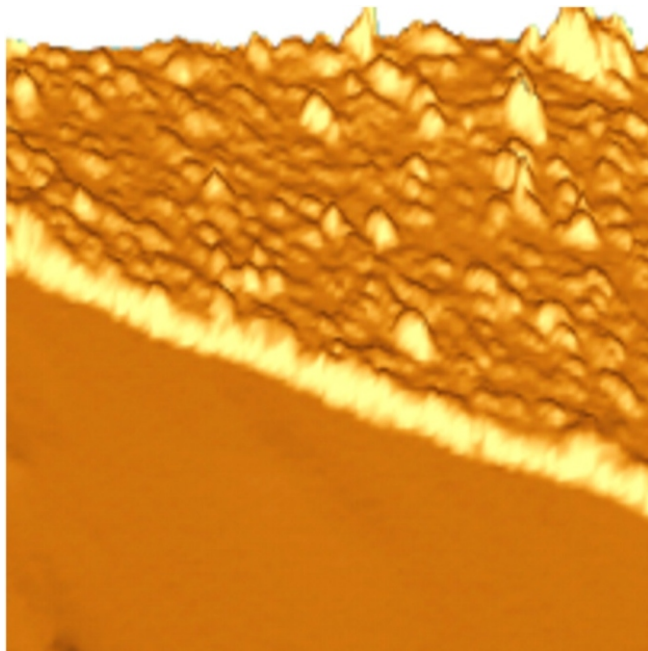


Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica

Rubens Bernardes Filho¹
Luiz Henrique Capparelli Mattoso²

Imagem: Rubens Bernardes Filho



A microscopia de varredura de força (MVF - SFM "scanning force microscopy") também conhecida como microscopia de força atômica (MFA - AFM "atomic force microscopy") tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros (Jandt (1998), Schneider & Herrmann (2001) e Hodges (2002)), devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escalas. Apresenta várias vantagens em relação às microscopias eletrônica (ME) de varredura e eletrônica de transmissão, para estudo de polímeros, entre elas: dispensar o uso de vácuo ou de recobrimento da amostra, a possibilidade de se realizar medidas diretas de altura e rugosidade, além de, para estruturas ordenadas, poder obter imagens com resolução atômica. As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulômbica (AFM - modo contato), força de van der Waals (AFM modo não contato e contato intermitente) (Meyer, 1992), força magnética (MFM), força elétrica (MFE), força de atrito entre outras (Jandt, 1998).

Embora a AFM apresente várias vantagens em relação à ME, quanto a preparação das amostras e obtenção de imagens, ela não pode substituir totalmente esta no estudo de polímeros e deve ser vista como uma técnica complementar, que permite obter várias informações sobre as superfícies dos materiais: i) possibilidade de se realizar medidas em ar e em meio líquido (Morris et al., 2001), permitindo a obtenção de imagens de polímeros em seu

estado funcional; ii) obtenção de imagens com resolução centenas de vezes superior a ME (análise de estruturas na escala nanométrica); iii) custo operacional inferior aos microscópios eletrônicos existentes no mercado.

Compreender o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é fundamental para entender sua gama de aplicações. Ele trabalha de forma semelhante a uma agulha de toca-disco (vinil), onde, no lugar da agulha (probe), se encontra o cantilever, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucas micra. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms (Å). Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento, onde um feixe de laser incide sobre o cantilever e refletindo em um sensor, de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem (Figura 1).

Durante a varredura da amostra podem atuar forças de atração ou repulsão, que variam em função da distância entre o cantilever e a amostra (Figura 2). Forças de atração podem ter origem tanto em fatores físicos, como a capilaridade, ou químicos como a afinidade entre o cantilever e a amostra. A força de repulsão se deve a interação coulômbiana. A figura 2 apresenta um esquema das forças envolvidas na MVF em algumas de suas

¹ Pesquisador - Embrapa Instrumentação Agropecuária. C P 741, CEP 13560-970 São Carlos-SP. rubens@cnpdia.embrapa.br
² Pesquisador - Embrapa Instrumentação Agropecuária. C P 741, CEP 13560-970 São Carlos-SP. mattoso@cnpdia.embrapa.br

diferentes forma de varredura. Para modo contato a varredura ocorre com a agulha se movendo próxima à amostra.

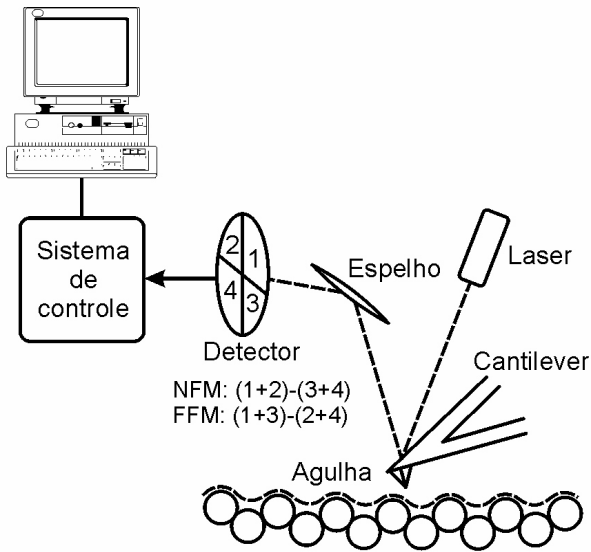


Figura 1 - Diagrama de funcionamento do microscópio de varredura de força.

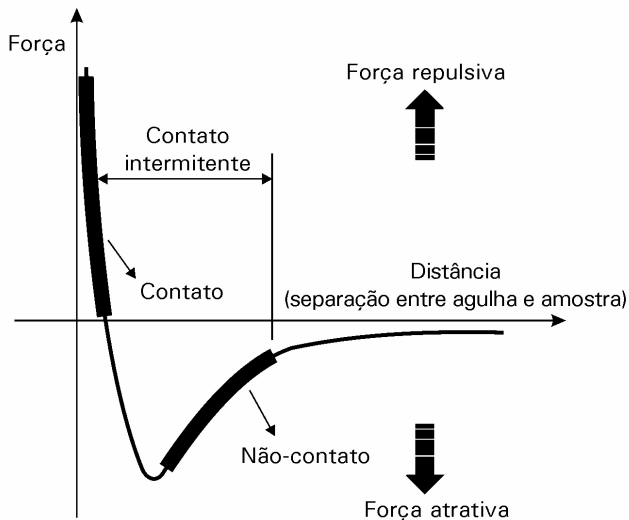


Figura 2 Mapa de forças entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho do microscópio de força atômica.

A imagem obtida na AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do cantilever. Este é uma das principais fontes de artefatos de imagem nesta técnica.

Os diferentes modos de se obter imagem variam em função de vários fatores: amostra, tipo de cantilever utilizado, tipo de varredura. A primeira informação que deve ser obtida sobre a amostra é se ela é rígida ou não, isto vai determinar se será utilizado o modo contato, contato intermitente ou não contato. Normalmente, as imagens de amostras de filmes finos são obtidas nos modos de contato intermitente ou não-contato, onde as interações do cantilever com a amostra são menos severas, o que diminui a possibilidade de danos tanto na amostra como na agulha.

Existem várias formas de se obter imagens com um microscópio de força atômica e sua compreensão é fundamental para entender as potencialidades de seu uso. Um conceito importante para o entendimento do funcionamento do microscópio de força atômica é a curva de força que serve para quantificar a interação entre a agulha e a amostra. A figura 3 mostra uma curva de força onde é apresentado o comportamento do cantilever durante o processo de aproximação e afastamento em relação à amostra. No ponto 1 o cantilever não está em contato com a amostra, isto ocorre no ponto 2, após o contato, o cantilever é posicionado entre os pontos 2 e 3, quanto mais próximo à amostra maior a força exercida sobre esta. No afastamento atua uma força de adesão entre o cantilever e a amostra que possui valor de δ_{max} .

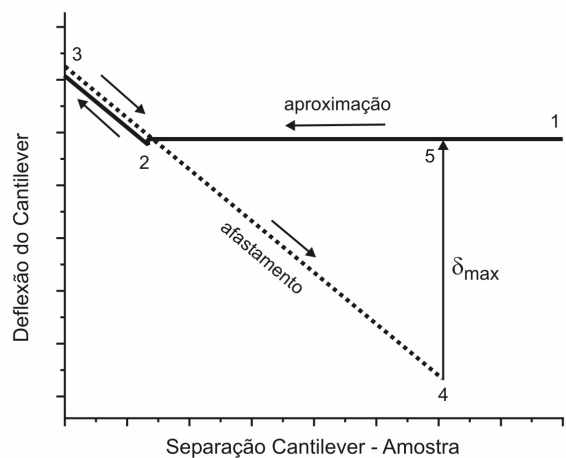


Figura 3 Curva de força mostrando a aproximação e o afastamento entre a agulha e a amostra em um experimento para verificar a adesão.

Modo contato

Neste modo de operação é utilizado um cantilever com baixa constante de mola, na faixa de 0,02 a 2 N/m. A imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra. Durante esta varredura o sistema de realimentação/controle monitora o feixe de laser refletido pelo cantilever mantendo constante a força exercida pelo cantilever sobre a amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas onde a varredura da agulha do cantilever não danifica a amostra. Outra dado importante é a deposição de água sobre a superfície da amostra que pode causar, devido a efeito de capilaridade, a fixação do cantilever na amostra. Nesta situação não se obtém imagem, pois não ocorre o deslocamento deste sobre a amostra. Quando a amostra é hidrofílica e há acúmulo acentuado de água em sua superfície, o δ_{max} pode atingir valores grandes e impedir o deslocamento da agulha sobre a amostra. Nestes casos deve-se utilizar os modos de contato intermitente ou não contato.

Modo de força lateral

Esta informação é obtida quando se utiliza o modo contato de operação. Durante a varredura da amostra o

cantilever sofre torção, devido a força de atrito entre a agulha e a amostra. Esta força varia em função da geometria e composição da amostra em análise. Esta informação pode ser muito útil para identificar regiões compostas por diferentes materiais, pois a força de atrito varia significativamente em função do material da amostra. No estudo de polímeros pode ser utilizada para identificar diferentes materiais em blendas poliméricas.

Modos não-contato e contato intermitente.

Neste modo de operação é utilizado cantilever bem mais rígido do que o utilizado para modo contato, para este tipo de varredura a constante de mola varia de 10 a 80 N/m. No caso do modo contato intermitente (*Tapping Mode™*) a agulha do cantilever vibra em alta frequência, dezenas a centenas de kilohertz, sobre a amostra tocando-a suavemente durante a varredura, podendo ocorrer contaminação do cantilever com material retirado da amostra, durante o contato. Quanto maior a constante de mola, mais rígido o cantilever e conseqüentemente maior será frequência de oscilação deste durante a varredura.

No caso do modo não-contato o cantilever oscila sobre a amostra sem tocá-la. Neste caso não há contaminação da agulha, com material retirado da amostra. Nesta situação as imagens obtidas apresentam menos detalhes que as obtidas em modo contato ou contato intermitente, pelo fato da varredura ocorrer com a agulha mais afastada da amostra.

Apesar da versatilidade das técnicas de AFM deve-se salientar que a informação obtida é sempre da superfície de estudo não podendo, até o momento, ser obtidas informações a cerca que camadas internas do material. Outra informação importante é que as amostras devem ser razoavelmente planas, pois a diferença máxima de alturas permitida para utilização destas técnicas, é de 10 μm . Isto obriga a busca, durante a preparação de amostras, de substratos planos como: mica, grafite pirolítico, vidro ou quartzo polidos entre outros materiais. O uso de substratos planos ajuda a prevenir o possível aumento da rugosidade obtida por "contaminação" da rugosidade proveniente de suporte de amostra com defeitos de polimento, principalmente na deposição de monocamadas de moléculas orgânicas, filmes de Langmuir-Blodgett, moléculas de DNA e etc (Jandt, 1998).

O uso do AFM para estudo de polímeros tem se difundido muito, uma vez que, o custo e manutenção do equipamento é bem inferior ao dos microscópios eletrônicos modernos, além de permitir obter novas informações sobre a superfície de polímeros, tais como: morfologia, distribuição de fases em blendas e compósitos, dados tribológicos, conformação de cadeias poliméricas entre outras aplicações (Kundu et al., 2003). A Figura 4 apresenta uma imagem de AFM onde um substrato de PET (poli(tereftalato de etileno)) foi recoberto parcialmente com polianilina (PANI). O degrau observado na figura é devido a camada de polianilina (figura 4a e 4c). O AFM por sua característica tipicamente topográfica pode ser utilizado para medida da espessura deste filme.

Além disso, a rugosidade e a morfologia da amostra podem ser analisadas, fazendo uma varredura pelo AFM com maior resolução como mostra a Figura 4(b), onde se observa a presença de uma morfologia globular da polianilina, cuja análise quantitativa pode ser feita, por exemplo, pela frequência de ocorrência dos glóbulos. Na figura 4(c) é evidenciada a diferença de rugosidade entre os filmes de PET e polianilina. As imagens, de amostras de PET-PANI foram obtidas com o microscópio de força atômica Topometrix TMX 2010 Discoverer da Embrapa Instrumentação Agropecuária.

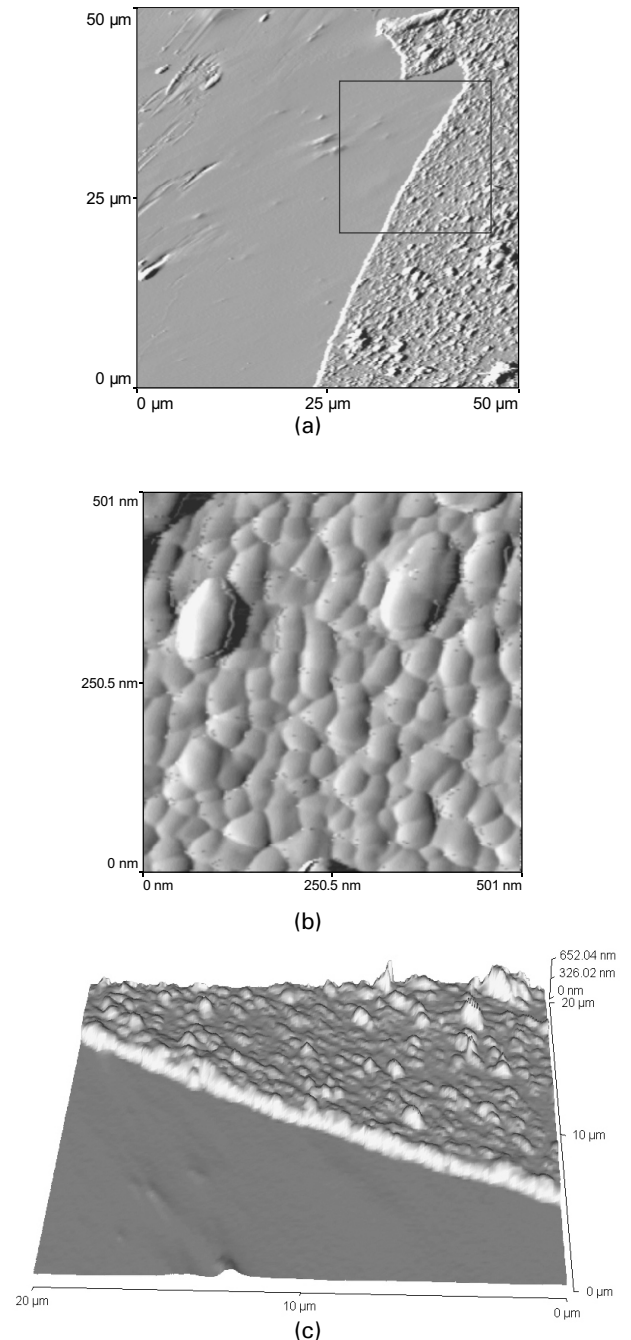


Figura 4. Imagem de AFM pelo modo não-contato mostrando o recobrimento parcial de polianilina sobre o filme de PET (a). A área demarcada, com um quadrado, é apresentada tridimensionalmente evidenciando o degrau de polianilina (c). Na figura (c) é evidenciada a natureza globular do filme de polianilina.

Utilizando o modo de força modulada do AFM é possível também detectar variações entre os diferentes componentes de uma blenda polimérica, pois pode-se obter imagens cujo contraste é função da rigidez do polímero (Thomann et al., 1998). Desta forma a técnica de AFM pode diferenciar os materiais constituintes mesmo que não haja diferença na topografia na blenda. Isto é feito utilizando-se o modo de contato intermitente com detecção em fase, onde a dureza de cada material ocasionará alteração na fase de detecção do cantilever que vibra durante a varredura da amostra. Outra aplicação desta técnica foi realizada por Qian et al. (1996) que observou a forma como as partículas de poliestireno foram espalhadas por um atomizador sobre uma superfície de mica, a partir de soluções diluídas de poliestireno monodisperso, obtendo que a morfologia varia com o tipo de solvente utilizado e o tempo de secagem. Oh et al. (2003) utilizaram várias técnicas de microscopia eletrônica e AFM, entre elas contato intermitente com detecção em fase, para estudar a compatibilização de blendas poliméricas de polipropileno e borracha natural. O AFM das interfaces revelou aumento de rugosidade que teve como consequência o aumento da adesão entre as partes o que melhorou as propriedades mecânicas das blendas assim produzidas.

No estudo de filmes poliméricos ultra-finos, na faixa de 60 a 800 nm, o uso de microscopia de força atômica em contato intermitente permite a obtenção de dados topográficos sem danos ao filme em estudo (Pientka, 2003). Outra aplicação interessante de AFM é o seu uso para obter imagens de superfícies poliméricas em meio aquoso onde se elimina os problemas causados pela tensão superficial da água adsorvida nas amostras (Hodges, 2002).

A microscopia força atômica também permite realizar mapeamento de cargas elétricas em superfícies carregadas, esta é uma informação bastante importante para o estudo de blendas e compósitos condutores elétricos, pois permite visualizar e identificar as áreas que apresentam maior concentração de cargas. Nesta mesma linha de trabalho existe ainda a possibilidade de realizar medidas de força magnética o que permite mapear domínios magnéticos em superfícies magnetizadas.

Referências Bibliográficas:

- HODGES, C. S. Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids. *Advances in Colloid And Interface Science*, Amsterdam, v. 99 p. 13-75, 2002.
- JANDT, K. D. Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials. *Materials Science and Engineering R.: Reports*, Lausanne, v. 21, p. 221-295, 1998.
- KUNDU, P. P.; BISWAS, J.; KIMA, H.; CHOE, S. Influence of film preparation procedures on the crystallinity, morphology and mechanical properties of LLDPE films. *European Polymer Journal*, New York, v. 39, n. 8, p. 1585-1593, 2003.
- MEYER, E. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, Oxford, v. 41, p. 3-49, 1992.
- MORRIS, V. J.; MACKIE, A. R.; WILDE, P. J.; KIRBY, A. R.; MILLS, E. C. N.; GUNNING P. Atomic force microscopy as a tool for interpreting the rheology of food biopolymers at molecular level. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, London, v. 34, p 3-10, 2001.
- OH, J. S.; ISAYEV, A. I.; ROGUNOVA, M. A. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. *Polymer*, Oxford, v. 44, p. 2337-2349, 2003.
- PIENTKA, Z.; BROZOVA, L.; BLEHA, M.; PURI, P. Preparation and characterization of ultrathin polymeric films. *Journal of Membrane Science*, Amsterdam, v. 214, p. 157-161, 2003.
- QIAN, R. Y.; SHEN, J. S.; BEI, N. J.; BAI, C. L.; ZHU, C. F.; WANG, X. W. Morphological observations of single-chain glassy polystyrene by means of tapping mode atomic force microscopy. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Basel, v. 197, n. 7, p. 2165-2174, 1996.
- SCHNEIDER, K.; HERRMANN, V. Semi-quantitative mechanical characterizations of fibre composites in the sub-micron-range by SFM. *Composites: Part A*, Kidlington, v. 32, p. 1679-1687, 2001.
- THOMANN, Y.; CANTOW, H. J.; BAR, G.; WHANGBO, M. H. Investigation of morphologies and nanostructures of polymer blends by tapping mode phase imaging. *Applied Physics A*, Berlin, v. 66, p. 1233-1236, 1998.

Comunicado Técnico, 53

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2003: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Secretária Executiva: Janis Aparecida Baldovinotti
Membros: Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Rubens Bernardes Filho,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Membro Suplente: Débora Marcondes B. P. Milori

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Odílio B. Garrido de Assis
Revisão de texto: Janis Aparecida Baldovinotti
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane