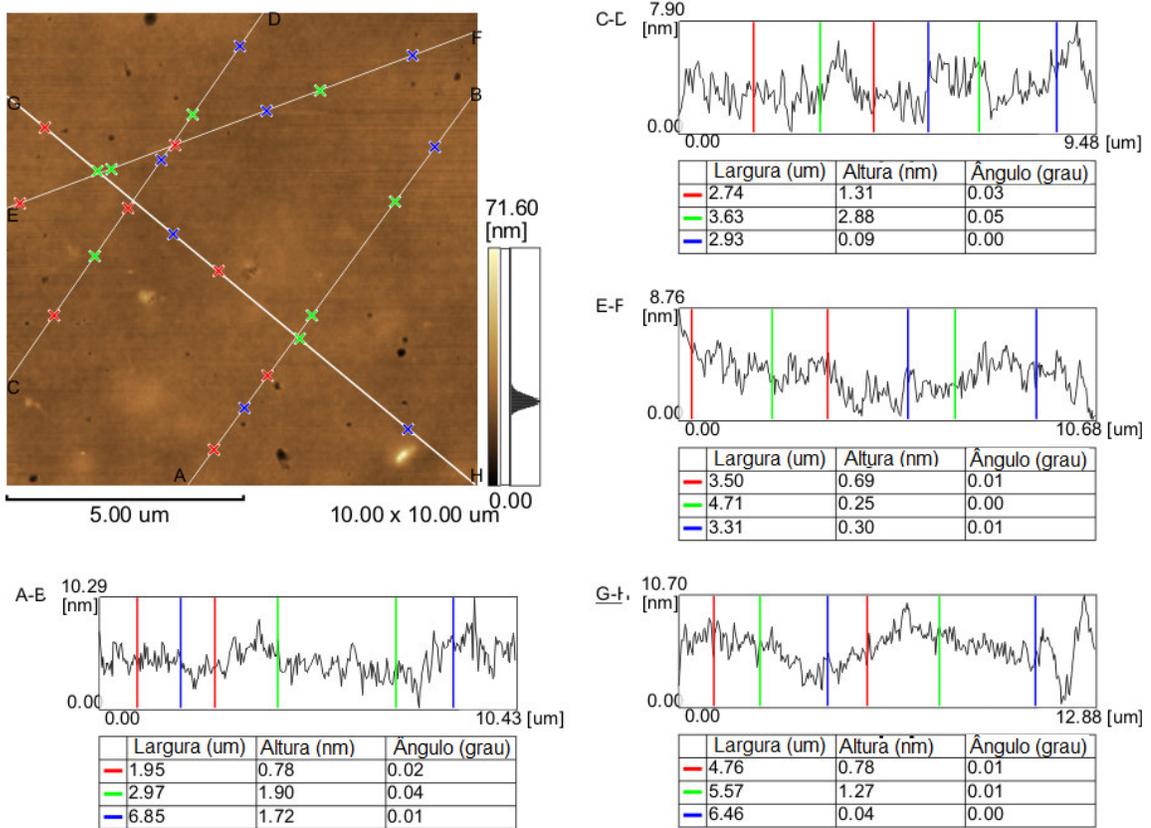


Figura 40: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes depositados quimicamente em eletrodo de ITO de quitosana.

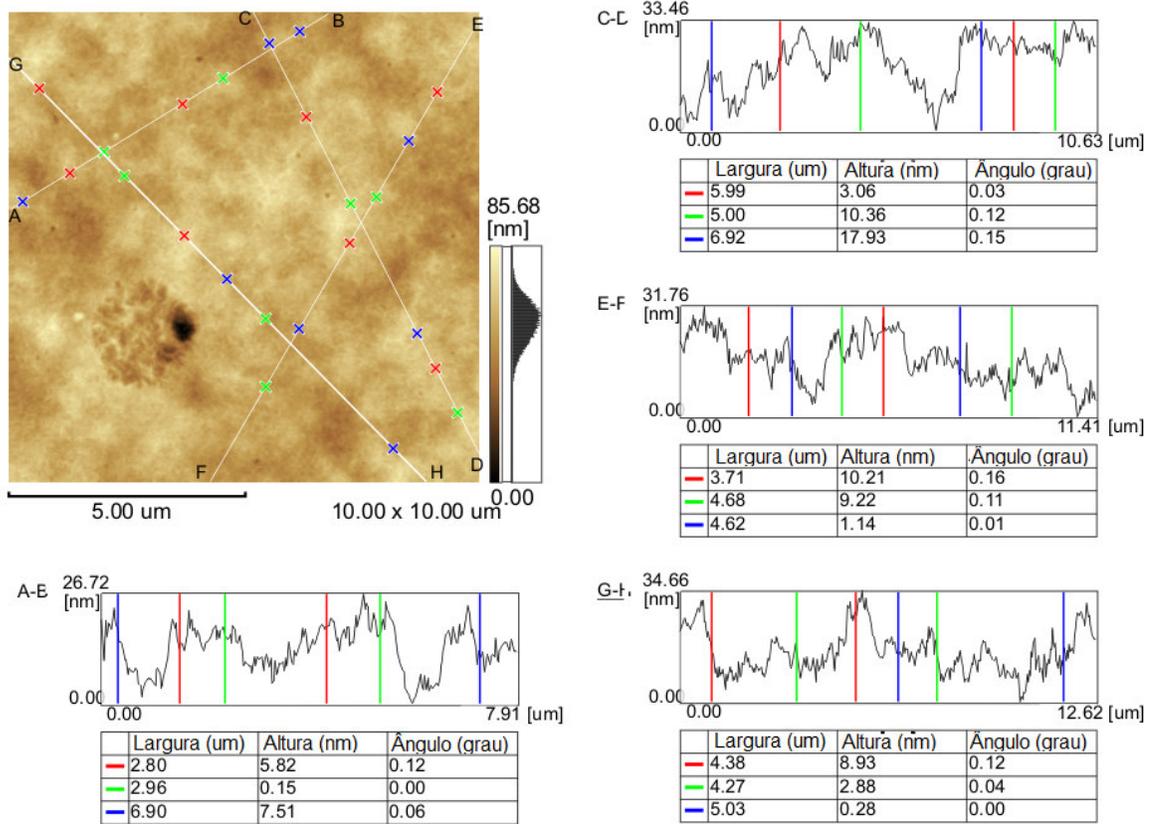
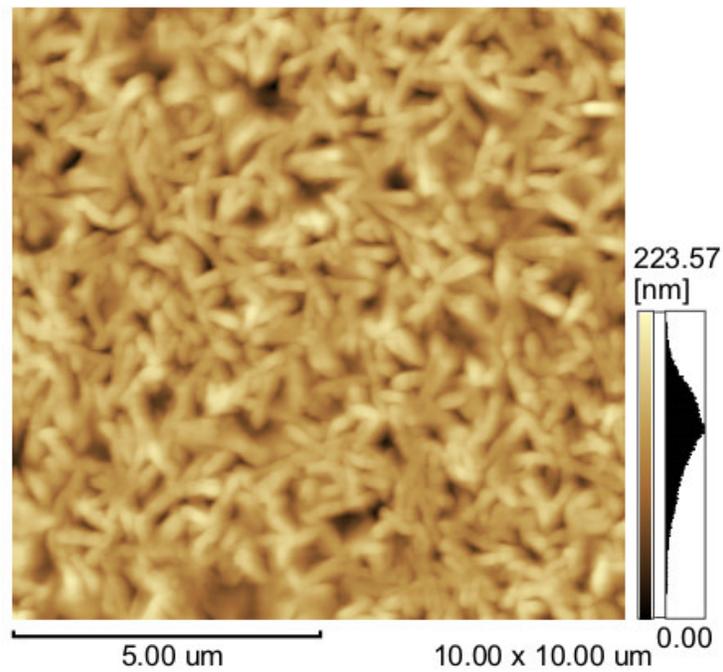
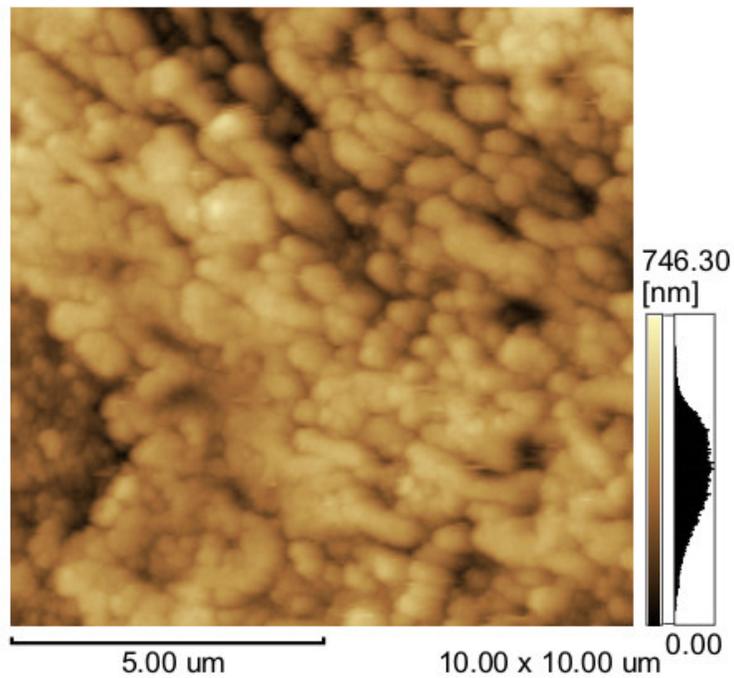


Figura 41: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes depositados quimicamente em ITO de quitosana-cloreto de dansila.

Imagens de AFM dos filmes de dansilglicina depositados eletroquimicamente nos eletrodos de ITO seguindo 3 (A) e 5 (B) ciclos voltamétricos são mostradas, respectivamente nas Figuras 42 e 43 em duas e três dimensões, respectivamente.



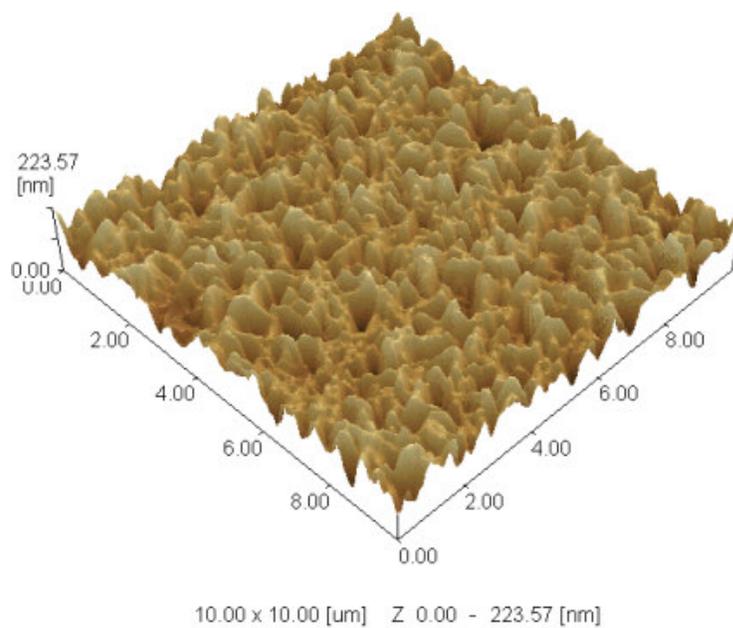
A



B

Figura 42: Imagens em duas dimensões dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO (A) com 3 ciclos voltamétricos e (B) com 5 ciclos voltamétricos. O perfil de rugosidade e a altura máxima (nm) para cada filme é apresentada ao lado das imagens em duas dimensões.

A



B

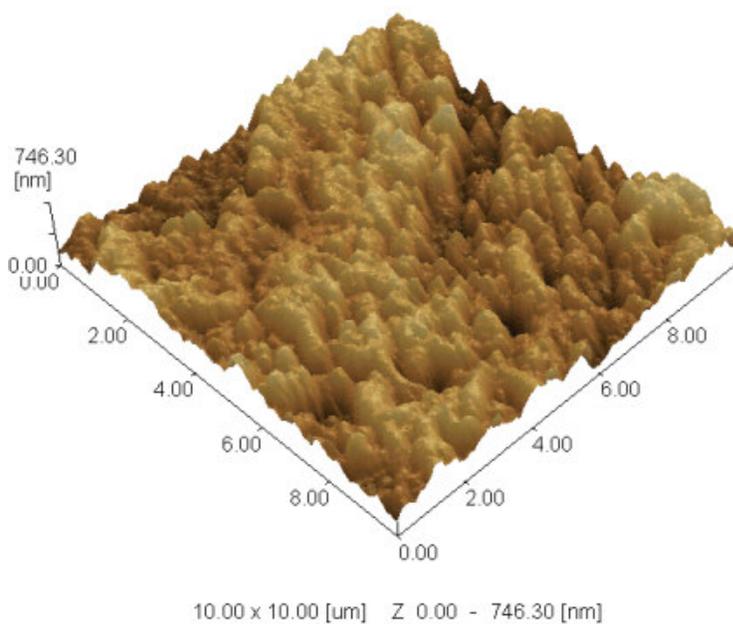


Figura 43: Imagens três dimensões dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO (A) com 3 ciclos voltamétricos e (B) com 5 ciclos voltamétricos.

Estes filmes apresentaram estruturas do tipo grãos de arroz de tamanho homogêneo e bem definidos exibindo alta dispersão no perfil de rugosidade. Nos filmes eletrodepositados com três (3) ciclos voltamétricos, as estruturas apresentaram altura média de 0,15 μm e em torno de 0,1 μm de comprimento, e muitos deles foram orientados na direção coplanar, Figura 44. Em contraste, as estruturas dos filmes produzidos com 5 ciclos voltamétricos mostraram uma tendência a crescer na direção vertical, formando estruturas tipo pólopo com largura de 0,2 μm a 0,3 μm e altura de 0,38 μm a 0,45 μm , Figura 45.

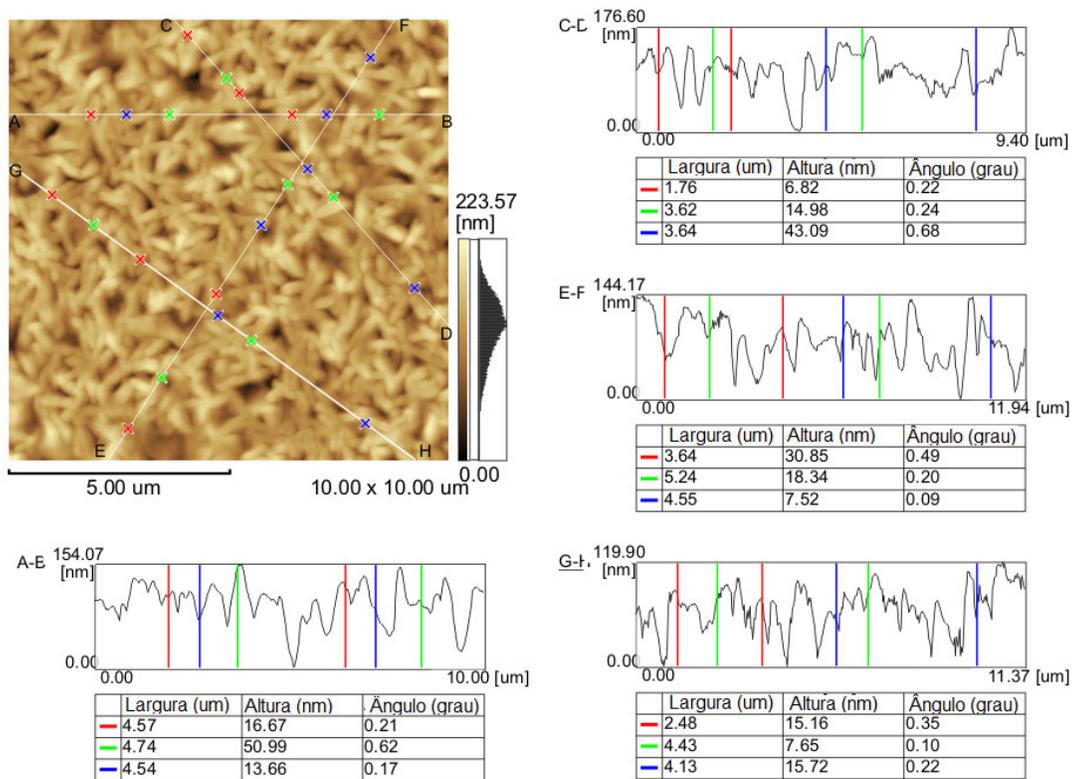


Figura 44: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes de dantrolina eletrodepositados em ITO com 3 ciclos voltamétricos.

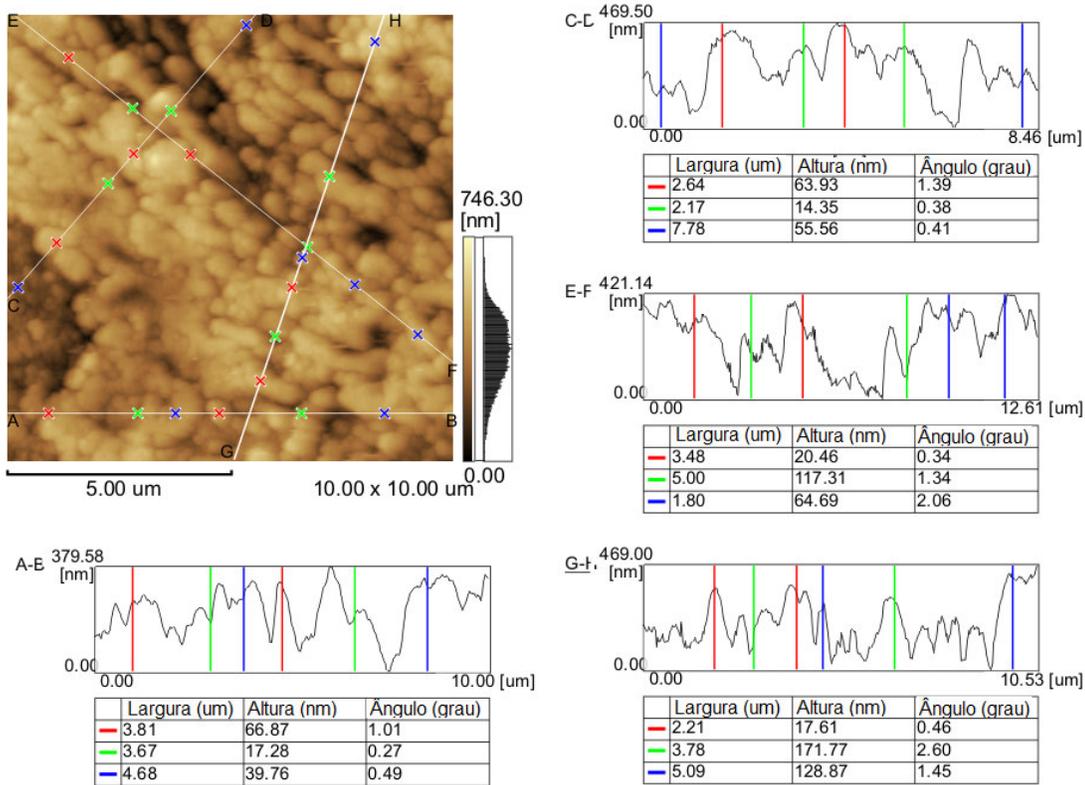


Figura 45: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos filmes de dansilglicina eletrodepositados em ITO com 5 ciclos voltamétricos.

Verificou-se desta forma a possibilidade de controlar ambas as espessuras e morfologia dos filmes de dansilglicina eletrodepositados ajustando o número de ciclos voltamétricos que esta relacionado a Q_{dep} .

A rugosidade média aritmética (R_a), a rugosidade média quadrada (R_{ms}) e a área superficial relativa dos filmes de quitosana, quitosana-cloreto de dansila e dansilglicina estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores da rugosidade média aritmética (Ra), da rugosidade média quadrada (Rms) e da área superficial relativa dos filmes de quitosana, DNS-quitosana e filmes de DNS-glicina eletrodepositados.

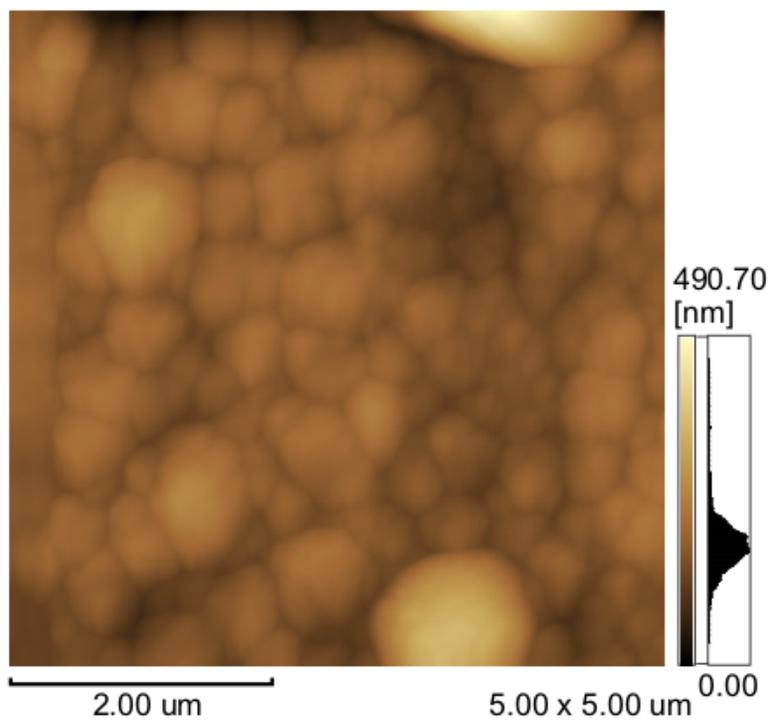
Filme	Ra	Rms	Área superficial relativa
Quitosana	1,506	2,172	1,001
Dansila-quitosana (química)	6,317	8,036	1,005
Dansila-glicina (eletroquímica 3 ciclos)	24,11	30,38	1,063
Dansila-glicina (eletroquímica 5 ciclos)	86,60	105,5	1,207

Estes dados indicam que os parâmetros morfológicos variam acentuadamente como função do método de deposição usado para obter os filmes fluorescentes.

4.3.4 Filmes de PPDA

Os filmes foram mapeados e seus parâmetros morfológicos determinados usando a técnica de AFM. As medidas foram realizadas usando os filmes desdopados após lavagem com CH₃CN e secos. Imagens de AFM em duas e três dimensões destes filmes preparados por diferentes modos eletroquímicos são mostradas com sua correspondente análise de distribuição da gaussiana nas Figuras 46, 47 e 48.

A



B

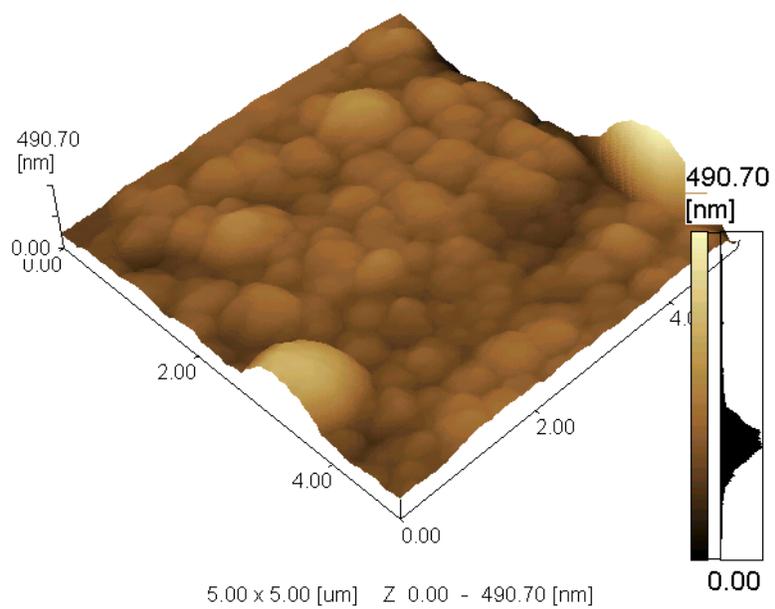
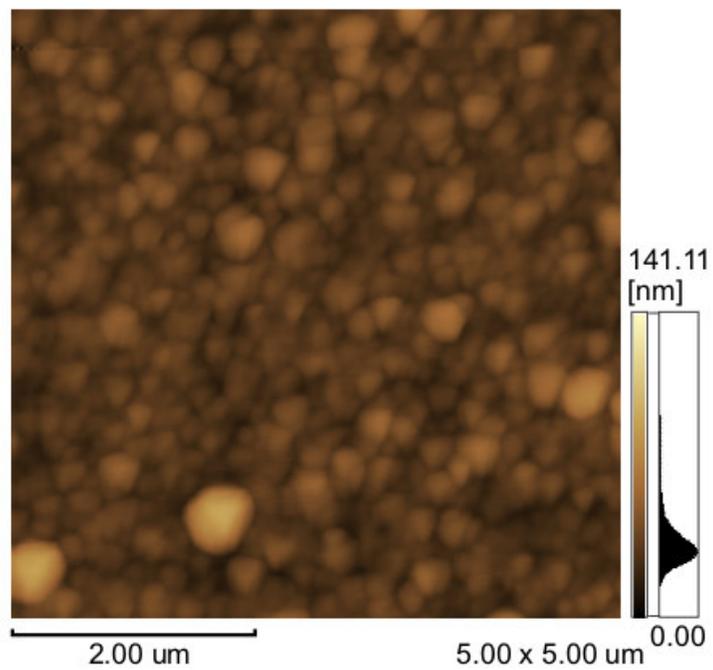


Figura 46: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositado pelo método potenciodinâmico com Q_{dep} de $27,9 \text{ mC cm}^{-2}$.

A



B

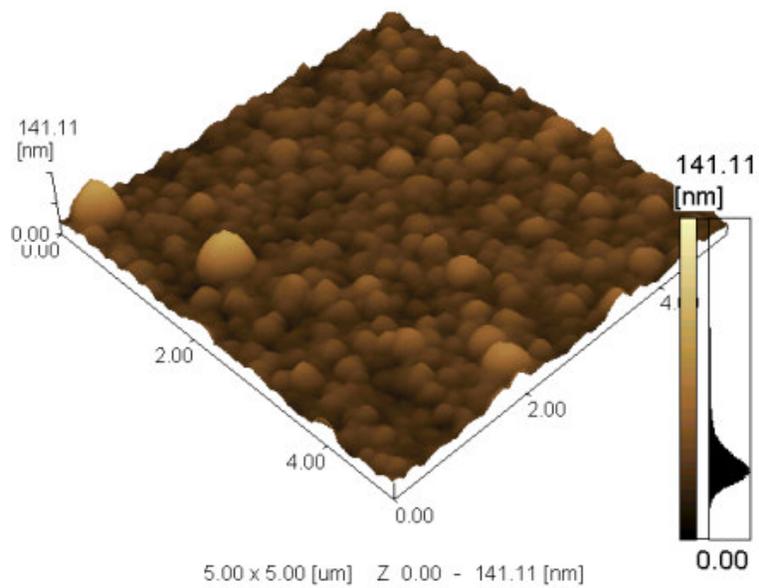
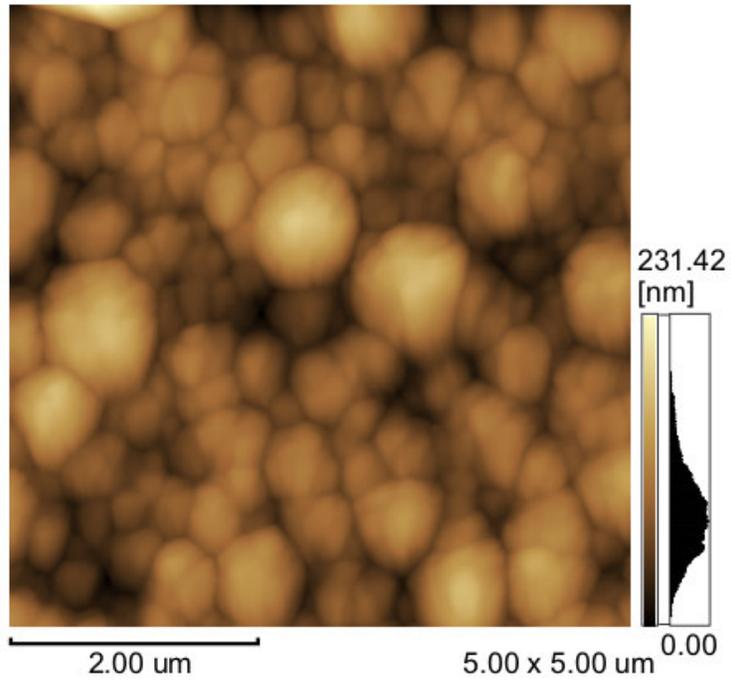
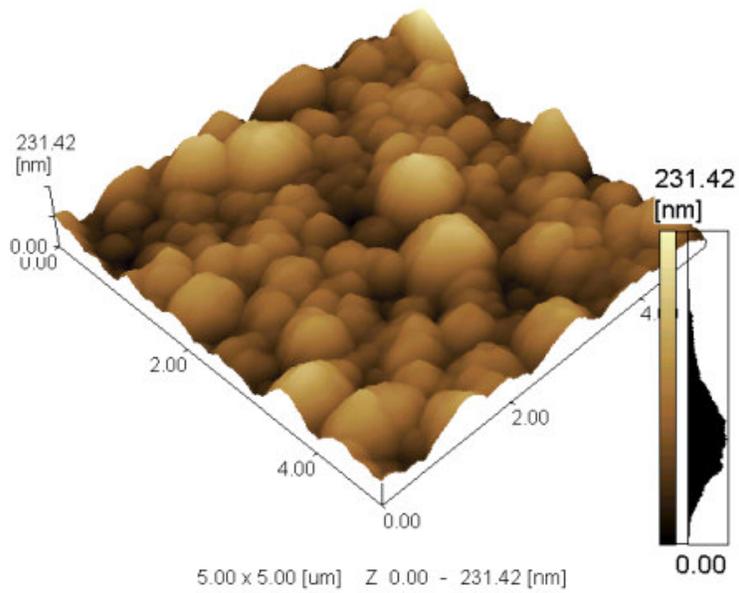


Figura 47: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositados pelo método potencioestático com Q_{dep} de $29,1 \text{ mC cm}^{-2}$.



A



B

Figura 48: Imagens em duas e três dimensões dos filmes de PPDA depositado pelo método galvanostático com Q_{dep} de $30,0 \text{ mC cm}^{-2}$.

Os valores da rugosidade média quadrada e área superficial são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores da rugosidade média quadrada e da área superficial relativa para os filmes de PPDA depositados pelos métodos PDN, PST e GST.

Método	Q_{dep} (mC cm ⁻²)	Rms (nm)	Área superficial relativa
Potenciodinâmico	27,8	9,15	1,031
Potenciostático	29,1	5,53	1,018
Galvanostático	30,0	11,89	1,036

Através das imagens de AFM é possível verificar que a morfologia genérica da superfície foi muito similar para todos os métodos de deposição com a estrutura que levam a formação de estruturas parecidas a grãos globulares. A área do grão, os valores de Rms e da área superficial relativa variaram em função do método de deposição.

Os filmes formados pela deposição PDN e GST apresentaram grãos mais largos e bem definidos que os obtidos pelo método PST. Além disso, o filme depositado usando o método PST exibiu baixa dispersão da análise da gaussiana das alturas dos grãos dos filmes quando comparado com os métodos PDN e GST. Entretanto, como mostrado na Figura 49, o histograma de distribuição e o grau de dispersão dos grãos apresenta um raio médio de cerca 0,1 μm a 0,3 μm para o filme depositado pelo método PST, sendo muito mais compacto quando comparado com o depositado pelo método PDN com raio médio de 0,3 μm a 0,5 μm e para o depositado por GST com um intervalo de distribuição dos grãos entre 0,2 μm a 0,4 μm .

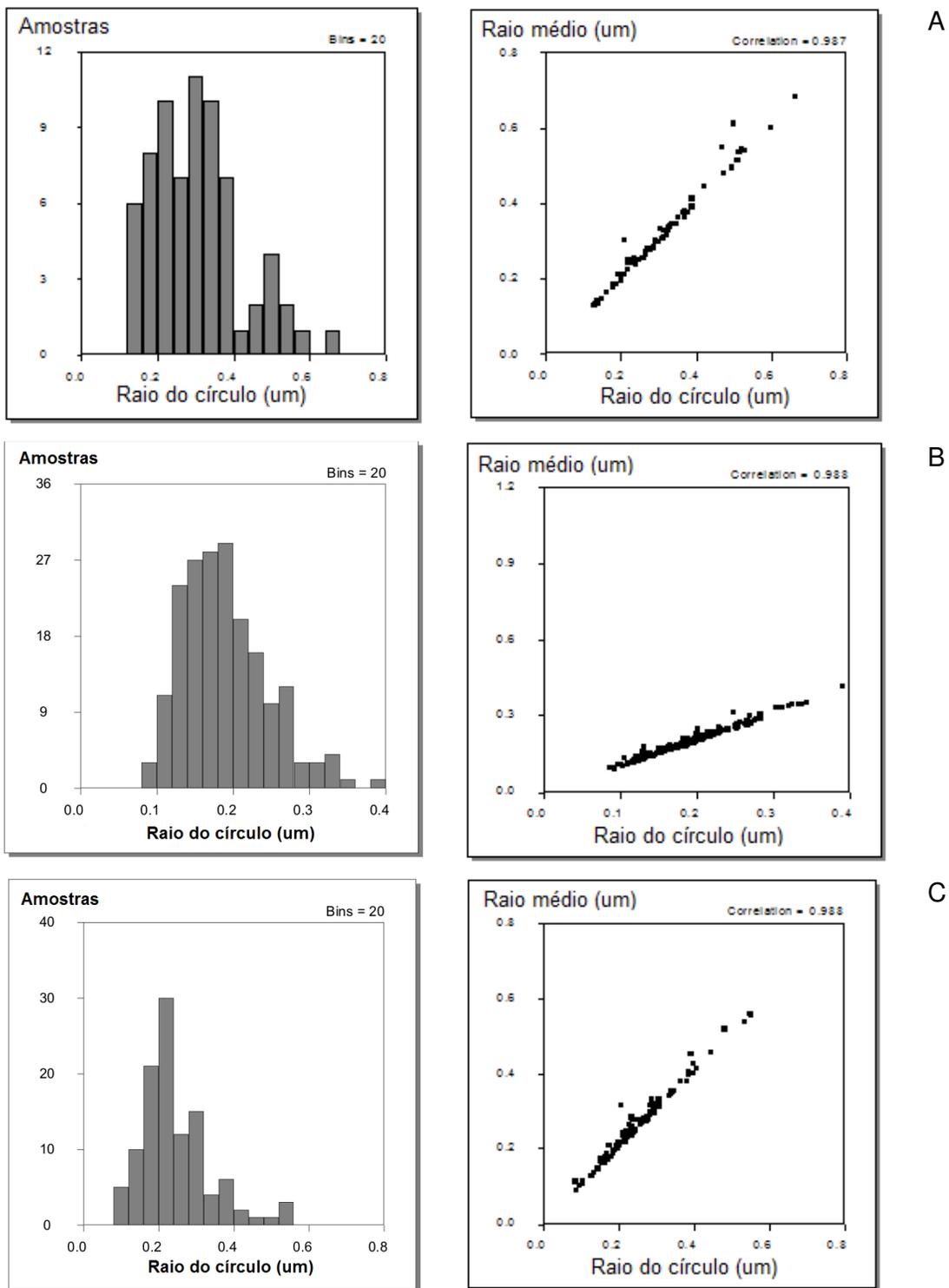


Figura 49: Imagens dos histograma e do espalhamento da distribuição do raio médio dos grãos dos filmes de PPDA depositados pelos métodos (A) PDN, (B) PST e (C) GST.

As Figuras 50, 51 e 52 apresentam a distribuição das alturas dos grãos revelando para o método PST a menor altura dos grãos, enquanto que os métodos PDN e GST apresentaram um perfil semelhante, embora o método GST sendo um pouco maior.

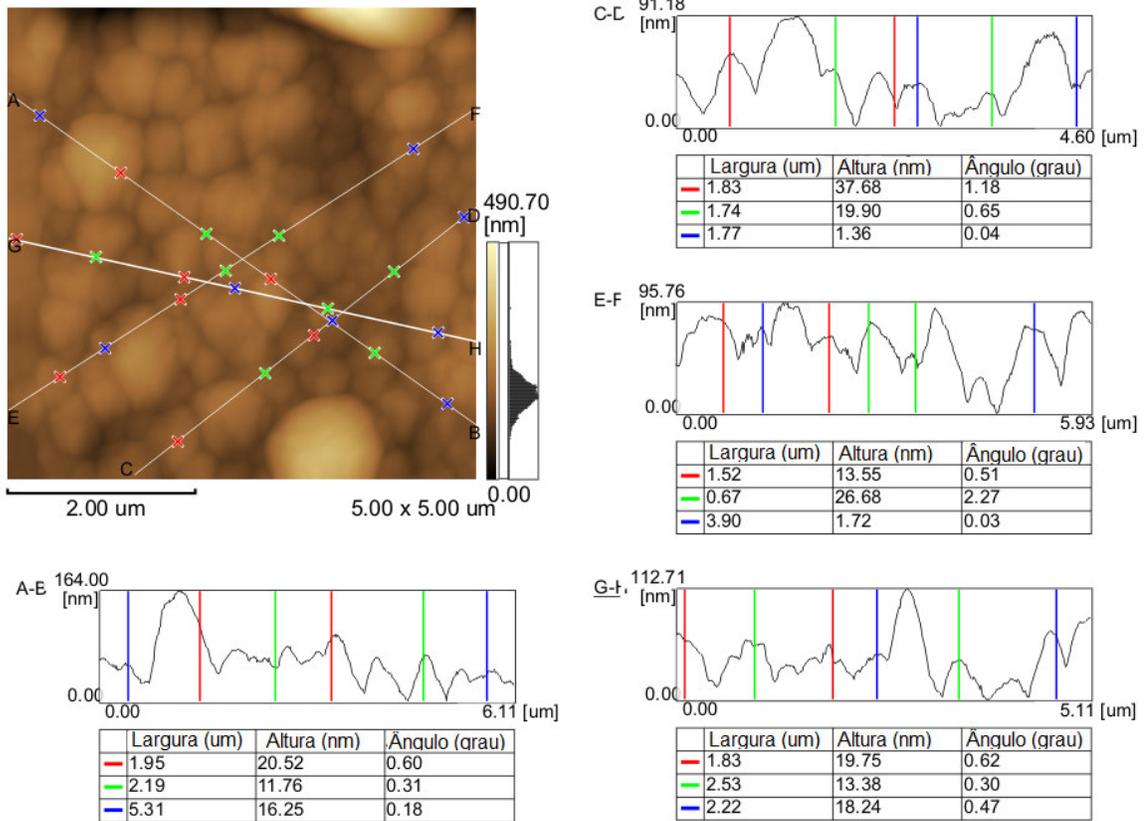


Figura 50: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filme de PPDA depositado pelo método PDN.

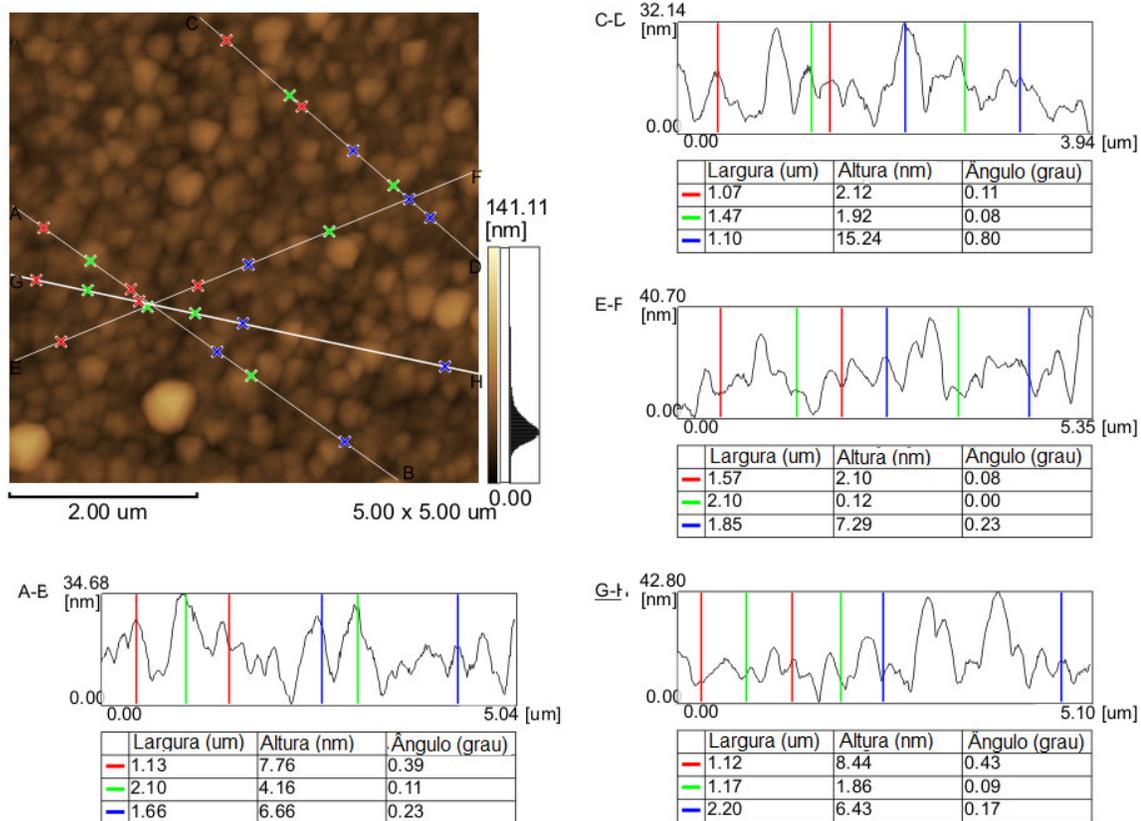


Figura 51: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos do filme de PPDA depositado pelo método PST.

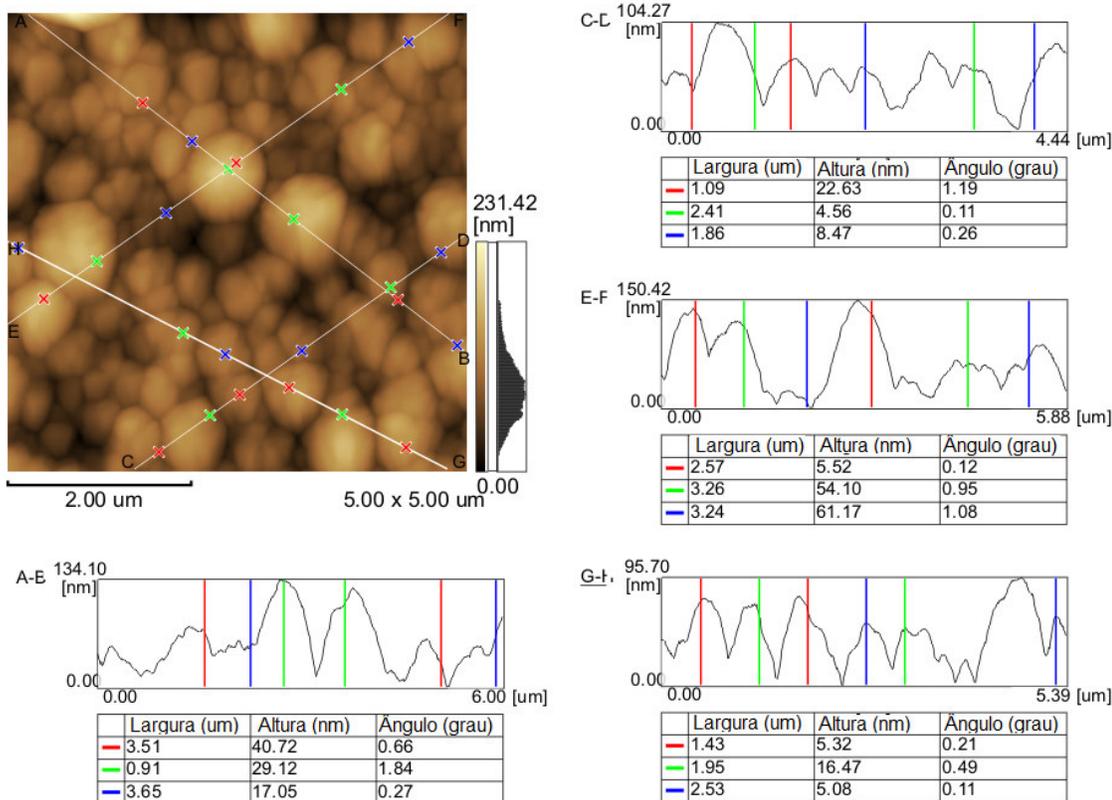


Figura 52: Imagens em duas dimensões mostrando o perfil dos grãos dos filmes de PPDA depositado pelo método GST.

Numa análise da média dos valores estatísticos para o raio médio, área superficial e da rugosidade dos grãos apresentou os valores mostrados na Tabela 6 para os métodos PDN, PST e GST.

Tabela 6: Valores obtidos a partir dos métodos PDN, PST e GST.

Método	Raio médio (nm)	Área superficial	Rugosidade (nm)
Potenciodinâmico	0,313	0,346	1,617
Potenciostático	0,196	0,124	1,874
Galvanostático	0,257	0,225	1,789

4.4 Conclusões Parciais

A análise dos filmes derivados de tiofeno mostrou a comparação entre os três métodos de eletrodeposição, isto revelou que o método GST resulta numa estrutura morfológica melhor definida, quando comparado com os métodos PDN e PST. Isto ocorre devido a capacidade do controle da Q_{dep} , que é inerente ao método.

A deposição dos filmes de poli-DNBP na presença de $(C_4H_9)_4NBF_4$ e sua subsequente caracterização, promove as melhores condições eletrolíticas para carregamento do filme. Isto pode ser atribuído a grande área superficial obtida através do uso de moléculas volumosas como eletrólito, como é o caso do $[(C_4H_9)_4NBF_4]$.

Nos filmes fluorescentes de dansila a determinação dos parâmetros morfológicos do filme provê uma ferramenta útil por que auxilia na determinação do método de deposição apropriado de acordo com a aplicação para o material.

Para a deposição dos filmes de PPDA, o método GST apresentou fácil controle da Q_{dep} quando comparado com a deposição PDN. Os filmes obtidos pelos métodos GST e PDN mostraram resposta capacitiva que pode ser atribuído ao seu alto R_{ms} e área superficial em comparação com os filmes de PPDA depositados pelo método PST. Os melhores resultados de capacitância específica foram obtidos por filmes depositados pelo GST com $Q_{dep} = 80 \text{ mC m}^{-2}$. As condições experimentais da eletrodeposição afetam diretamente a morfologia superficial e, conseqüentemente, as propriedades do material. O conhecimento das características morfológicas dos filmes poliméricos em detalhes é um assunto importante na medida em que permite o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos de aplicação tecnológica.

4.5 Referências Bibliográficas

Avlyanov, J. K., Josefowicz, J. Y., MacDiarmid, A. G. *Synthetic Metals*, 73, 205-8, 1995

Binnig, G., Quate, C. F., Gerber, Ch., *Physical Review Letters*, 56(9), 930-933, 1986

Carrier, V., Skompska, M., Buess-Herman, C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 456, 1, 139-152, 1998

Costello, B. P. J. L., Ratcliffe, N. M., Sivanand, P. S. *Synthetic Metals*, 139, 43-55, 2003

De Paoli, M.-A., Giroto, E. M., Gazotti, W. A., Miceli, G. C. *Ectrochimica Acta*, 44, 2983, 1999

- Faez, R., Reis, C., Freitas, P. S., Kosima, O. K., Ruggeri, G., De Paoli, M.-A. *Química Nova na Escola*, 11, 2000
- Gazotti, W. A., De Paoli, M.-A., Casalbore-Miceli, G., Geri, A., Zotti, G., *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (6), 757, 1999
- Giroto, E. M., *Estudo das Propriedades Eletrocromicas e Fotoeletroquímicas do Polipirrol Dopado com Dodecilsulfato e Índigo Carmim*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Brasil, 2000
- Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.-H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R. *Advanced Materials*, 15, Issue 11, 855 – 879, 2003
- Guimard, N. K, Gomez, N., Schmidt, C. E., *Progress in Polymer Science*, 32, 876-921, 2007
- Hashmi, S. A., Upadhyaya, H.M., *Solid State Ionics* 152, 883-889, 2002
- http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/public.html, acessada em Agosto de 2009
- Kakuda, S., Momma, T., Osaka, T. *Journal Electrochemical Society*, 142, 1995
- Kalinowski, J., *Optical Materials*, 30, 792-799, 2008
- Kumar, D., Sharma, R. C., *European Polymer Journal*, 34, N 8, 1053-1060, 1998
- Lange, U., Roznyatovskaya, N. V., Mirsky, V. M., *Analytica Chimica Acta*, 614, 1-26, 2008
- Li, J., Wang, E., Green, M., West, P. E. *Synthetic Metals*, 74, 127-31, 1995
- Li, X., Zhang, X., Sun, Q., Lu, W., Li, H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 492, 23–30, 2000
- Lin, C. W., Hwang, B. J., Lee, C. R. *Materials Chemistry and Physics*, 55, 139-44, 1998
- Liu, Y.-C., Chung, K.-C. *Synthetic Metal*, 139, 277, 2003
- MacDiarmid, A. G., *Current Applied Physics*, 1, 269-279, 2001

MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J. *Synthetic Metals*, 1, 101-118, 1980

MacDiarmid, A. G., *Synthetic Metals*, 125, 11-22, 2002

McCullough, R. D., *Advanced Materials*, 10, Issue 2, 93 – 116, 1998

Peng, H., Zhang, L., Soeller, C., Travas-Sejdic, J., *Biomaterials*, 30, 2132-2148, 2009

Peulon, V., Barbey, G., Malandain, J.-J., *Synthetic Metals*, 82, 2, 111 -117, 1996

Ribeiro, A. S. Obtenção de filmes de polipirrol substituídos, opticamente ativos e estudo de suas propriedades eletroquímicas e ópticas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas-UFAL, Maceió, 1999

Ribeiro, A. S., Nogueira, V. C., Santos Filho, P. F., Paoli, M. A., *Electrochimica Acta*, 49, 2237-2242, 2004

Ribeiro, A. S., Silva, A. U., Ribeiro, L. M. O., Silva Jr., J. G., Navarro, M., Tonholo, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580, 313-319, 2005.

Salomon, M., Plichta, E. J., *Electrochimica Acta*, 29, 6, 731 – 735, 1984

Sanches, M. I., Mishima, H. T., De Mishima, B. A. L. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 831, 1997

Scharifker, B., Hills, G. *Electrochimica Acta*, 28, 7, 879 – 889, 1983

Scrosati, B. *Application of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall, 1^a Edition, 229, London, 1993

Selampinar, E., Toppare, L., Akbulut, U., Yalcin, T., Suzer, S. *Synthetic Metals*, 68, 109, 1995

Semenikhin, O. A., Jiang, L., Iyoda, T., Hashimoto, K., Fujishima, A. *Synthetic Metals*, 110, 195–201, 2000

Song, S-H., Park, K.-M., Kim, W.-S., Chang, S.-M. *Materials Science and Engineering C*, 24, 225–227, 2004

Wallace, G., Spinks, G. M., Kane-Maguire, L. A. P., Teasdale, P. R., *Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Materials Systems*, Second edition, CRC Press, 2003

CAPÍTULO 5. CERDAS DAS ESCOVAS

5.1 Introdução

O ato de escovar é amplamente utilizado para limpar os dentes. Quando usado em conjunto com um dentífrico fluoretado, está entre as principais razões para a redução das cáries, especialmente nos países desenvolvidos (**Axelsson, 2000**). No entanto, a escovação dos dentes com dentífrico também tem sido relacionada a abrasão anormal do dente (**Moore e Addy, 2005**). A abrasão sozinha é apenas uma das variáveis envolvidas na avaliação potencial de um dentífrico danificar um dente.

Há outros fatores que podem auxiliar no desgaste do dente, entre outros, é possível listar: a quantidade e o tempo gasto de escovação, força de escovação, frequência de escovação, diâmetro e área da cerda, movimento de escovação e a velocidade de escovação. Portanto, a quantidade de erosão do esmalte e da dentina é dependente dos hábitos do indivíduo. Neste aspecto, uma metodologia *in vitro* pode ser a maneira mais adequada para isolar a maior parte das variáveis envolvidas no papel da escovação na erosão dental.

A AFM é uma poderosa ferramenta que permite estabelecer as características morfológicas de várias sub-áreas da odontologia, sendo empregada na caracterização de esmalte do dente, da dentina, cemento e de materiais odontológicos restauradores. As mudanças nestas superfícies pode ser diretamente monitorada em nível nano-molecular, o que é imprescindível para avaliação de desgaste da superfície do esmalte. A literatura registra pouco mais de 350 artigos (revisão em Agosto de 2009) relacionando a aplicação do AFM na odontologia. Verificou-se o uso do AFM para caracterizar diferentes tipos de esmalte dentário de várias espécies em relação aos dos seres humanos, além de comparar os resultados com outros tipos de microscopia como a de varredura eletrônica (MEV) e a de transmissão eletrônica (MET) (**Farina et al., 1999**). O AFM também foi utilizado para caracterizar a morfologia e espessura de esmaltes dentários submetidos a ambiente de bebidas não alcoólicas (**Finke et al., 2002**). Um estudo *in situ* da ação de agentes clareadores em materiais restauradores foi investigada com o uso do AFM, medindo-se as diferenças de rugosidade da superfície dos diferentes materiais

durante a aplicação dos sistemas clareadores (**Silva et al., 2006**). Em outro estudo, foi efetuada a avaliação da rugosidade da superfície de compósitos nanoparticulados e microhíbridos após a ciclagem de pH e escovação simulada (**Penteado, 2006**). Num estudo do tratamento das doenças periodontais, a *smear layer* formada no terço cervical da raiz e sua remoção com gel de EDTA foram caracterizadas por AFM (**Batista et al., 2007**).

5.2 Metodologia

Neste estudo, usando uma máquina de escovação calibrada e padronizando outras condições experimentais, foi possível encontrar os resultados da ação das cerdas das escovas de dentes e de sua interação com e sem dentifrício. A metodologia desse trabalho de erosão dos dentes com cerdas das escovas consistiu em coleta de amostras dentárias de terceiros molares humanos em clínicas odontológicas em Maceió, AL, Brasil. Todos os dentes foram extraídos por razões clínicas e a permissão ética para o trabalho foi obtida junto ao Comitê de Ética Multi-disciplinar para Pesquisa da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), que é afiliado com o Conselho Nacional para Ética na Pesquisa (CONEP) do Ministério da Saúde. Os requerimentos da convenção de Helsinki e das resoluções 196/1996 e subsequentemente do Conselho Nacional de Saúde foram devidamente obedecidos. Todo o trabalho experimental específico da área de Odontologia foi executado pelo Grupo de Pesquisa em Cariologia da Universidade Federal de Alagoas, em Maceió, AL, Brasil.

Para a realização do trabalho foram adquiridos vinte e quatro (24) blocos de esmalte com 3 x 2 x 2 mm a partir de terceiros molares da superfície bucal. Com o intuito de evitar eventuais rachaduras e defeitos nos esmalte dos dentes que porventura viessem a ocasionar erros experimentais. Todos os blocos foram analisados por um estereomicroscópio em aumento de 40x (Meiji Corporation, Japão). A Figura 53 mostra um dos blocos experimentais utilizados neste experimento. Com o intuito de verificar possíveis alterações na rugosidade, os blocos de esmalte foram submetidos a análise de AFM antes e após os procedimentos de escovação. Em cada bloco foram adquiridas cinco (5) imagens de ordem aleatória da superfície morfológica do esmalte. As imagens foram obtidas com varreduras laterais de 50 µm x 50 µm. Cada imagem foi submetida a tratamento

por *flattering*, seguida de aquisição dos parâmetros de rugosidade por meio do programa do próprio fabricante do equipamento. Após a realização da leitura inicial pelo AFM para retirada da linha de base (*baseline*), os vinte e quatro (24) blocos de esmalte foram divididos em quatro grupos de seis (6) blocos em cada um deles. Os quatro (4) grupos experimentais foram caracterizados como: Escova dura e água (HB_W), Escova dura e dentífrico (HB_D), Escova macia e água (SB_W) e escova macia e dentífrico (SB_D).



Figura 53: Amostra do bloco de esmalte do dente inserido na resina.

Foram adquiridas vinte e quatro (24) escovas de dentes novas da Sorriso Kolynos, sendo que doze (12) possuíam cerdas duras e as outras doze (12) possuíam cerdas macias. Um dentífrico experimental com um RDA de 60 foi adquirido junto ao centro de tecnologia da Colgate-Palmolive Corporation, Piscataway, NJ, USA.

Cada bloco de esmalte foi fixado com cera num cilindro de resina padronizado. Cada cilindro contendo o bloco de esmalte foi colocado na barra metálica especial da máquina de escovação simulada (model MSEt com potencia de 1500 W) (Figura 54). Os quatro (4) grupos de seis (6) amostras como descritos acima foram separados e colocados na máquina de escovação em tempos diferentes para realização do procedimento de escovação. Foi utilizada uma escova de dentes para cada bloco de esmalte. O ciclo experimental consistiu de submissão a simulação de 15.000 escovações sob 200 g de pressão na cabeça da escova e 15 mm de amplitude. Após os ciclos de escovação, os blocos de esmalte foram removidos e levados novamente para realização de análise no AFM para aquisição de novos parâmetros de rugosidade.

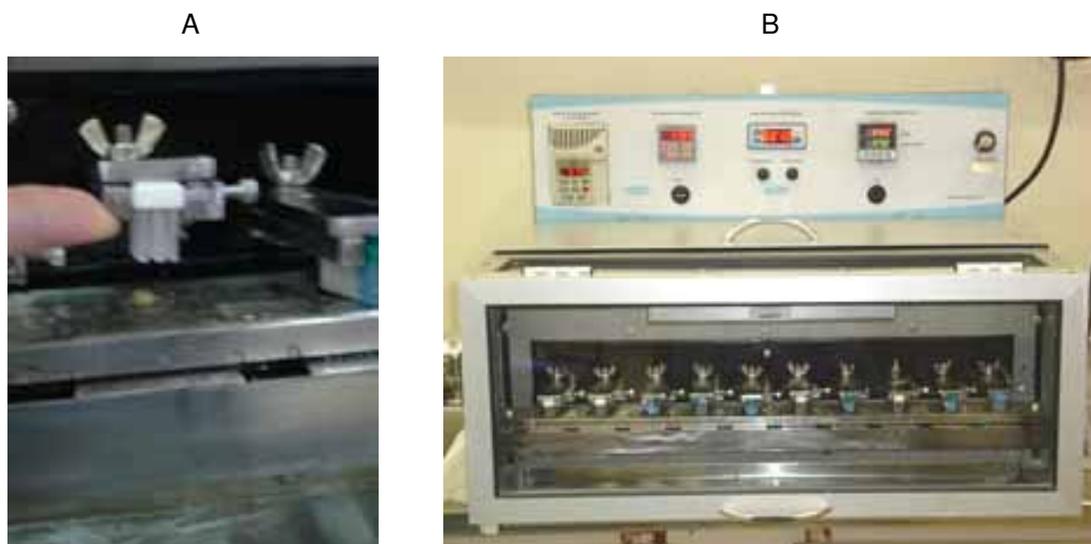


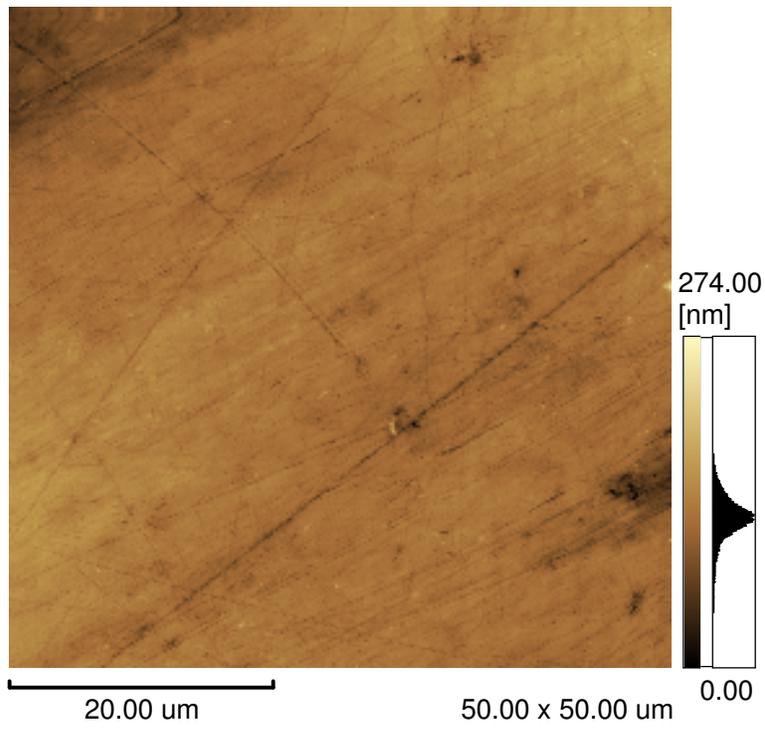
Figura 54: (A) Bloco de resina com amostra inserido na barra metálica da máquina de escovação com sua respectiva escova. (B) Máquina de escovação.

A análise da variância foi usada para estimar a significância total da variância e o teste de Schèffé foi usado para avaliar a significância das diferenças de rugosidade entre os grupos aplicados.

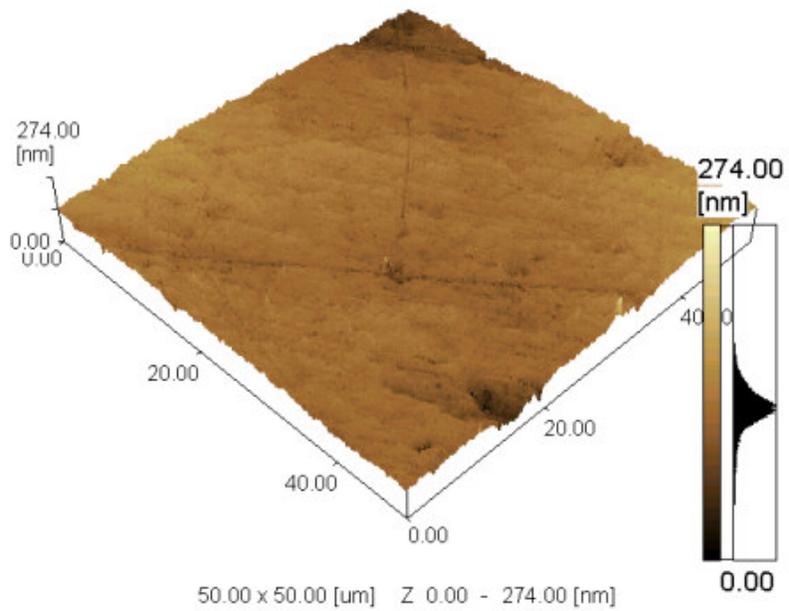
5.3 Resultados e Discussões

A rugosidade do esmalte foi maior quando a escova de dentes com cerdas duras foi utilizada em conjunto com o dentifrício. Isto confirma os efeitos dos dentifrícios no esmalte (**Absi et al., 1992; Addy, 2003**). No presente trabalho a Ra foi calculada usando a equação da integral sobre toda a superfície mapeada, que representa a significância de 256^2 ou 512^2 dos dados da altura medido na imagem obtida de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$. Por conseguinte, um aumento ou redução do Ra, reflete um aumento ou uma redução nos vales e picos, sendo plausível inferir que a diferença de Ra reflete na média da perda de esmalte causada pelo ato da escovação dos dentes.

A Figura 55 mostra uma imagem representativa da superfície morfológica do esmalte do dente de uma das amostras utilizadas neste experimento antes de ser submetida ao processo de escovação simulada.



A



B

Figura 55: Amostra do esmalte do dente antes da escovação simulada. (A) em duas dimensões e (B) em três dimensões.

As Figuras de 56 a 59 mostram em duas e três dimensões as imagens das superfícies dos esmaltes dentários dos diferentes grupos de tratamento após o procedimento experimental de 15.000 escovações simuladas.

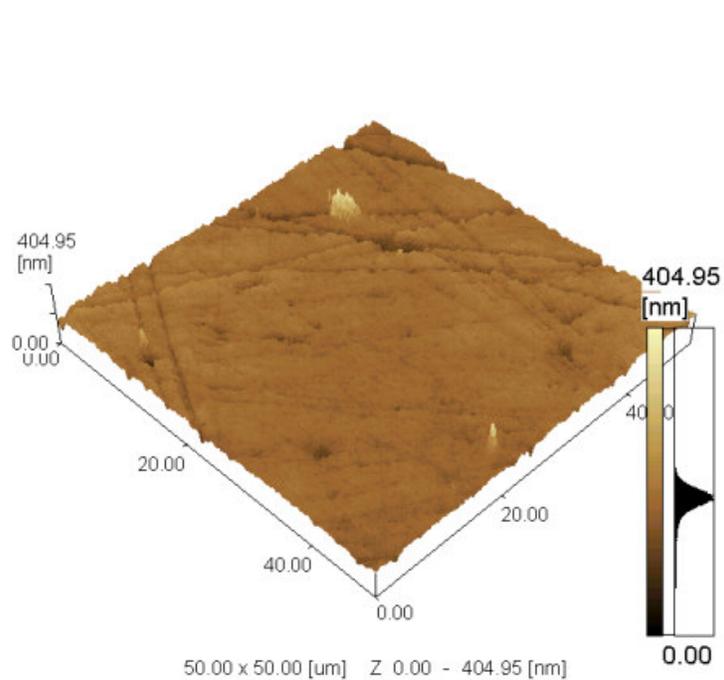
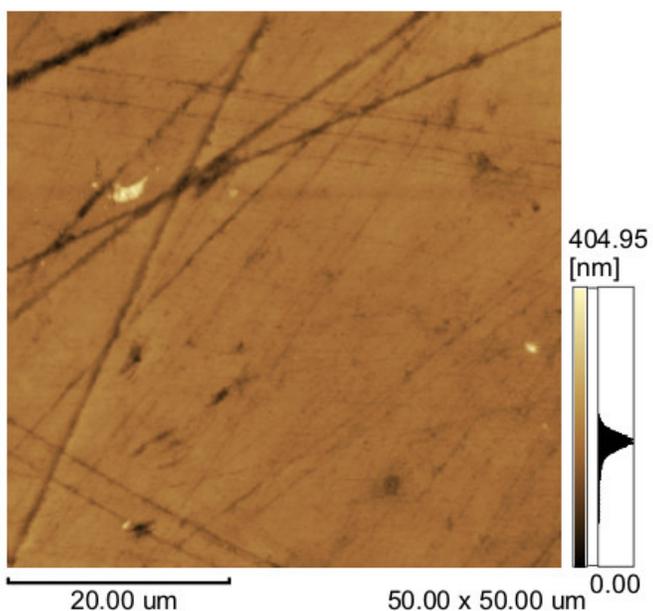
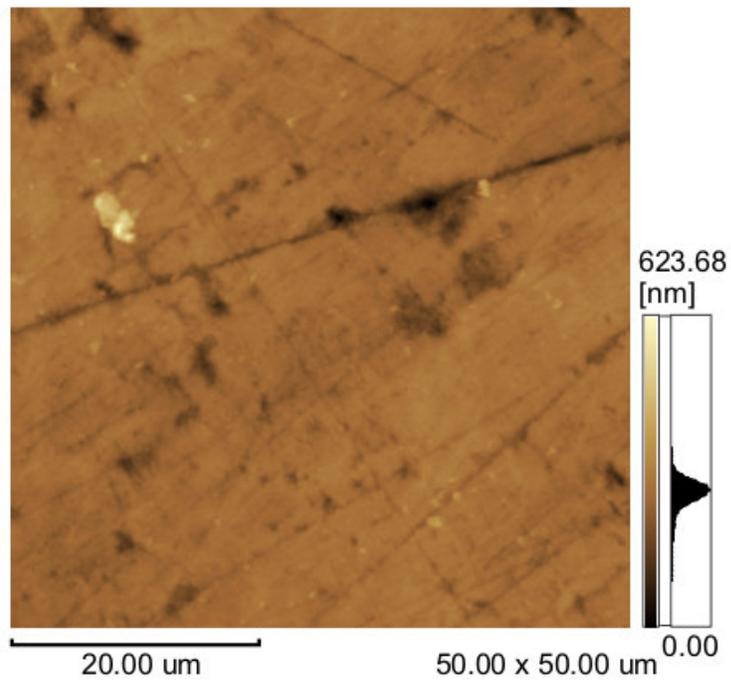
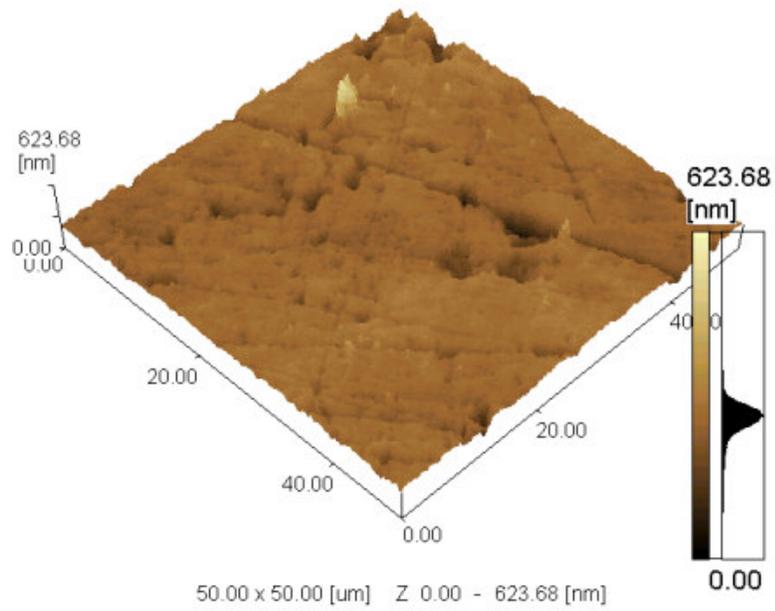


Figura 56: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: HB_D.

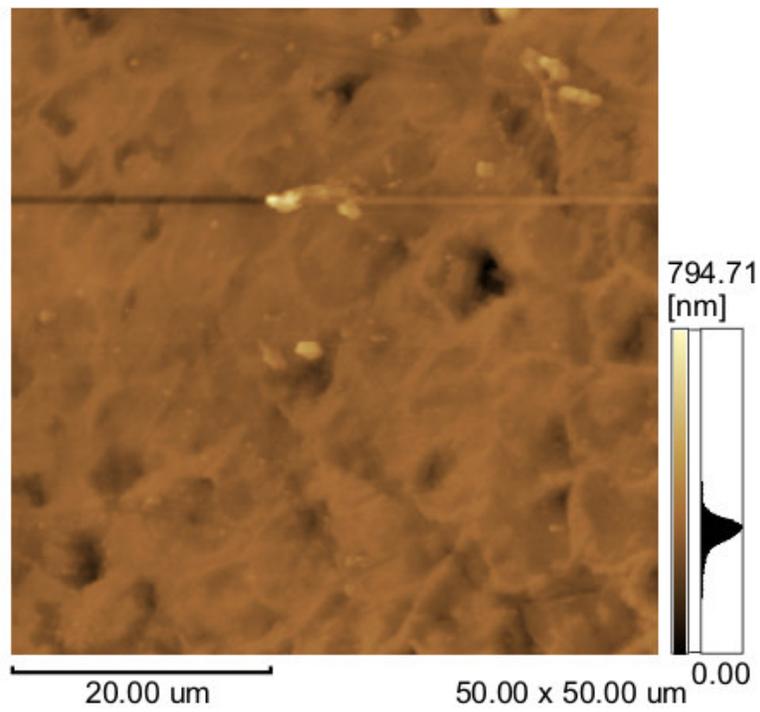


A

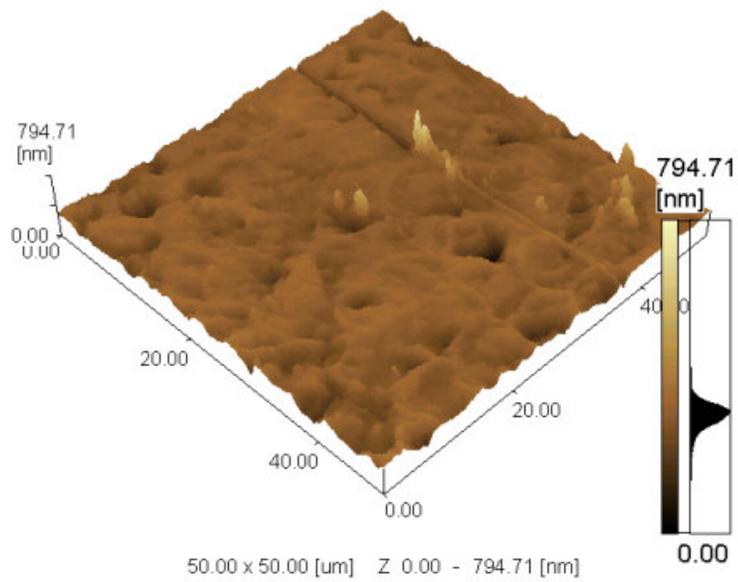


B

Figura 57: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: SB_D.

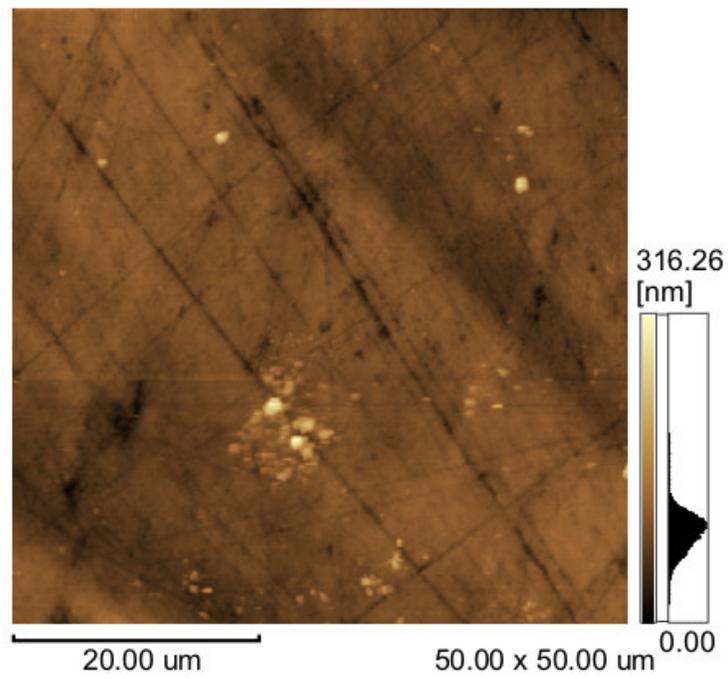


A

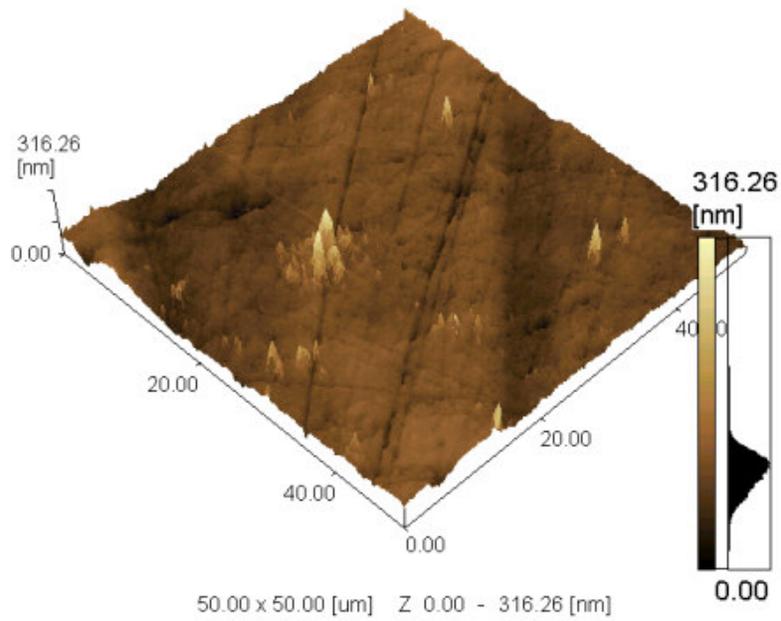


B

Figura 58: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: HB_W.



A



B

Figura 59: Imagens em duas (A) e três (B) dimensões da superfície do esmalte dentário após o processo de escovação artificial: SB_W.

As imagens topográficas das superfícies dos grupos antes e após a escovação foram adquiridas com o AFM, tratadas com *flattering* e os valores de Ra foram extraídos para posterior análise da variância e aplicação do teste de Shèffé. Cada grupo amostral foi composto por seis (6) amostras e, de cada amostra, foram aleatoriamente varridas 5 áreas de 50 µm x 50 µm, totalizando um universo de 30 dados por grupo de amostra a serem tratados.

A Tabela 7 ilustra os valores da rugosidade para cada grupo-tratamento antes e após a escovação.

Tabela 7: Valores de Ra antes e após a escovação.

Grupo	N	Ra <i>baseline</i> (nm)	Ra escovação (nm)	Diferença de Ra (nm)
HB_W	6	18,16 (10,54)	25,77 (17,84)	7,61 (10,72)
HB_D	6	16,81 (4,87)	45,40 (31,89)	28,59 (30,55)
SB_W	6	13,33 (5,70)	12,58 (4,06)	-0,75* (6,91)
SB_D	6	15,06 (4,89)	21,06 (5,99)	6,00 (2,96)

*Significativamente diferente a de HB_D (ANOVA, teste de Schèffé, $p < 0,05$).

() desvio padrão.

A Tabela 8 mostra o resultado estatístico da análise da variância e do teste de Schèffé a qual o universo amostral dos grupos foram submetidos.

Tabela 8: Teste de Schèffé comparando os grupos tratamento.

	Diferença significativa	Valor de P	Significância
HB_W, HB_D	-20,981	0,2222	NS
HB_W, SH_W	8,361	0,8582	NS
HB_W, SH_D	1,608	0,9987	NS
HB_D, SB_W	29,341	0,0491	S
HB_D, SH_D	22,589	0,1710	NS
SH_W, SH_D	-6,753	0,9186	NS

($p = 0,0491 < 0,05$)

A Tabela 8 indica que houve uma diferença significativa entre os grupos HB_D, SB_W.

Os resultados da mudança na rugosidade do bloco de esmalte após a escovação foram expressos pela equação 10.

$$\text{Mudança na rugosidade do esmalte} = Ra_2 - Ra_1 \quad \text{Eq. 10}$$

Essa mudança na rugosidade do esmalte é expressa na Figura 60. Nela observa-se uma diferença em torno de 30 nm no grupo HB_D e uma retração em torno de -0,75 nm. Ambos os grupos HB_W e SB_D apresentaram uma diferença em torno de 8 nm.

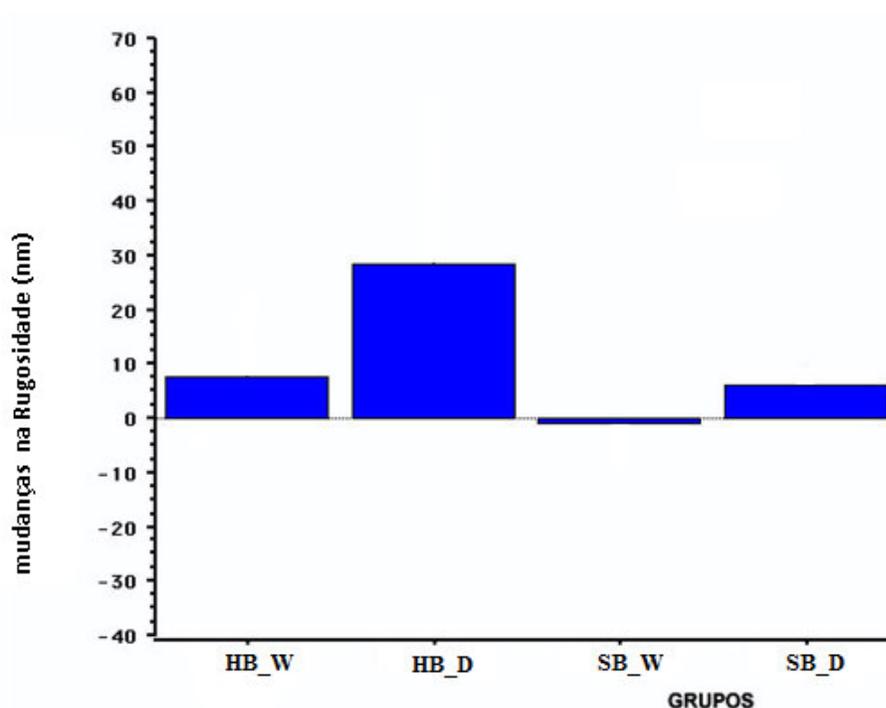


Figura 60: Apresentação específica da mudança média da rugosidade após 15.000 ciclos de escovação em cada grupo-tratamento.

É importante notar que as mudanças na rugosidade do esmalte foram medidas na faixa nanométrica, somente possível, devido ao nível de resolução alcançado pela técnica de AFM. É relatado na literatura que 20.000 escovações correspondem a 10 meses de escovação *in vivo* (Heath e Wilson, 1976). Neste trabalho foram simulados aproximadamente 7,5 meses de escovação *in vivo*. Este tempo de simulação está de acordo com o disposto na literatura.

5.4 Conclusões Parciais

A técnica de AFM se mostrou adequada ao experimento, haja vista o nível de resolução nanométrico que ela alcança. Isto permitiu medir perdas nanométricas na camada do esmalte, resultando numa análise criteriosa da ação das cerdas das escovas utilizadas com e sem dentífrício.

O teste de Schéffè apresentou uma interação significativa entre os grupos tratamento de escova dura com dentífrício e escova macia com água mostrando uma tendência significativa para o grupo com a utilização de escova dura com dentífrício com cerca de 30 nm de desgaste na diferença de rugosidade.

5.5 Referências Bibliográficas

Absi, E. G., Addy, M. Adams, D., Journal of oral Rehabilitation, 19 (2), 101-110, 1992

Addy, M., International Dentistry Journal, 53(3), 177-186, 2003

Axelsson, P., Quintessence Publishing Co., Carol Stream, IL, USA, 255, 2000

Batista, L. H. C., Silva Júnior, J. G., Silva, M. F. A., Tonholo, J., Microscopy and Microanalysis, 13, 245-250, 2007

Farina, M., Schemmel, A., Weissmu, G., Cruz, R., Kachar, B., Bisch, P. M. Journal of Structural Biology, 125, 39–49, 1999

Finke, M., Parker, D. M., Jandt, K. D. Journal of Colloid and Interface Science, 251, 263 – 70, 2002

Heath, J. R., Wilson, H. J., Journal oral Rehabilitation 3(2), 121 – 138, 1976

Moore, C., Addy, M., Journal of Clinical Periodontology, 32, 1242-1246, 2005

Penteado, R. A. P. M., Avaliação da rugosidade superficial e alteração de massa de duas resinas compostas por meio de microscopia de força atômica, Dissertação de Mestrado em Dentística – Universidade de Taubaté, Taubaté, 2006

Silva, M.F. de A. ; Davies, R.M.; Stewart, B., DeVizio, W.; Tonholo, J.; da Silva Júnior, J.G.; Pretty, I.A. Dental Materials, 22, 919–924, 2006

CAPÍTULO 6. INTERFACES DENTÁRIAS

6.1 Introdução

A aparência dos dentes durante o tempo de vida de um indivíduo é susceptível a mudanças, devido a fatores como danos ocasionados ao dente, principalmente pelo uso de antibióticos, chá, café, vinho tinto, fumo, e má higiene oral (**Collins et al., 2004**).

Quando ocorre perda de material dentário, seja por ação de bactérias ou por algum acidente, é necessária a sua reparação parcial ou mesmo total. Nestes casos são utilizados os revestimentos dentários que participam do processo de restauração dos dentes. Existem vários materiais restauradores e seu uso vai depender da região da arcada, da tensão a qual vai ser submetida, do efeito estético que proporcionará e da função parcial ou total. Há os metais nobres e básicos, ligas de amálgamas, cimentos, compósitos, ionômeros de vidro, cerâmicas, compósitos de gesso, polímeros e outros materiais utilizados em intervenções da odontologia restauradora. Os materiais dentários restauradores desenvolvidos pela indústria obedecem a critérios rigorosos e ensaios laboratoriais padronizados, além de algumas características físicas, químicas, mecânicas e biológicas. No desenvolvimento destes materiais são observadas algumas propriedades como as ópticas, térmicas, elétricas e mecânicas (**Craig e Powers, 2004**).

Apesar dos avanços ocorridos na área da Odontologia Restauradora Adesiva, os materiais restauradores ainda, não são capazes de se aderirem aos tecidos dentais de forma a promover uma perfeita união entre dente e material restaurador. Isto resulta na microinfiltração, que é definida como “a passagem indetectável” clinicamente de bactérias, fluido, moléculas ou íons nesta interface. (**Kidd, 1976**). Ela é considerada como o maior fator de influência na longevidade das restaurações, sendo responsável pela reincidência de cárie, manchamento marginal, fraturas marginais, hipersensibilidade pós-operatória e injúrias ao complexo dentino-pulpar (**Kidd, 1976; Vargas e Swift Jr., 1994**).

As resinas compostas apresentam algumas limitações como: contração de polimerização e coeficiente de expansão térmica linear diferente da estrutura dental. Essa contração tem sido associada à falta de integridade marginal e produção de

estresse interno (**Davidson e Feilzer, 1997**). A contração de polimerização ocorre durante a técnica de inserção e de polimerização da resina composta (**Sinhoreti et al., 2003**). Muitas das propriedades dos compósitos fotoativados dependem da fonte de luz visível, principalmente, o comprimento de onda e intensidade de luz utilizada para polimerizar a resina composta.

A fim de reduzir a alteração volumétrica, tem sido propostas vários métodos de inserção do compósito, como as técnicas com incremento único e a de pequenos incrementos. Ambas as técnicas de inserção da resina não previnem microinfiltração pela interface dente/restauração. Porém a técnica de inserção incremental tem sido a mais sugerida segundo as pesquisas como meio de reduzir a contração da resina (**Amaral et al., 2005; Venturim et al., 2004**).

No mercado odontológico existem diferentes tipos de aparelhos fotopolimerizadores, com diferentes tipos de fonte de energia, comprimento de onda e intensidade de luz. O método mais utilizado e difundido é a fotopolimerização por luz halógena. Este tipo de luz gera altas temperaturas, possui vida útil curta e sua intensidade de luz é decrescente com o uso. Uma tecnologia mais recente são os aparelhos com luz emitida por diodo (LED), que possuem um tempo de vida útil maior, não geram calor e a sua intensidade de luz é constante. Os dois tipos de aparelho emitem comprimento de onda compatível com o principal fotoiniciador presente nas resinas composta que é a Canfoquinona. Segundo (**Uctaslic et al., 2005**) os dois tipos de aparelho são semelhantes na polimerização da resina.

6.2 Metodologia

O estudo recebeu aprovação do Comitê de Ética da Universidade Federal de Alagoas. Todo trabalho experimental específico da área de Odontologia foi executado pelo Grupo de Pesquisa em Dentística da UFAL, em Maceió, AL.

Quarenta (40) dentes incisivos bovinos foram extraídos, limpos e armazenados em soro fisiológico. Os preparos cavitários foram padronizados e executados na superfície do esmalte com formas quadrangulares de 2,0 mm x 2,0 mm e 1,5 mm de profundidade com motor em alta rotação (Dabi Atlante, Brasil), sob refrigeração ar-água e com brocas diamantadas (KG Sorensen 1090). Um *stop* de resina acrílica foi fixado à 1,5 mm da extremidade da ponta ativa dessas fresas,

padronizando as cavidades quanto a sua profundidade. Os dentes foram divididos em quatro grupos de dez (10) corpos de prova. Em todos foi aplicado um sistema adesivo de três passos (Alloybond), com a seguinte sequência clínica: condicionamento total da cavidade com ácido fosfórico a 37%, por 20 segundos; lavagem em água corrente por 15 segundos e secagem com ar por 5 segundos; aplicação do *primer* e fotoativação por 10 segundos; aplicação de leve jato de ar por 5 segundos; e finalmente aplicação do adesivo e fotoativação por 10 segundos.

As amostras de esmalte foram divididas em quatro (4) grupos de dez (10) amostras para o procedimento de restauração com a resina composta híbrida Glacier (SDI). A resina foi inserida na cavidade, com espátula de titânio própria para este material. As amostras de esmalte foram divididas de acordo com os seguintes grupos.

Grupo A - 10 cavidades restauradas pela técnica de incremento único da resina, sendo fotoativadas por 60 segundos com o aparelho Optilight Digital (Gnatus) de luz halógena, com intensidade de 700 mW cm^{-2} .

Grupo B - 10 cavidades restauradas pela técnica de incremento único da resina, sendo fotoativadas por 60 segundos com o aparelho Optilight LD II (Gnatus), com luz emitida por diodo (LED) com intensidade de 470 mW cm^{-2} .

Grupo C - 10 cavidades pela técnica incremental da resina na cavidade, em que este material é inserido em três incrementos: o incremento A ativado por 30 segundos, incremento B por 30 segundos e incremento C por 60 segundos com o aparelho Optilight Digital (Gnatus), de luz halógena com intensidade de 700 mW cm^{-2} .

Grupo D - 10 cavidades pela técnica incremental da resina na cavidade, em que este material é inserido em três incrementos: o incremento A ativado por 30 segundos, incremento B por 30 segundos e o incremento C por 60 segundos, com luz emitida por diodo (LED), com o aparelho Optilight LD II (Gnatus), com intensidade de 470 mW cm^{-2} .

Os sistemas adesivos foram fotoativados pelo mesmo aparelho fotopolimerizador que foi utilizado posteriormente na fotoativação da resina.

Todas as amostras foram armazenadas em soro fisiológico em cápsulas, por 7 dias, para aguardar a expansão tardia da resina composta. Todas as amostras foram submetidas ao procedimento de acabamento com disco SofLex (TDV) de granulação decrescente e polimento metalográfico com discos de feltro de forma circular e pasta Diamond Excel (FGM) e Diamond R (FGM) sem refrigeração à água, fixados em contra ângulo Dabi Atlanti. A fim de alcançar os resultados desejados, foram utilizadas as pastas em granulação de ordem decrescente. Em cada granulação de pasta utilizou-se um disco de feltro novo com intuito de evitar a mistura das pastas com granulações diferentes em um mesmo disco. As amostras foram posicionadas paralelas e mantidas em posição exercendo-se uma leve pressão sobre a pasta e o disco girando durante 60 segundos para cada diferente granulação.

Após as restaurações as amostras foram seccionadas com 6,0 x 6,0 x 2,0 mm para serem analisadas no AFM. Para padronizar as superfícies expostas, as amostras foram submetidas a um acabamento que constituiu na utilização de uma folha de lixa d'água sob refrigeração, de tal forma que as faces anterior e posterior da amostra ficassem paralelas uma à outra, sendo que esta planificação foi feita na face posterior da amostra, oposta a face do esmalte restaurada. A Figura 61 ilustra um dos blocos restaurado no experimento.

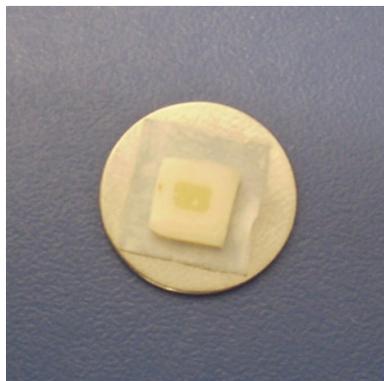


Figura 61: Amostra do bloco de esmalte restaurado.

Após a realização do polimento as amostras foram analisadas no AFM com a aquisição de imagens com resolução de 50 μm x 50 μm . Em cada amostra foram analisadas quatro regiões em 3, 6, 9, 12 horas, sendo que em cada ponto deste foi obtida uma imagem, que foi processada pelo recurso de *flattening* nos eixos x e y,

para corrigir as discrepâncias de angulação existentes na amostra. Posteriormente, as mensurações de comprimento de fenda foram avaliadas no sistema *Profile* versão 2.23 do AFM. Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística utilizando o teste não paramétrico de Mann-Whitney.

6.3 Resultados e Discussões

Os valores obtidos através da mensuração da fenda de contração de polimerização na interface dente-restauração são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Média e desvio padrão das medidas por tipo de luz e incremento.

Grupo	N	Média (µm)	Desvio padrão
A-Único com luz halógena	10	2,38	0,50
B-Único com LED	10	1,98	0,29
C-Incremental com luz halógena	10	1,85	0,32
D-Incremental com LED	10	2,22	0,57
A, C-Luz halógena	20	2,11	0,49
B, D-LED	20	2,10	0,46
A, B-Único	20	2,18	0,45
C, D-Incremental	20	2,03	0,49

Na Tabela 9 observou-se que o grupo C - Incremental com Luz Halógena apresentou o menor valor médio, enquanto que a técnica de incremento único fotoativada por luz halógena produziu o maior valor médio da fenda de contração de polimerização.

Tabela 10: Comparação entre os grupos.

Grupo	Valor de p	Resultado
A X B	0,028	Significativo
A X C	0,01	Significativo
A X D	0,597	Não significativo
B X C	0,226	Não significativo
B X D	0,364	Não significativo
C X D	0,174	Não significativo
A, C X B, D	0,957	Não significativo
A, B X C, D	0,224	Não significativo

A Tabela 10 mostra a comparação entre os grupos, No qual os Grupo A e B diferiram estatisticamente, o mesmo aconteceu entre os Grupo A e C. Em relação aos demais Grupos não houve diferença estatística significativa.

As médias da mensuração de fenda por tipo de luz e por técnica de inserção são mostrados nas Figuras 62 e 63.

A Figura 62 mostra em unidades de micrômetros que a luz emitida por diodo (LED) foi melhor na redução da fenda, no entanto não foi estatisticamente significativa.

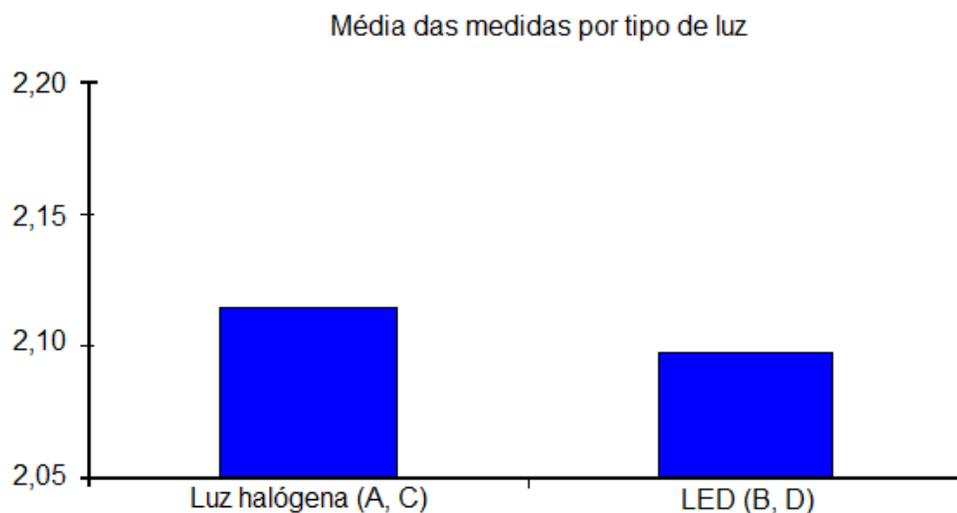


Figura 62: Média das medidas por tipo de luz em μm .

A Figura 63 mostra em unidades de micrômetros que a técnica incremental foi melhor na redução da fenda do que a técnica com incremento único. Na análise estatística esses valores são insignificantes.

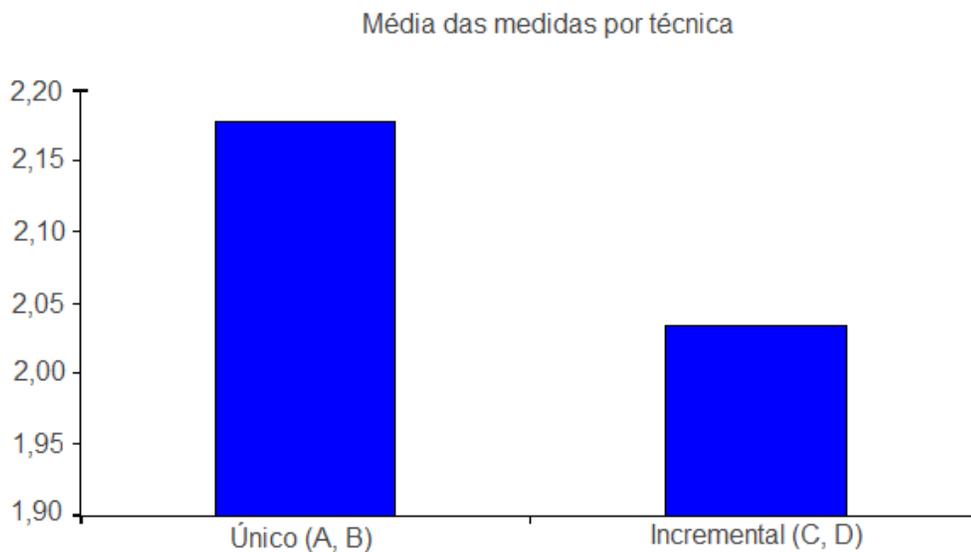


Figura 63: Média das medidas por técnica de inserção em μm .

As Figuras 64 a 67 ilustram as imagens topográficas em duas e três dimensões das amostras das interfaces esmalte-resina obtidas por AFM. Nestas Figuras o que está posicionado a direita é o revestimento dentário e a esquerda é a superfície do esmalte.

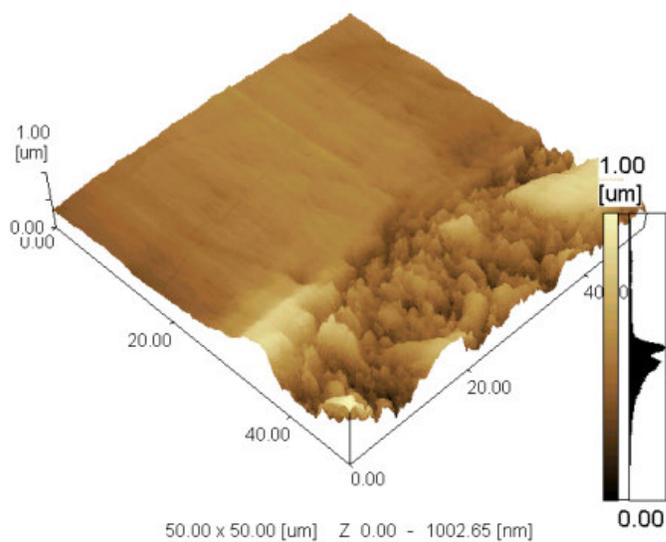
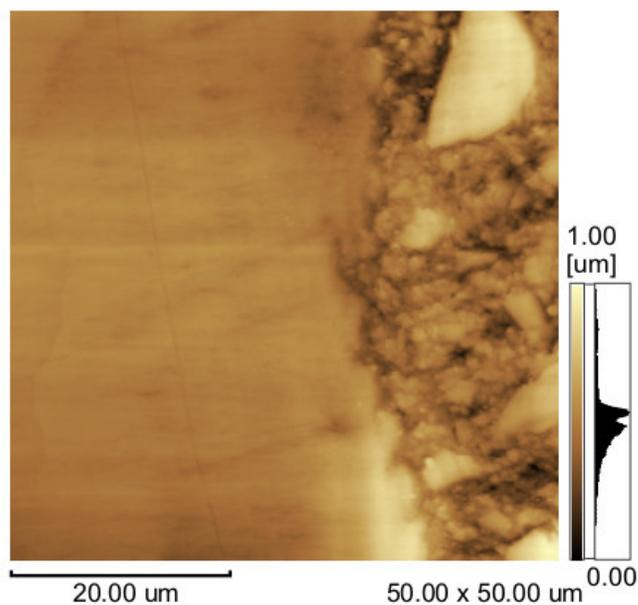
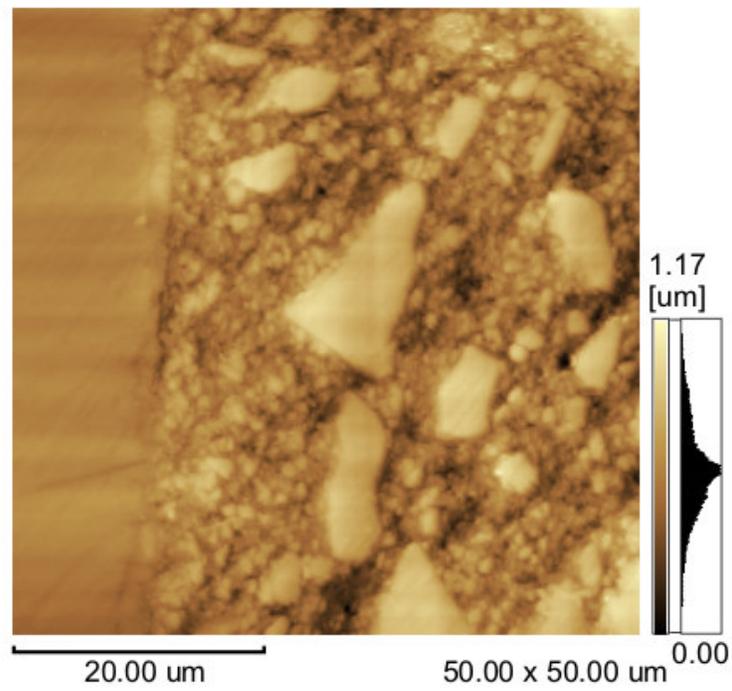
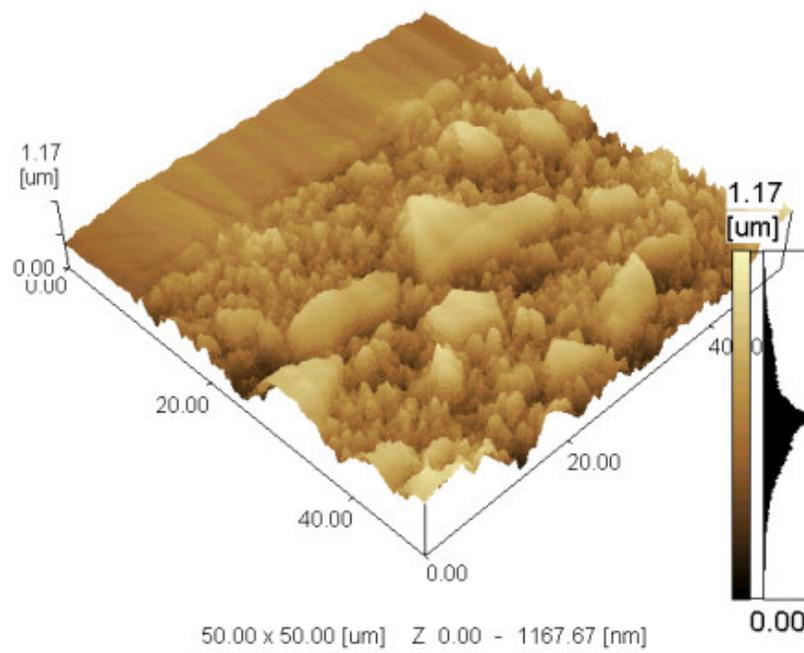


Figura 64 Imagem em duas (A) e três (B) dimensões da amostra referente ao tratamento de Incremento único com luz halógena.



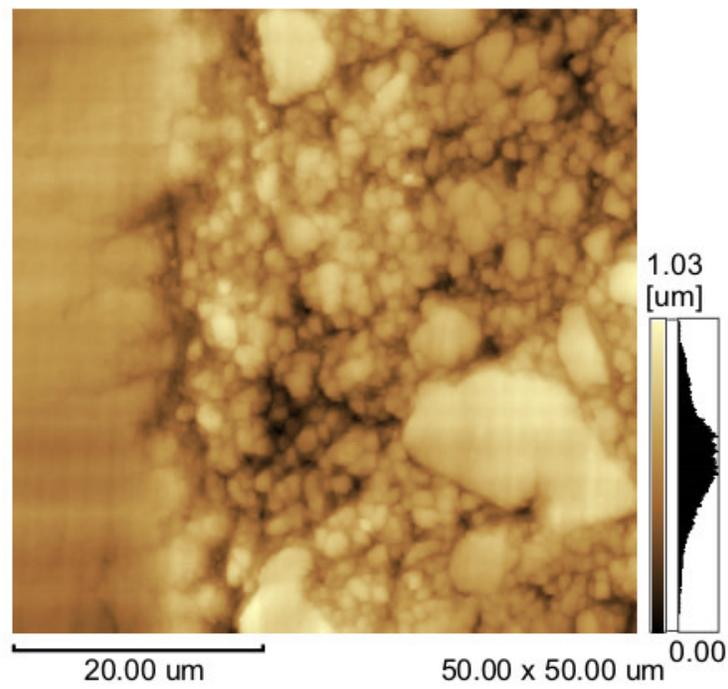
A



B

Figura 65: Imagem em duas (A) e três (B) dimensões da amostra referente ao tratamento de Incremento único com LED.

A



B

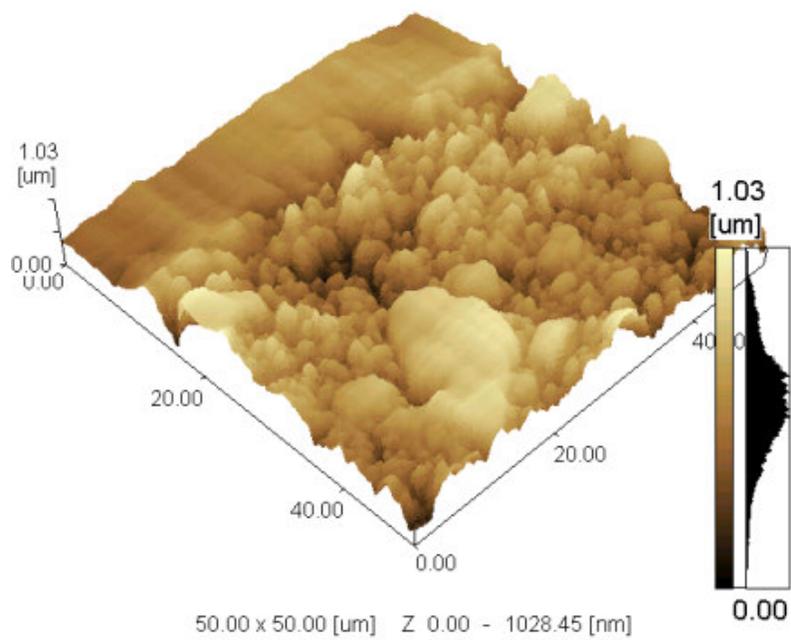
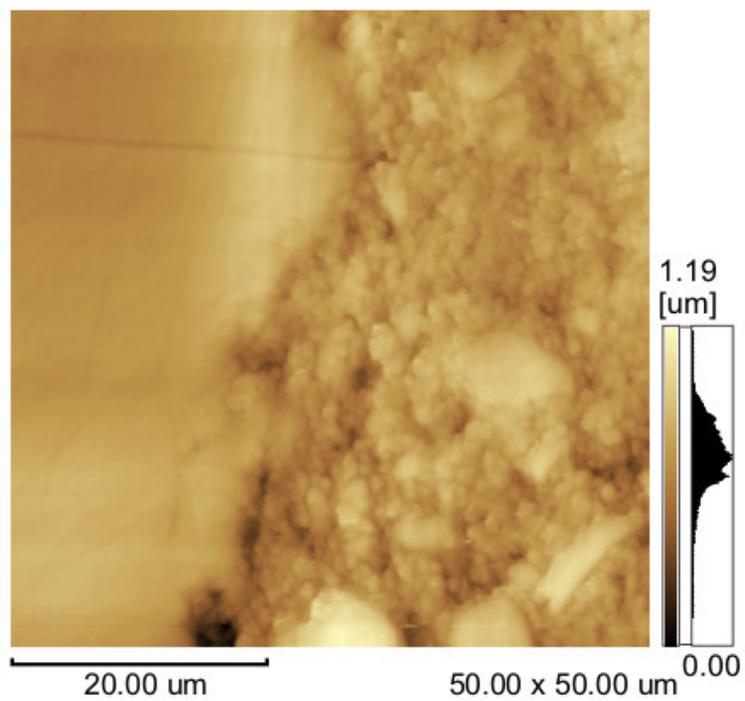


Figura 66: Imagem em duas e três dimensões da amostra referente ao tratamento de vários incrementos com luz halógena.

A



B

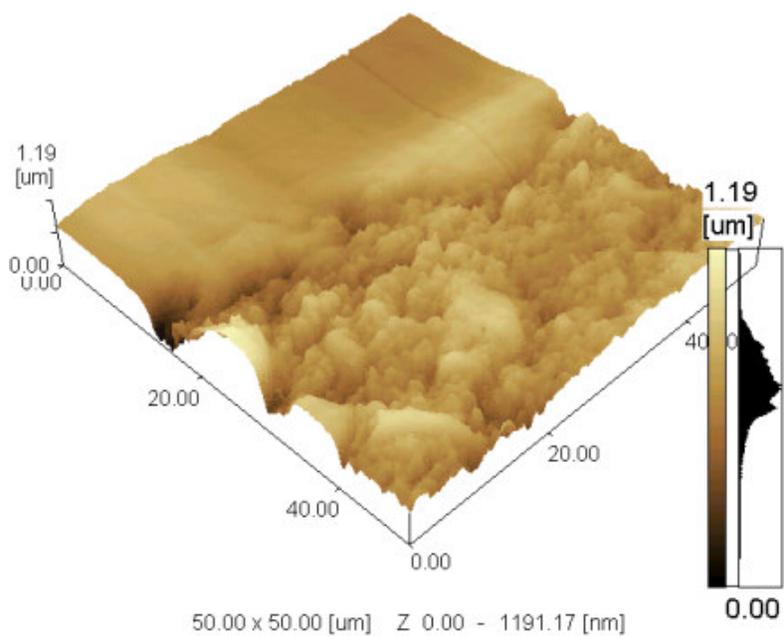


Figura 67: Imagem em duas e três dimensões da amostra referente ao tratamento com vários incrementos e LED.

As imagens topográficas das interfaces esmalte-resina obtidas por AFM foram submetidas a tratamento por *profile*. Desse modo foi possível medir as espessuras das fendas existentes. As imagens representativas são mostradas nas Figuras 68 a 71.

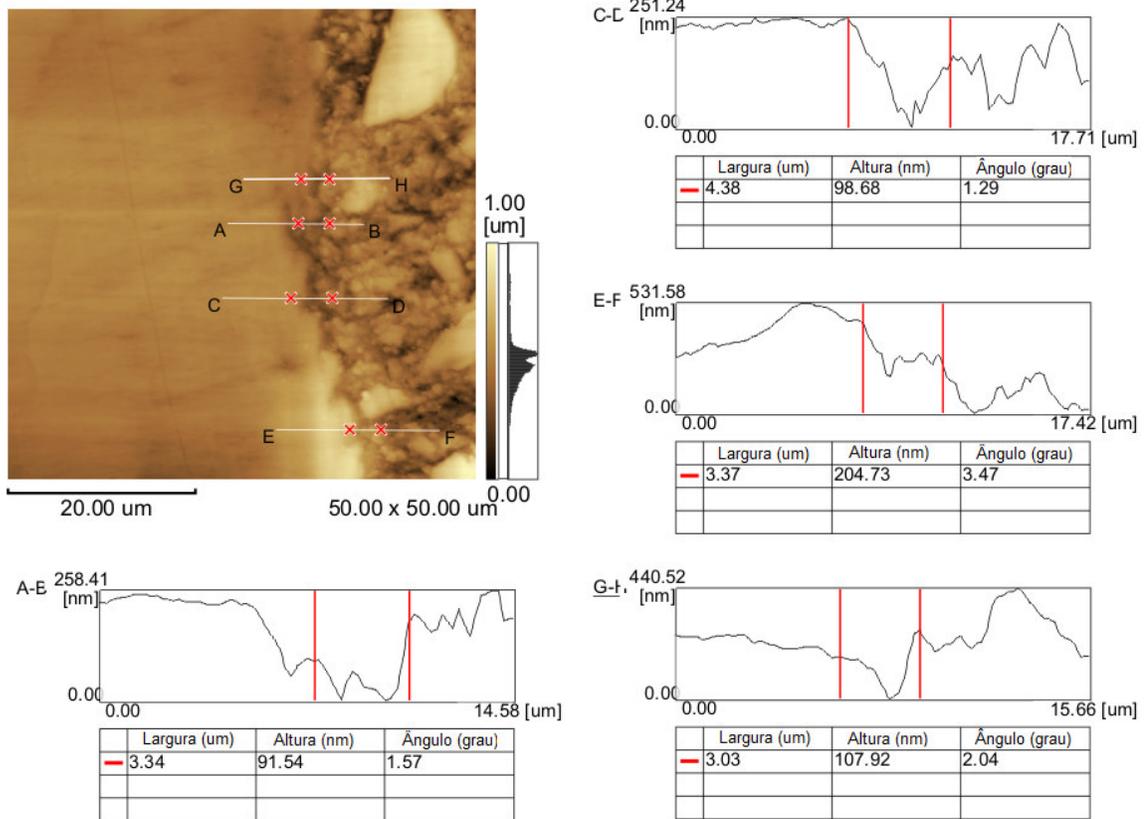


Figura 68: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de Incremento único com luz halógena.

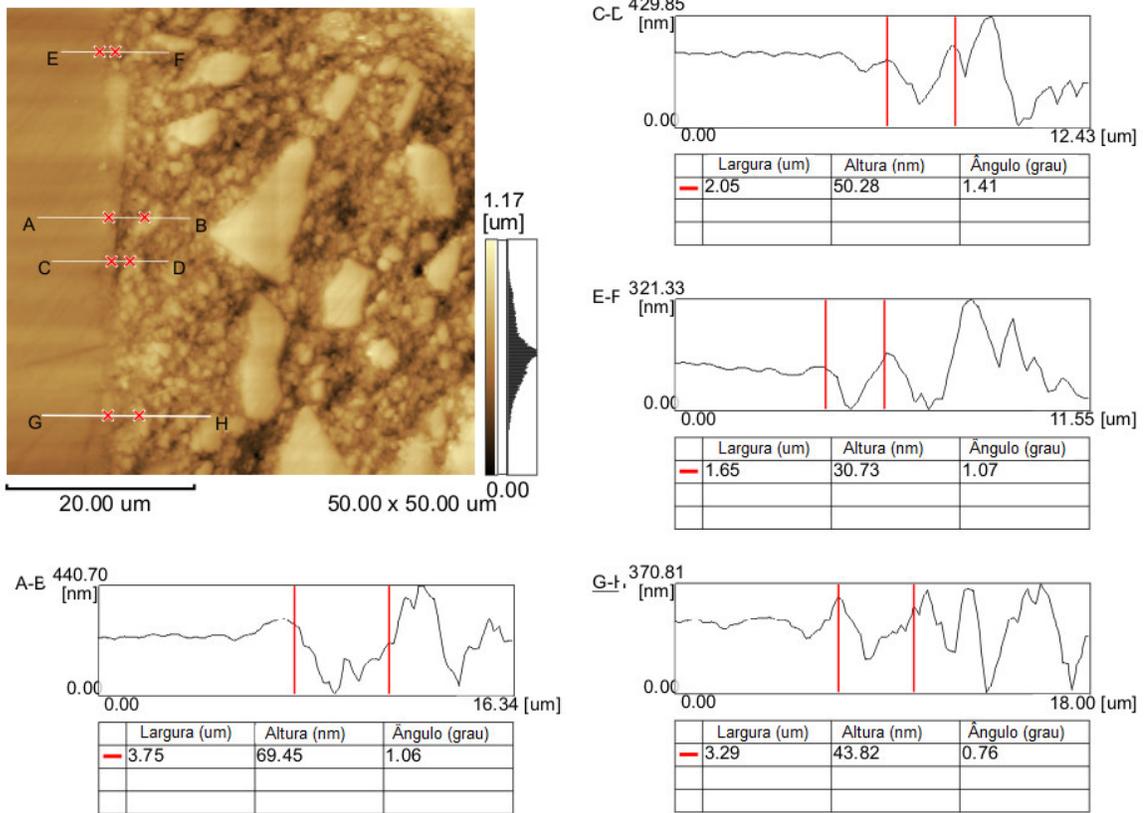


Figura 69: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de Incremento único com LED.

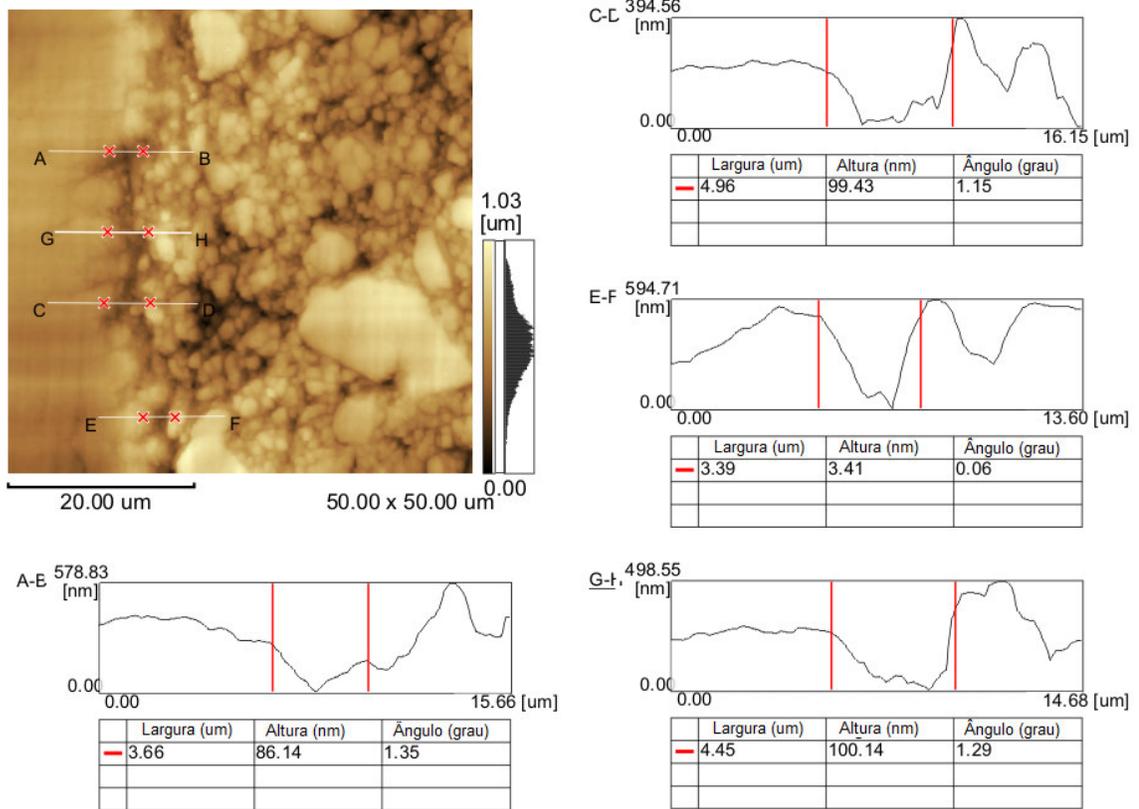


Figura 70: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de vários incrementos com luz halógena.

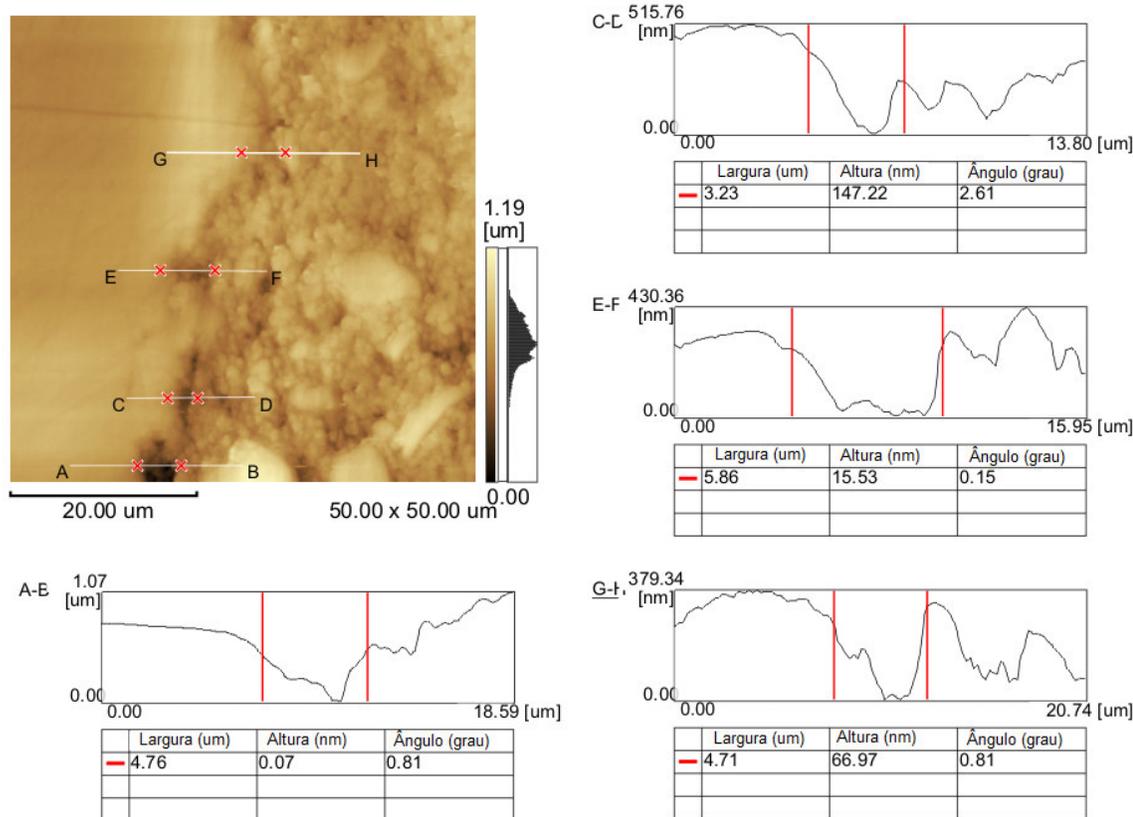


Figura 71: Imagem do perfil das amostras obtidas por AFM referente ao tratamento de vários incrementos com LED.

A contração de polimerização decorrente da aproximação dos monômeros ocasiona tensão entre a interface dente-restauração, que com o passar do tempo pode se romper e provocar infiltração de fluidos e bactérias (Sinhoreti *et al.*, 2003; Venturim *et al.*, 2004; Cilli e Araújo, 2000; Menezes *et al.*, 2001; Irie *et al.*, 2002), sendo estas os principais responsáveis pelo insucesso das restaurações com resina composta (Menezes *et al.*, 2003; Kubo *et al.*, 2004; Yoshikawa *et al.*, 2001; Camargo *et al.*, 2003). Muitas alternativas foram sugeridas para reduzir a formação de fendas, como modificações de técnicas de inserção da resina nas cavidades e a utilização de unidades fotopolimerizadoras que contribuam para melhoria das propriedades da resina (Casanova *et al.*, 2002; Cunha *et al.*, 2001).

No presente estudo nenhuma das técnicas de inserção ou unidades de luz fotopolimerizadoras utilizadas foram capazes de selar completamente a cavidade e

impedir a formação das fendas, estando de acordo com os estudos observados na literatura (**Pucci *et al.*, 2002; Venturim *et al.*, 2004**).

6.4 Conclusões Parciais

A técnica de AFM permitiu capturar as imagens da região de interface com nível nanométrico de resolução. Nestas imagens foram calculados os valores do espaçamento entre esmalte e a restauração.

Nenhuma das técnicas de inserção e fotoativação foi capaz de selar completamente a cavidade, entretanto, a técnica com incremento único fotoativada com LED foi mais efetiva na redução da fenda de contração em relação a fotoativada com Luz halógena.

6.5 Referências Bibliográficas

Amaral, C. M., Cavalcante, L. M. A., Peris, A. R., Ambrossano, G. M. B., Pimenta, L. A. F., *Ciência Odontológica Brasileira*, 8 (2), 19-24, 2005

Camargo, D. A. A., Sinhorei, M. A. C., Sobrinho, L. C., Coelho, C. S., Consani, S., *Ciência Odontológica Brasileira*, 6 (1), 11-17, 2003

Casanova, R. C., Amaral, C. M., Marchi, G. M., Pimenta, L. A. F., Costa, J. F., *Ciência Odontológica Brasileira*, 5, n. 3, 62 - 69, 2002

Cilli, R., Araújo, M. A. J., *Revista da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos*, 3, n. 1, 2000.

Collins, L. Z., Maggio, B., Liebman, J., Blanck, M., Lefort, S., Waterfield, P., Littlewood, D., Naeeni, M., Schafer, F., *Journal of Dentistry*, 32 (1), 13-17, 2004

Craig, R. G., Powers, J. M. *Materiais Dentários Restauradores*, 11^a Edição, Livraria Santos Editora LTDA, 2004

Cunha, L. G., Sinhorei, M. A. C., Sobrinho, L. C., Consani, S., Goes, M. F., *Revista da Faculdade de Odontologia São José dos Campos*, 4, n.3, 2001

Davidson, C. I., Feilzer, A. J., *Journal of Dentistry*, 25 (6), 435-440, 1997

Irie, M., Suzuki, K., Watts, D. C., *Dental Materials*, 18 (3), 203-210, 2002

- Kidd, E. A. M., *Journal of Dentistry*, 4, 199-2006, 1976
- Kubo, S., Yokota, H., Yokota, H., Hayashi, Y, *Journal of Dentistry*, 32 (3), 247-254, 2004
- Menezes, F. C. H., Saad, J. R. C., Menezes, M. P. S., Oliveira, M. A. M., *Revista Dental*, ano 2, n. 5, 2001
- Menezes, F. C. H., Souza Jr., M. H. S., Saad, J. R. C.; Menezes, M. P. S., *Jornal Brasileiro de Clinica Odontológica*, 7, n 38, 112-115, 2003
- Pucci, C. R., Silva Neto, D. R., Carvalho, M. C. A., Fernandes, R. G., Araújo, M. A. M., Valera, M. C., *JBD, Curitiba*, 1, n.1, 50 - 55, 2002
- Sinhoreti, M. A. C., Sobrinho, S., Alonso, R. C. B., Consani, S., Goes, M. F., *Ciência Odontológica Brasileira*, 6 (2), 35-40, 2003
- Uctasli, S., Tezvergil, A., Lassila, L. V. J., Vallittu, P. K., *Dental Materials*, 21, 469-475, 2005
- Vargas, M. A., Swift Jr., E. J., *American Journal of dentistry*, 7 (4), 187 - 189, 1994
- Venturim, L. A., Sobrinho, L. C., Sinhoreti, M. C., Correr, A. B., Consani, R. L. X. Souza Neto, M. D., *Revista Odonto Ciência, Faculdade de Odontologia/PUCRS*, V 19, n. 44, 2004
- Yoshikawa, T., Burrow, M. F., Tagami, J., *Dental Materials*, 17, 359-366, 2001

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO GERAL

A AFM mostrou ser uma ferramenta suficientemente útil na aquisição de imagens para caracterização da morfologia de superfícies e análise dos parâmetros estatísticos obtidos, seja dos polímeros condutores, dos sistemas de interfaces entre esmalte e materiais restauradores dentários, ou ainda na caracterização dos esmaltes submetidos a cerdas das escovas com e sem dentifrício.

As amostras foram analisadas sem necessidade de preparações adicionais como, por exemplo, as metalizações para obtenção de micrografias eletrônicas de varredura ou os pré-tratamentos e microcortes exigidos pela microscopia de transmissão.

Como grande vantagem da AFM, deve-se citar a possibilidade de múltipla utilização da amostra que permite tomá-la como controle de suas alterações nos vários experimentos à que são submetidas.

Por fim, o nível de resolução que a técnica alcança permite identificar os menores desvios seja da imagem adquirida ou dos parâmetros, Ra, Rms e área superficial das amostras, o que a torna uma ferramenta indispensável para análise de materiais inovadores e superfícies.

CAPÍTULO 8. PERSPECTIVAS

Continuar fazendo uso da AFM como técnica de caracterização de superfícies semi-condutoras como os polímeros condutores e de material biológico, já que esta claro o grande poder de aplicação que tem a técnica nessas áreas de conhecimento. Entretanto, novos desafios devem ser lançados para aplicações cada vez mais nobres e complexas da técnica. Dentre essas linhas de pesquisa de interesse do Grupo de Eletroquímica, nas quais a AFM deve ser utilizada com mais intensidade, são citadas:

Utilizar a AFM para a pesquisa dos polímeros condutores saltando da simples caracterização de filmes poliméricos *ex situ* para o desejável acompanhamento *in situ* do crescimento dos grãos dos polímeros, nos diversos meios aqui estudados. Estes estudos permitirão entender o mecanismo morfológico de polimerização, fornecendo parâmetros úteis na utilização tecnológica destes novos materiais;

Nos componentes e revestimentos dentários – acompanhar em diversos meios o desgaste do esmalte dentário e estudos de novos materiais e produtos para aplicações comerciais;

Investigação de processo de corrosão em materiais metálicos para aplicação industrial; bem como novos processos eletroquímicos utilizando novas ligas metálicas para aplicação nos processos industriais de cloro-soda;

Processos em tribologia são amplamente estudados e sua descrição viável, mas ainda pouco difundida com o emprego do AFM, é de interesse do grupo entrar neste campo de aplicação;

Na caracterização de lentes de contato e de seus contaminantes como proteínas e bactérias.

O AFM pode ser utilizado como um poderoso auxiliar na identificação/quantificação de substratos orgânicos por reação com marcadores específicos, abrindo oportunidade de estudos na área de câncer/imunomarcadores.

GLOSSÁRIO

BEAM SPLITTER é um divisor do feixe de laser que faz parte do sistema de detecção no AFM.

CREEP é o arraste; é o efeito pelo qual uma cerâmica continua a deforma-se depois de uma rápida variação de voltagem..

DOPAGEM é um processo conhecido pela a inserção (redução) ou retirada (oxidação) de elétrons em um material.

FEEDBACK é o sistema de realimentação.

FLATTERNING é a correção do ângulo de inclinação dos dados da imagem causados pela inclinação da amostra frente a ponta durante o procedimento de medida.

FRESA é uma broca diamantada ou multilaminada utilizada nos procedimentos odontológicos.

GAP é o intervalo ou lacuna que ocorre em um sistema.

HETERODYNE é um sistema para detecção óptica que ocorre quando dois comprimentos de onda da luz estiverem muito próximos, a oscilação elétrica de saída irá corresponder as diferenças das frequências das ondas incidentes.

HISTÉRESE é um comportamento não linear, no qual, a resposta resultante numa deformação mecânica de cerâmica é retardada em relação à esperada de acordo com a voltagem aplicada.

JUMP IN é a queda ou aproximação do cantiléver da amostra que surge a partir das forças atrativas entre a ponta e a amostra.

JUMP OUT é o salto, ou afastamento do cantiléver da amostra quando a força do cantiléver ultrapassa a força de adesão.

LOOP é a volta dada durante o processo de realimentação do sistema.

OPTICAL LEVER ou óptico-léver é o sistema de detecção baseado no deslocamento do laser.

PRIMER é uma substância hidrofílica que liga a água da dentina ao adesivo.

SCANNER é o tubo formado por cristais piezoelétricos que se deforma em função de um potencial elétrico aplicado.

STOP é um material feito de silicone para limitar a entrada da lima endodôntica no canal radicular, também chamado de cursor.

STRESS é a ação a um corpo de qualquer sistema em que o balanço de forças resulta em tensão ou deformação.

RMS é muitas vezes usado com medida da rugosidade da superfície determinado por microscopia de força atômica

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

Nome: José Ginaldo da Silva Júnior

Filiação: José Ginaldo da Silva e Maria Fernandes da Silva

Naturalidade: Junqueiro/AL

Nacionalidade: Brasileiro

Endereço Profissional

Instituto de Química e Biotecnologia

Av. Lourival Melo Mota, s/n

Campus A. C. Simões – BR 104 – Norte, Km 97 – Tabuleiro dos Martins – Maceió – AL, 57072-970

2. Atividade didática

2007 - 2009 – Universidade Federal de Alagoas, Maceió/AL

Professor Auxiliar I - Substituto

2006 – Universidade Federal de Alagoas, Maceió/AL

Professor Colaborador

1997 – 2001 – Centro Educacional Jorge Assunção, Maceió, AL

Professor de Matemática e Ciências

1994 – 1996 – Escola Municipal de Ensino Fundamental Aurélio Buarque de Holanda, Teotônio Vilela, AL

3. Atividades relacionadas ao ensino

Curso ministrado de Pilhas e Baterias

II Semana de Química – “Ampliando Conhecimentos”

2008

4. Atividades científicas

4.1. Trabalhos publicados em revistas e periódicos indexados de circulação internacional

Electrochemical and morphological characterization of poly(12-pyrrol-1'-yl dodecanoic acid) – Ana Júlia C. da Silva, Fred A. R. Nogueira, Odilon A. S. Araújo, **José Ginaldo Silva Jr.**, Marcelo Navarro, Josealdo Tonholo, Adriana S. Ribeiro – Synthetic Metals – in press, 2009

The effect of the conditions of electrodeposition on the capacitive properties of dinitrobenzoyl-derivative polypyrrole films – Livia M. O. Ribeiro, Juliana Z. Auad, **José G. Silva Júnior**, Marcelo Navarro, Almir Mirapalheta, Carla Fonseca, Silmara Neves, Josealdo Tonholo, Adriana S. Ribeiro – Journal of Power Sources – 177, 669-675, 2008

Atomic Force Microscopy of Removal of Dentin Smear Layers – Luiz Henrique Carvalho Batista, **José Ginaldo da Silva Júnior**, Milton Fernando Andrade Silva, Josealdo Tonholo – Microscopy and Microanalysis – 13, 245-250, 2007

Effect of whitening gels on the surface roughness of restorative materials in situ – M. F. de A. Silva, R. M. Davies, B. Stewart, W. DeVizio, J. Tonholo, **J. G. da Silva Júnior**, I. A. Pretty- Dental Materials – 22, 919-924, 2006

Electrochemical polymerization of thiophene derivative induced by Lewis acid: Electrosynthesis of poly[(R)-(-)-2-(3'-thienyl)ethyl-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] – Adriana S. Ribeiro, Livia M. O. Ribeiro, Stela M. M. Leite, **José G. da Silva Jr.**, João C. Ramos, Marcelo Navarro, Josealdo Tonholo – Polymer – 47, 8430-8435, 2006

Electrochemical and morphological characterization of poly[(R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]films deposited on ITO electrodes – Adriana Santos Ribeiro, Alisson Urbano da Silva, Livia M. O. Ribeiro, **José Ginaldo da Silva Jr.**, Marcelo Navarro, Josealdo tonholo – Journal of Electroanalytical Chemistry – 580, 313-319, 2005

Characterization by Atomic Force Microscopy of Electrodeposited Films of Polypyrrole Dinitrobenzoyl-derivative – A. S. Ribeiro, L. M. de O. Ribeiro, **J. G. Silva Jr.**, M. Navarro, J. Tonholo - Microscopy and Microanalysis – 11(supp 3), 2005

Preliminary investigation of some commercial alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis – Márcio Henrique dos Santos Andrade, Mariana Lima Acioli, **José Ginaldo da Silva Júnior**, José Carlos Pereira Silva, Eudésio Oliveira Vilar, Josealdo Tonholo – International Journal of Hydrogen Energy – 29, 235-241, 2004

Electrocatalytic Hydrogenation of Diethyl Fumarate. A Simple System Development – **José Ginaldo da Silva Júnior**, Marília O. F. Goulart and Marcelo Navarro – Tetrahedron – 55, 7405-7410, 1999

4.2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos internacionais

5th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry – Fluorescent films of dansyl derivatives: preparation, voltammetric and AFM characterization - Adriana Santos Ribeiro, Stela Marina Medeiros Leite, **José Ginaldo Silva Júnior**, Josealdo Tonholo – Dublin, Ireland, 2007

Fourth Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy – AFM of microleakage of composite resin-tooth restoration – Effect of deposition and photoactivation methods – Luiz Henrique Carvalho Batista, Guilherme José Pimentel Lopes de Oliveira, Marcos Aurélio Bomfim da Silva, José Ivo Limeira dos Reis, Lucineide de Melo Santos, **José Ginaldo da Silva Júnior**, Josealdo Tonholo – Mar del Plata, Argentina, 2007

Fourth Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy – Effect of hardness of the bristles of dental brushes on the roughness of dental enamel – an AFM “in vitro” study – **José Ginaldo da Silva Júnior**, Julia Peixoto Campos, Renata Fernandes Siqueira, Milton Fernando de Andrade Silva e Josealdo Tonholo - Mar del Plata, Argentina, 2007

Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy – AFM Characterization of dinitrobenzoyl-derivative polypyrrole films deposited on ITO electrodes – A. S. Ribeiro, L. M. de O. Ribeiro, **J. G. Silva Jr.**, M. Navarro, J. Tonholo – Ouro Preto, Brasil, 2005

Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica – Avaliação eletrocatalítica e microscópica de eletrodepósitos de Ni-W-B e Co-W-B – Aristides R. Silva, José **G. da Silva Júnior**, Josealdo Tonholo, Renato A. C. de Santana, Eudésio O. Vilar, Shiva Prasad – San José, Costa Rica, 2004

XVI Congreso de La Sociedad Iberoamericana de Electroquímica – Influencia da Espessura nas Propriedades Eletrocromicas de Filmes de Poli 3(12-(p-metoxifenoxi)dodecil)tiofeno – Adriana S. Ribeiro, **José G. da Silva Jr.**, Pedro F. dos Santos Filho, Marco-A De Paoli – San José, Costa Rica, 2004

4.3. Trabalhos completos publicados em anais de congressos nacionais

XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Síntese e Eletrodeposição do Poli[bis-1,6-(N-pirrolil)hexanol] – Alisson Urbano da Silva, **José Ginaldo da Silva Jr.**, Jadson de Lira Oliveira, Marcelo Navarro, Josealdo Tonholo, Adriana Santos, Ribeiro – São Paulo, Brasil, 2007

VI Encontro SBPMat – Photoelectrochemical and transport properties of dansyl-based fluorescent devices – Adriana Santos Ribeiro, Ana Júlia Cavalcante da Siva, Evandro Jose Tavares de Araujo Gouveia, Marcos Vinícius Dias Vermelho, Pedro Valentim dos Santos, **José Ginaldo da Silva Júnior**, Josealdo Tonholo - Rio Grande do Norte, Brasil, 2007

V Encontro SBPMat – Preparation and Morphological characterization of the Fluorescent Films Based on Polymer Derivatives – **José Ginaldo da Silva Junior**, Stela Marina Leite, Adriana Santos Ribeiro, Josealdo Tonholo – Santa Catarina, Brasil, 2006

Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – Remoção de Corante em Águas Residuais por Eletroflotação – **J. G. Silva Jr.**, J. I. Soletti, S. H. V. Carvalho, C. P. L. Zanta – Paraná, Brasil, 2006

23ª Reunião Anual SBPqO – Contribuições da Microscopia de Força Atômica ao Estudo da Biomodificação Radicular – Batista LHC, **Silva-Júnior JG**, Silva MFA, Tonholo J – São Paulo, Brasil, 2006

23ª Reunião Anual SBPqO – Efeito da Ciclagem de pH e Escovação Simulada na Rugosidade Superficial de Duas Resinas Compostas – Penteado RAPM, Liporoni PCS, Queiroz CS, **Silva-Júnior JG**, Silva MFA, Tonholo J – São Paulo, Brasil, 2006

XX CSBMM – Effect of the Deposition Charge, Electrolyte and Substituent on the Morphological Properties of Polypyrrole Derivatives Films – Ribeiro, A. S., Ribeiro, L. M. de O., **Silva Jr., J. G.**, Navarro, M., Tonholo, J. – São Paulo, Brasil, 2005

28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Influência do Eletrólito na Morfologia de Filmes de Poli[(R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoi)-alfa-fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila] – Ribeiro, A. S., Ribeiro, L. M. O., Navarro, M., Tonholo, J., **Silva Jr., J. G.** – Minas Gerais, Brasil, 2005

27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Caracterização de Filmes de Poli[(R)-(-)-N-(3,5-dinitrobenzoi)-alfa-fenilglicinato de 3-(1-pirrolil)propila] por AFM – Silva, A. U., Ribeiro, L. M. O., **Silva Jr., J. G.**, Navarro, M., Tonholo, J., Ribeiro, A. S. - Bahia, Brasil, 2004

4.4. Trabalhos completos publicados em anais de congressos locais

Congresso Acadêmico 2008 – Degradação Eletroquímica do Resíduo Industrial do Corante Índigo Blue – **José Ginaldo da Silva Júnior** – Maceió, Alagoas, 2008

I Semana Acadêmica FCBS – Análise da Rugosidade Superficial de Duas Resinas Compostas Submetidas à Escovação Simulada – Penteado, Roberta A. P. M., **Silva-Júnior, José Ginaldo**, Silva, Milton F. A., Tonholo, J., Liporoni, Priscila C. S., Queiroz, Celso S. – Maceió, Alagoas, 2006

5. Atividade acadêmica

Doutorado em Química e Biotecnologia

Universidade Federal de Alagoas

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) - Conceito 4

Título: Microscopia de força atômica aplicada a sistemas eletroquímicos e biológicos de interesse

Orientador: Josealdo Tonholo

Co-orientador: Adriana Santos Ribeiro

Setembro/2009

Mestrado em Química e Biotecnologia

Universidade Federal de Alagoas

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) - Conceito 4

Título: Microscopia de Força Atômica: Uma poderosa ferramenta para eletroquímica e odontologia

Orientador: Josealdo Tonholo

Co-orientador: Adriana Santos Ribeiro

Janeiro/2006

Bacharelado em Química

Universidade Federal de Alagoas

Abril/2004

Técnico em Química Industrial

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia/AL

Novembro/1993

6 Cursos realizados

I Escola de Nanotubos de Carbono: Ciência e Aplicações

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte - MG, 2008

25º Curso Introductório de Microscopia Eletrônica de Transmissão

Universidade de São Paulo

Piracicaba – SP, 2008

Nanotribology and Nanomechanics and Applications to MENS/NEMS, BioMENS/BioNEMS and Biomimetics

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro - RJ, 2007

Escuela de Materiales Nanoestructurados Caracterización mediante el empleo de luz sincrotrón

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas

La Plata - BA, Argentina, 2007

I Escola de Nanofabricação

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro - RJ, 2007

1ª Escola de Eletroquímica

Universidade de São Paulo

São Paulo - SP, 2006

7 Prêmios

Prêmio FINEP de Inovação Tecnológica/2001