

CAPÍTULO 15

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Idelma A. A. Terra,¹ Pedro H. B. Aoki,² Jorge A. de M. Delezuk,³ Maria Alice Martins,⁴ Anny Manrich,⁴ Maycon Jhony Silva,^{4,5} Mardoqueu M. da Costa,⁶ Bruno B. M. Torres,⁷ Waldir Avansi Junior,⁵ Claudia Santana Gonçalves Ferreira,⁷ Marcos da Silva Sousa,⁷ Diogo Volpati,⁸ Paulo Barbeitas Miranda⁷

-
- 1 Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação, São Carlos, SP, Brasil
 - 2 Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita (Unesp), Campus de Assis, Assis, SP, Brasil
 - 3 Instituto Federal do Paraná, Campus de Irati, Irati, PR, Brasil
 - 4 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil
 - 5 Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil
 - 6 Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo, SP, Brasil
 - 7 Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil
 - 8 Division of Solid State Physics and Nano Lund, Lund University, Lund, Sweden

15.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

15.1.1 INTRODUÇÃO

Para obter uma boa caracterização de propriedades físico-químicas de novos materiais, e posteriormente uma aplicação tecnológica, faz-se necessário que diferentes técnicas de caracterização sejam empregadas. Nesta seção serão abordadas algumas dessas técnicas de caracterizações ópticas, nas quais há interação da radiação eletromagnética com a matéria, e são usadas em uma ampla gama de problemas nas ciências biológica, física e química. Entre as técnicas apresentadas estão: Absorção, Luminescência, Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman.

15.1.1.1 Bases Teóricas

A seguir serão introduzidos alguns conceitos e terminologias da mecânica quântica, os quais serão empregados ao longo do texto.

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (luz visível, ondas rádio, Raio X etc.) com a matéria (material estudado), o qual permite interpretar e às vezes prever como será esta interação. Dessa forma, são empregadas para o estudo de propriedades físico-químicas, de diferentes materiais em diferentes estados (sólido, líquido ou gasoso).

15.1.1.2 Propriedades da luz

Como mostrado na Figura 15.1.1 o espectro eletromagnético é geralmente dividido nas seguintes regiões: Raios gama, Raio X, Ultravioleta (UV), Visível (Vis), Infravermelho (IV), Micro-ondas e Ondas de rádio. Todas essas radiações são ondas eletromagnéticas transversais, compostas por campos elétrico e magnético oscilantes, e perpendiculares entre si e à direção de propagação. Essas ondas propagam-se com a mesma velocidade, $c \sim 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, velocidade da luz no vácuo.

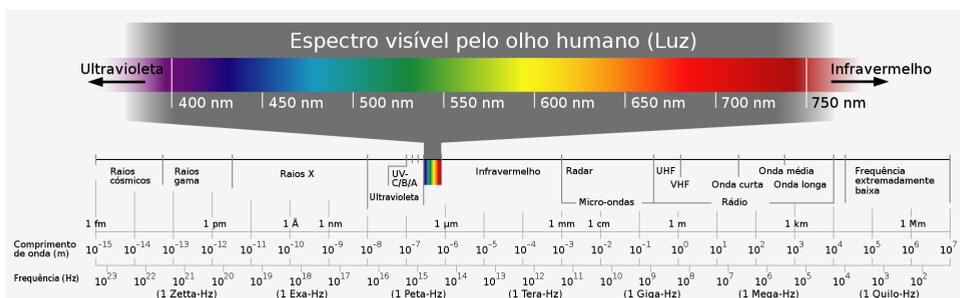


Figura 15.1.1 – Regiões do espectro eletromagnético.¹

A relação entre a frequência de propagação de cada onda (ν) e o comprimento de onda (λ) da mesma é dada por:

$$\lambda \nu = c \quad (15.1.1)$$

Outra forma de descrever a radiação eletromagnética é pelas suas respectivas energias do fóton (E) e número de onda ($\bar{\nu}$), o qual é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros, e é muito usado na espectroscopia na região do infravermelho. A inter-relação entre essas grandezas é mostrada na Equação (15.1.2):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (15.1.2)$$

onde h é a constante de Planck igual a $6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{2-4}$

Na Figura 15.1.1 é possível observar que a luz UV-Vis apresenta energia mais elevada do que a do IV.

15.1.2 ABSORÇÃO/TRANSMISSÃO

15.1.2.1 Coeficiente de absorção – Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia de absorção óptica é um dos mais antigos campos científicos. Como mostrado na Figura 15.1.2 (a), durante o processo de absorção óptica, os elétrons de um íon que se encontram no estado fundamental (E_0) são excitados por fótons absorvidos, com energia $h\nu$, mudando para um nível de energia superior (E_1). Essa transição só ocorre se $E_1 - E_0$ (ΔE) for igual $h\nu$, variação de energia entre os níveis de energia, sendo ν a frequência do fóton absorvido. Sendo assim, a absorção se dá devido à interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas, que constituem o material.

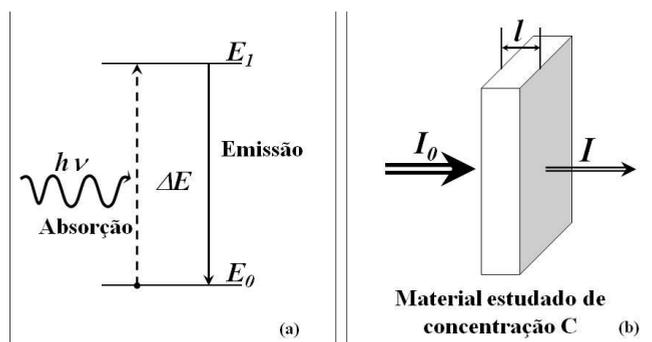


Figura 15.1.2 – (a) Diagrama de níveis de energia simplificado com representação do processo de absorção e emissão (luminescência); (b) Processo de absorção em uma amostra com espessura l e de concentração de espécies absorventes.

A quantidade de luz transmitida (T) por um material, após o processo de absorção depende de vários fatores, como: a quantidade de luz incidente (I_0), a quantidade de luz refletida e absorvida pelo material, a energia de fóton ($\Delta E = h\nu$), a espessura da amostra (l), a concentração de espécie absorvente (C), entre outras.²⁻⁴ Uma amostra com uma concentração C de espécies absorventes, com espessura l, irradiada por um feixe de luz de intensidade (I_0) (referência ou inicial), tem parte da luz absorvida, de tal forma, que o fluxo de luz diminui, deste modo a intensidade (I), transmitida é menor do que I_0 (Figura 15.1.2 (b)).

Duas são as formas mais comum de expressar a relação entre a intensidade de luz incidente (I_0) e a intensidade (I) transmitida, primeiramente pela relação entre elas:

$T = \frac{I}{I_0}$, chamada de transmitância, e por meio da absorbância (A), empregada em medidas quantitativas e definida como:

$$A = -\log T \quad (15.1.3)$$

Transmitância percentual também é usada: $\%T = 100T$.

A absorbância também pode ser expressa por meio da Lei de Lambert-Beer, a qual leva em consideração a concentração de espécie absorvedora de luz na amostra (C), bem como a espessura da mesma (l), como mostrada a seguir:

$$A = \alpha Cl \quad (15.1.4)$$

onde: α é a absortividade molar da substância.³

15.1.2.2 Espectrofotômetro: medida de absorção óptica

Os espectrofotômetros ópticos trabalham de diferentes modos para medir a densidade óptica, absorbância e transmitância. Entre os inúmeros arranjos experimentais possíveis para montagem de um espectrofotômetro, para medir e registrar as medidas de absorção destacamos os de feixe único e feixe duplo, mostrados nas Figuras 15.1.3 (a) e 15.1.3 (b) respectivamente.²

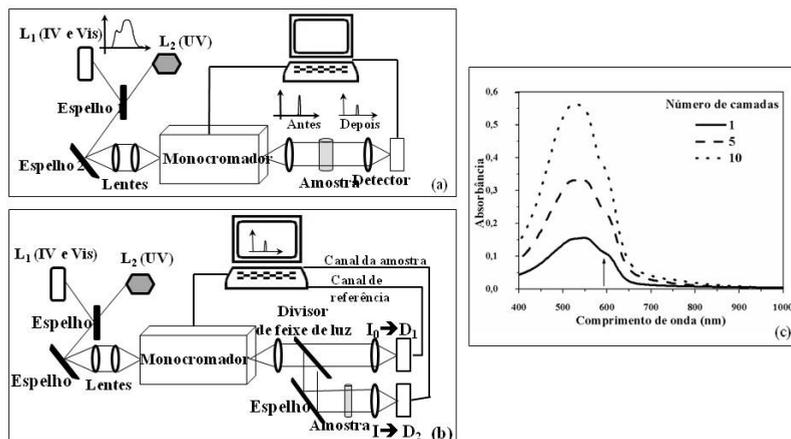


Figura 15.1.3 – Arranjo experimental de espectrofotômetros de absorção (a) de feixe simples; e (b) de feixe duplo; (c) Espectros de absorção UV-Vis de filmes finos de Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de ouro (AuNps) encapsulada, obtidos pela técnica Langmuir-Schaefer. Variação da intensidade de absorção em função do número de camadas de filme. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁵

Os componentes básicos são os mesmos para ambos os modos, conforme mostram as Figuras 15.1.3 (a) e 15.1.3 (b). Inicialmente, uma fonte de luz (L_1 e L_2), geralmente, uma lâmpada de tungstênio para as regiões Vis e IV e uma lâmpada de Deutério para região UV. A luz emitida pelas lâmpadas é focalizada na entrada de um monocromador, cuja função é selecionar uma única frequência (comprimento de onda) e focá-la sobre a amostra estudada. Em seguida, para medir a intensidade de cada feixe monocromático (após atravessar a amostra) há um detector, o qual pode ser uma fotomultiplicadora para detecção na região do UV-Vis e/ou uma célula de Sulfeto de chumbo (PbS) para detecção na região do IV. E, finalmente o computador que exibe e grava o espectro de Absorção. O espectrofotômetro de feixe único (Figura 15.1.3 (a)) apresenta problemas de detecção, pois os espectros são afetados espectral e temporalmente pela variação na intensidade de luminosidade das lâmpadas. Por isso, foram desenvolvidos os espectrofotômetros de feixe duplo, para amenizar esses efeitos. A principal mudança desse espectrofotômetro como mostrado na Figura 15.1.3 (b) é a divisora de feixe de luz, que garante dois feixes com igual intensidade, os quais são direcionados para dois canais diferentes, sendo uma referência e o outro a amostra com I_0 e I , respectivamente. Ambos os sinais são detectados por detectores iguais, D_1 e D_2 . Dessa forma, as variações de intensidade do feixe iluminador afetam ambos os feixes, tanto de referência quanto o da amostra da mesma forma, minimizado assim os efeitos na absorção resultante.^{2,4}

A Figura 15.1.3 (c), apresenta um exemplo de espectros de absorção (UV-Vis) obtido em um espectrofotômetro comercial, de feixe único. Os espectros mostram a variação de absorbância de filmes finos poliméricos de Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de ouro (AuNps) encapsulada, obtidos pela técnica Langmuir-Schaefer

em função do comprimento de onda (400 a 1.000 nm). Observa-se o aumento da absorbância em função do número de camadas do filme, e uma saliência entorno de 600 nm devido à variação na conformação do filme. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁵

15.1.3 LUMINESCÊNCIA

Quando um sistema (material) é submetido a algum tipo de estímulo e absorve energia, o mesmo tende a ficar num estado excitado, como citado anteriormente (Figura 15.1.2 (a)). Entretanto, após alguns instantes o sistema retorna ao estado fundamental de energia, e isto ocorre por meio da emissão espontânea de fótons, e este processo é chamado de luminescência.

Os tipos de luminescência estão relacionados com os diferentes mecanismos de excitação, por exemplo: Fotoluminescência (Luz), Catodo luminescência (elétrons), Radioluminescência (raios X,); Termoluminescência (calor); Eletroluminescência (campo elétrico ou corrente); Quimioluminescência e bioluminescência (reações químicas); triboluminescência (energia mecânica) entre outros.⁴

15.1.3.1 Fluorímetro: medida de luminescência

Para as medidas de luminescência geralmente se usa um fluorímetro comercial, o qual pode apresentar diferentes arranjos experimentais. Na Figura 15.1.4 (a) é mostrado um esquema característico de um fluorímetro, onde os principais elementos ópticos são destacados. A excitação da amostra estudada é realizada por um conjunto formado pela fonte de excitação (Lâmpada) e monocromador, este último tem a função de selecionar do comprimento de onda de excitação (λ_{Exc}). A excitação também pode ser produzida usando uma fonte monocromática, por exemplo, um LASER, em vez da lâmpada e do monocromador, como enfatizado na Figura 15.1.4 (a). A luz emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes e focalizada na entrada de um segundo monocromador. Finalmente, tem-se um detector específico, para região espectral analisada, conectado a um computador para aquisição dos dados.²

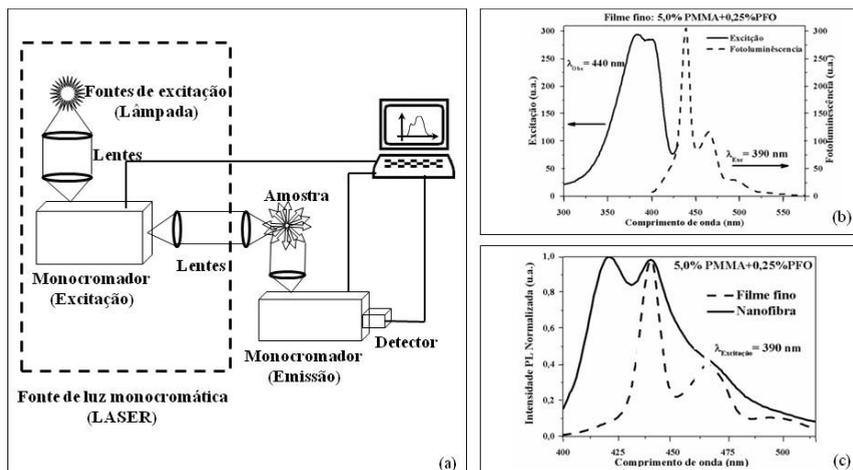


Figura 15.1.4 – (a) Diagrama esquemático mostrando os principais elementos para medida de espectros de fotoluminescência; (b) Espectros de Excitação e fotoluminescência de filme fino de PMMA (polimetacrilato de metila) dopada com 0,25% PFO (Polifluoreno); (c) Espectros de Fotoluminescência de nanofibras de PMMA + 0,25% PFO (Linha sólida) e de Filme fino de PMMA + 0,25%PFO (linha tracejada) sob excitação em $\lambda_{Exc}=390$ nm. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁶

A variação das posições dos elementos do fluorímetro permite obter dois tipos de espectros experimentais, os espectros de excitação e os espectros de luminescência (emissão). Para obtenção dos espectros de excitação, o monocromador de emissão é fixado em um comprimento de onda (λ_{obs}) enquanto o comprimento de onda de excitação é variado em uma faixa espectral específica. Por outro lado, para obter-se o espectro de luminescência o comprimento de onda de excitação permanece fixo e a intensidade fotoluminescência é medida em diferentes comprimentos de onda variando a faixa espectral no monocromador de emissões.

Na Figura 15.1.4 (b) é apresentado um espectro de excitação de um filme fino de polimetacrilato de metila (PMMA) dopado com 0,25% Polifluoreno (PFO), onde o comprimento de emissão foi fixado em 440 nm. De posse desse espectro observa-se que o melhor comprimento de excitação, para obter o espectro de luminescência é em 390 nm. A Figura 15.1.4 (c) mostra que é possível obter diferentes espectros de luminescência mudando a técnica de obtenção do material, neste caso nanofibras e filmes finos de PMMA dopados com 0,25% PFO.⁶

15.1.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Um material estudado contém $4,53 \times 10^{-5}M$ de um componente e apresenta absorvância de 0,789 em 350 nm. Qual é o valor do coeficiente de absorção (α) nesse comprimento de onda se $l = 0,5$ cm? Em que região espectral se encontra?

Questão 2

Correlacione os diagramas de níveis apresentados nas Figuras 15.1.5 (a) e 15.1.5 (b) com seus respectivos espectros obtidos (nas Figuras 15.1.5 (c) e 15.1.5 (d)), identificando os diferentes processos envolvidos (Absorção, Excitação e Luminescência). Discuta cada etapa dos processos.

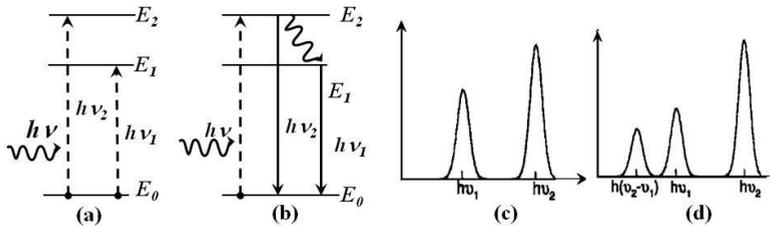


Figura 15.1.5 – (a) e (b) Diagramas de níveis de energia, (c) e (d) espectros.

REFERÊNCIAS

1. Por Digitally created by Deborah S Krolls, December 13, 2004, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=52673>
2. J. Garcia Sole, L. E. Bausa, and D. J. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; Vol. 6; ISBN 0-470-86885-6.
3. Daniel. CHarris anMichael D. Bertolucci Symmtry and sceptorscopy A introduction to viabrational and electronic spectroscopy; 1st ed.; Oxford Universty Press, Inc.: Toronto, Canada, 1978;
4. Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy; 3rd ed.; Springer Science Business Media, LLC: Baltimore, USA, 2006; ISBN 0387312781.
5. Sanfelice, R. C.; Gonçalves, V. C.; Balogh, D. T. Journal of Physical Chemistry C 2014, 118, 12944–12951.
6. Terra, I. A. A.; Sanfelice, R. C.; Valente, G. T.; Correa, D. S. Journal of Applied Polymer Science 2018, 135, 46128.

SOBRE A AUTORA



Idelma Aparecida Alves Terra: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Física pela Universidade de São Paulo (2004), graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Química pela Universidade de São Paulo (2007), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (2007) e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais também pela Universidade de São Paulo (2013). Ganhadora do prêmio CAPES Melhor Tese 2014. Pós-doutorado na USP (2015-2016) e na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instrumentação (2016-2019).

Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física e espectroscopia óptica, atuando principalmente nos seguintes temas: vidros, nanocristais, nanofibras, co-dopados, Terras Raras e desenvolvimento e aprimoramento sensores. Também lecionou como docente na UFSCar pelo Departamento de Física (2018-2020). Atualmente, Fundadora da Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação e oratória, atua com treinamento e consultoria, especializada em graduados e pós-graduandos. São Carlos-SP.

15.2 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

15.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia vibracional acessa impressões digitais de sistemas estáveis compostos por moléculas diatômicas e poliatômicas, íons moleculares e radicais livres sendo, portanto, ferramenta básica para estudo, caracterização e sistematização de sistemas moleculares em diversos campos da ciência.¹⁻³ Existe uma grande versatilidade de métodos físicos para determinar as vibrações moleculares usando nêutrons, elétrons e fótons. A absorção e espalhamento inelástico dos fótons dão origem às técnicas espectroscópicas de infravermelho e Raman, respectivamente.⁴ São técnicas complementares pois ambas se referem a modos de vibração molecular, determinados pelas regras de seleção^{5,6} discutidas a seguir.

15.2.2 ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) basicamente mede a transmitância de luz com uma distribuição contínua da amostra. As frequências das bandas de absorção ν , são proporcionais à diferença de energia entre os estados vibracionais excitado e fundamental, como ilustrado na Figura 15.2.1 (a). As bandas de absorção devido às transições vibracionais são encontradas na região de comprimentos de onda de $\lambda = 2,5$ a $1.000 \mu\text{m}$, o que é equivalente a uma faixa de números de onda de $k = 4.000$ a 10 cm^{-1} . Existem modos de vibrações pra moléculas não lineares e para moléculas lineares, compostas por n átomos.⁶ Essas vibrações só podem absorver radiação infravermelha se modular o momento de dipolo molecular μ , que é um vetor com componentes μ_x , μ_y e μ_z . A Equação (15.2.1)⁷ mostra as diferentes contribuições à variação do momento de dipolo da molécula quando irradiada no infravermelho. μ_0 refere-se ao momento de dipolo permanente. A primeira (μ') e segunda (μ'') derivada em relação às coordenadas normais são responsáveis pela absorção da radiação e pela presença de frequências dobradas e combinações (*overtones e combinations*) nos espectros de IR, respectivamente. A intensidade da radiação absorvida é resultado da interação do campo elétrico da luz (E), como os momentos de dipolos (μ'), segundo o produto escalar $I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E}$. A absorção é máxima quando μ' e E são paralelos e mínima quando são perpendiculares. Dessa forma, variando-se a orientação do campo elétrico é possível obter informações sobre o arranjo estrutural das moléculas devido à possível anisotropia induzida pelos processos de fabricação do material.

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (15.2.1)$$

Os modos de vibrações podem ser classificados em vibrações de deformação axial (estiramento) e de deformação angular (*bending*),⁸ ilustrados na Figura 15.2.1 (b). Os

estiramentos são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação antissimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*, cujas traduções são geralmente omitidas.^{8,9}

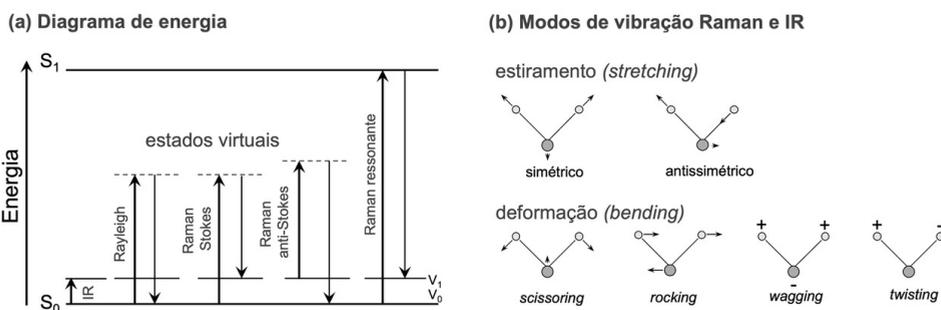


Figura 15.2.1 – (a) diagrama dos níveis energéticos eletrônicos, contendo estrutura vibracional e estados virtuais. S_0 = estado eletrônico fundamental; S_1 = primeiro estado eletrônico excitado; v_0 = estado vibracional fundamental e v_1 = primeiro estado vibracional excitado; (b) Modos de vibração Raman e infravermelho (IR).

15.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento de luz é um processo físico que consiste na interação de um quantum de luz (primário) com moléculas, agregados moleculares, íons moleculares ou cristais, dando lugar à geração de um quantum de luz (secundário) que se diferencia do primeiro em fase, polarização e energia. Ressalta-se que o processo de espalhamento ocorre em um tempo extremamente curto, quase instantaneamente. Considerando a energia da luz primária, observam-se dois processos: (i) o espalhamento elástico, que gera uma radiação de mesma energia; e o (ii) espalhamento inelástico, que gera uma radiação secundária com energia diferente.⁶ Em geral, o espalhamento elástico da interação da luz com partículas de diferentes tamanhos está relacionado a fenômenos experimentais que se classificam de acordo com a natureza e tamanho destas partículas. Em se tratando de moléculas, o espalhamento elástico é denominado espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico da luz foi previsto teoricamente em 1923 por Smeal¹⁰ e observado experimentalmente em líquidos por C. V. Raman e K. S. Krishnan,¹¹ no trabalho *A New Type of Secondary Radiation*. Assim, o espalhamento inelástico da luz é conhecido hoje como espalhamento Raman e proporciona uma formidável quantidade de informação acerca da natureza química ou estrutural das moléculas responsáveis pelo espalhamento, ou de suas interações com outras moléculas e com o meio que as circundam.

O intervalo da radiação eletromagnética de interesse para a espectroscopia Raman vai desde a radiação ultravioleta até o infravermelho próximo, passando pela região

do visível. A incidência de um quantum de luz ($h\nu_0$) em uma molécula produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia (Figura 15.2.1a). A radiação é espalhada com energia $h\nu_0 \pm h\nu$. Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontram em seu estado vibracional fundamental. Segundo a lei de Boltzmann, uma parcela muito menor se encontrará em estados vibracionais excitados.⁶ Portanto, o espalhamento que transfere energia vibracional para a molécula e deixa um quantum de menor energia $h\nu_0 - h\nu$ tem uma probabilidade maior de ocorrer, sendo denominado Raman Stokes. O processo reverso $h\nu_0 + h\nu$, de menor probabilidade, denomina-se Raman anti-Stokes. Quando a energia da radiação incidente coincide com a necessária para uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz (Figura 15.2.1a), tem-se o espalhamento Raman ressonante (*resonance Raman scattering* – RRS), o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman.⁵ De fato, o espalhamento Raman ressonante tem seção de choque cerca de cinco vezes maior que o espalhamento Raman convencional.¹²

Do ponto de vista clássico, o campo elétrico (E) oscilante da radiação eletromagnética gera um dipolo (p), segundo a relação $\vec{p} = \vec{\alpha}E$, sendo p e E vetores e a polarizabilidade (α) um tensor. Portanto, as três componentes cartesianas do vetor momento de dipolo induzido são:

$$p_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$p_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$p_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

Na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

A polarizabilidade α pode ser definida pela Equação (15.2.2), em que o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente. A primeira (α') e segunda (α'') derivada em relação às coordenadas normais são responsáveis pelo espalhamento Raman e pela presença de frequências dobradas e combinações (*overtones e combinações*) nos espectros Raman, respectivamente.^{5,12}

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots \quad (15.2.2)$$

A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade da radiação incidente (I_{laser}), de sua frequência (ν_{laser}) e da polarizabilidade da molécula, segundo a equação:^{6,12}

$$I_{\text{Raman}} = I_{\text{laser}} \cdot \nu_{\text{laser}}^4 \cdot \alpha'^2 \quad (15.2.3)$$

Do ponto de vista prático, o efeito Raman tem grandes vantagens, já que pode ser

gerado com diferentes linhas de laser, não necessita de preparação de amostra e sua aplicação não as destroem e nem as altera. Contudo, é muito ineficiente, o que abre espaço para estratégias de amplificação por *plasmons* localizados em superfícies de nanopartículas metálicas.¹²

REFERÊNCIAS

1. Geraldes, C. F. G. C.; *Molecules* 2020, 25, 5547.
2. Hackshaw, K. V.; Miller, J. S.; Aykas, D. P.; Rodriguez-Saona, L.; *Molecules* 2020, 25, 4725.
3. Kurouski, D.; Dazzi, A.; Zenobi, R.; Centrone, A.; *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 3315.
4. Aroca, R.F.; Vallete, M. C.; Ramos, J.V.G.; Cortés, S.S.; Gil, J.A.S.; Sevilla, P.; Amplificación plasmónica de espectros Raman y de fluorescencia; CSIC: Madrid, 2014.
5. McCreery, R. L.; *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; Wiley-Interscience; Toronto, 2000.
6. Sala, O.; Editora UNESP: São Paulo, 2011.
7. Alberty, R. A.; Silbey, R. J.; *Physical Chemistry*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1996.
8. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*; 5th ed.; Bookman: Toronto, 2002.
9. Nussenzveig, H. M.; *Curso de Física Básica 4*; 4th ed.; Edgard Blücher Ltda: Rio de Janeiro, 2002.
10. Smekal, A.; *Naturwissenschaften* 1923, 11, 873.
11. Raman, C. V.; Krishnan, K. S.; *Nature* 1928, 121, 501.
12. Aroca, R.; *Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 2006.

SOBRE O AUTOR



(nome) Possui graduação em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP (2008), mestrado (2011) e doutorado (2014) em Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT/UNESP. Desenvolveu pós-doutorado no Instituto de Física da USP de São Carlos (2014-2015) e na Universidade de Victória (2015-2016) no Canadá. Atualmente é Professor Assistente no Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Letras da Unesp de Assis. Tem experiência na área de Ciência de Materiais, com ênfase em moléculas orgânicas e suas aplicações, atuando principalmente nos seguintes temas: i) estudos sobre interações de materiais de interesse biológico em modelos de membranas celulares baseados em vesículas unilamelares gigantes (GUVs) e filmes finos (filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett e Layer-by-Layer); ii) fabricação de estruturas supramoleculares para dispositivos optoeletrônicos, sensores, e biossensores; e iii) caracterização de materiais por espectroscopia vibracional e eletrônica.

15.3 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

15.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

15.3.1.1 Teoria

Um dos objetivos da aplicação da Nanotecnologia a polímeros é o aprimoramento de suas propriedades, além do desenvolvimento de novos e estratégicos materiais, capazes de desempenhar necessidades específicas. Assim como outras propriedades, as propriedades térmicas, como temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica e temperatura inicial de degradação dos polímeros nanométricos ou que contenham nanomateriais podem diferir daquelas do seu material de origem.¹ A análise térmica (AT), que consiste no estudo do comportamento da matéria e suas transformações quando esta é submetida a mudanças de temperatura de maneira controlada,² será, portanto, uma ferramenta crucial, visto que pode ajudar a monitorar, de maneira quantitativa, mudanças físicas e químicas dos materiais durante o aquecimento, resfriamento ou medições isotérmicas.¹

A Termogravimetria (TG) avalia variações de massa (m) de uma amostra em função (f) da temperatura (T) e/ou do tempo (t).³ Mudanças de massa por efeito do aumento de temperatura podem ser resultantes de transformações ocorridas no material como absorção, adsorção, dessorção, vaporização, sublimação, decomposição, oxidação e redução.^{1,4} Os experimentos de TG são executados com o auxílio de uma termobalança (associação forno-balança), que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura.² A partir desses experimentos são geradas curvas, as quais fornecem informações quanto à estabilidade térmica e à composição da amostra, conforme a Equação (15.3.1).⁵ Na Termogravimetria Derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, simultaneamente à TG. Assim, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG.² A DTG pode ser representada pela Equação (15.3.2).

$$\text{TG:} \quad m = f(T \text{ ou } t) \quad (15.3.1)$$

$$\text{DTG:} \quad dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (15.3.2)$$

Exemplos de curvas termogravimétricas TG e DTG são apresentados na Figura 15.3.1, que demonstram a perda de massa ou decomposição em um único estágio.

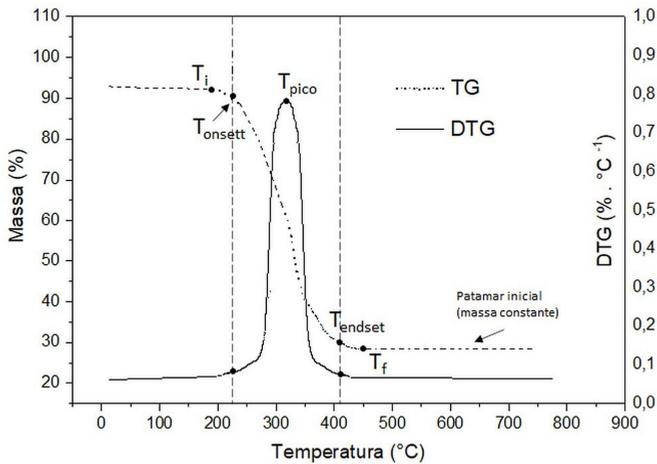


Figura 15.3.1 – Exemplo de curvas de TG e DTG geradas durante experimento.

A curva TG mostrada na Figura 15.3.1 exibe um único estágio de decomposição. Na curva, “ T_i ” representa a temperatura na qual ocorre o início da decomposição, enquanto “ T_f ” representa a temperatura na qual a reação de decomposição é encerrada ou concluída. Adicionalmente destacam-se as temperaturas T_{onset} e T_{endset} , definidos com o início e o final extrapolado do evento térmico, respectivamente, em que se tem o início e o final da perda de massa. A curva DTG mostra a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) e a área sob a curva é diretamente proporcional à variação de massa sofrida pela amostra. Os valores de T_i e T_f , T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} dependem da estabilidade térmica da amostra analisada.^{4,5}

Por serem geradas a partir de experimentos empíricos, as curvas termogravimétricas sofrem influências de fatores instrumentais e fatores inerentes à amostra, como listados na Tabela 15.3.1.^{2,3,5} Cabe ao analisador, portanto, definir as condições de análise e a preparação da amostra, de forma a minimizar erros.

Tabela 15.3.1 - Fatores instrumentais e fatores relacionados à amostra que influenciam nas curvas termogravimétricas

Fatores instrumentais	Fatores relacionados à amostra
Atmosfera de análise, incluindo existência ou não de gás de purga	Tamanho, composição e formato da amostra
Geometria do forno	Tamanho de partícula que compõe a amostra
Localização da balança em relação ao forno	Compactação da amostra
Taxa de aquecimento ou resfriamento	Condutividade térmica do material
Formato, tamanho e material de composição do cadinho (porta-amostra)	Quantidade de água presente no material
Velocidade e sensibilidade de registro das respostas	Liberação de gases e sua solubilidade

15.3.1.2 Funcionamento do equipamento

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. O forno consiste em uma zona quente na qual o cadinho e a amostra são colocados e deve ser construído de forma a permitir que uma taxa de aquecimento linear possa ser alcançada.⁴ A razão de aquecimento do forno, ou a velocidade de variação da temperatura da amostra é controlada pelo programador de temperatura do forno. A temperatura do forno e/ou da amostra são determinados por meio de um sensor termopar, devendo este estar o mais próximo possível da amostra.^{2,5} O porta-amostra, ou cadinho, pode ser de diferentes formatos e materiais, sendo os mais comuns formados de platina, alumina, quartzo ou vidro. É desejável que a balança seja exata (calibrada) e reprodutível, sendo o modelo mais comum as que se baseiam no princípio da “Balança de nulo”. O princípio usado nessas balanças é a aplicação de uma força restauradora eletromagnética ao suporte do prato da balança. Quando um objeto é colocado no prato da balança, o deslocamento do suporte é compensado. A intensidade da força restauradora é controlada pela corrente que passa pelas bobinas do sistema de compensação eletromagnética, que, por sua vez, é proporcional à massa adicionada.^{6,7} A Figura 15.3.2 apresenta os principais componentes de um equipamento de termogravimetria.

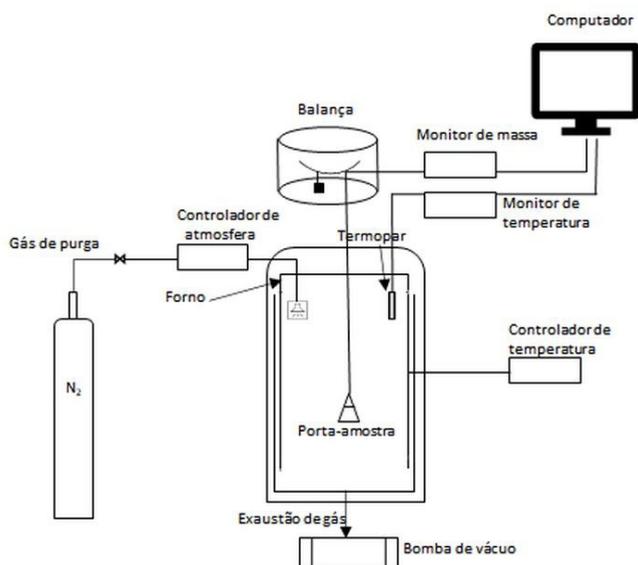


Figura 15.3.2 – Principais componentes de um equipamento de termogravimetria.

15.3.1.3 Preparação da amostra

A preparação da amostra é uma parte extremamente importante da análise química em geral. É fundamental que a amostra a ser analisada seja representativa do

material. A amostragem, feita a partir de um lote, deve conter fragmentos obtidos aleatoriamente deste, em pontos diferentes, em seguida, misturadas novamente para formar uma amostra composta. A amostra a ser testada será, por sua vez, uma fração representativa dessa amostra.⁸ A Figura 15.3.3 apresenta uma metodologia adequada para a amostragem a partir de um lote. Ao realizar uma análise por TG, o analista deve estar atento aos seguintes pontos:^{2,8}

- O TG mede a variação de massa dos constituintes individuais de uma mistura. Com isso, deve-se atentar ao constituinte de menor massa presente na amostra, sendo que sua massa deve ser maior que o peso mínimo da balança utilizada. Com isso, pode ser que seja necessário concentrar ou purificar a amostra;
- A compactação (ou aglomeração) do material pode interferir na análise, pois altera sua densidade e sua condutividade térmica;
- Na realização de análises comparativas, deve-se usar massas de amostra que sejam tão semelhantes quanto possível. Isso elimina a possibilidade de artefatos devido a amostras de tamanhos diferentes;
- Quanto mais ampla a distribuição de tamanho de partícula que compõe o material, mais significativos serão os erros;
- É necessário garantir bom contato entre amostra e suporte (cadinho); e
- A preparação de amostras líquidas requer cuidados extras, visto que a amostra começa a evaporar-se antes do início do experimento. Além disso, devem ser usados cadinhos especiais com tampa.

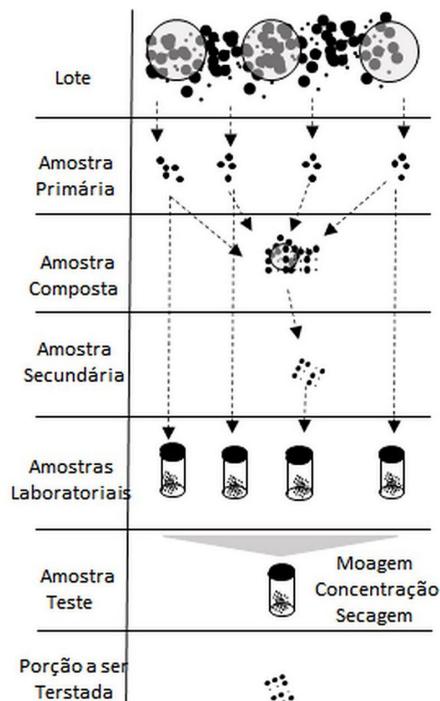


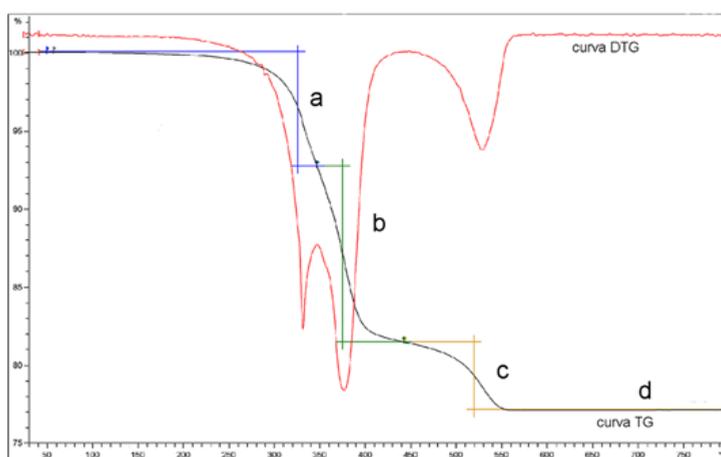
Figura 15.3.3 – Exemplo de um procedimento de amostragem típico.

15.3.2 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 3

Tendo a figura de TG e DTG a seguir, de um termofixo reforçado com fibra de vidro, determinar:⁹

- A TG ocorreu em atmosfera inerte ou em presença de oxigênio?
- Indique os possíveis fenômenos ocorridos em a, b, c, d.
- Indique, nas curvas, $T_{inicial}$, T_{final} , T_{onset} e T_{endset} , T_{max} para cada estágio de perda de massa.
- Qual é a estabilidade térmica do material?



REFERÊNCIAS

- Seifi, H.; Gholami, T.; Seifi, S.; Ghoreishi, S. M.; Salavati-Niasari, M.; J. Anal Appl. Pyrol. 2020, 149, 104840.
- Ionashiro, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz Editorial: São Paulo, Brasil, 2004.
- Mothé, C. G.; Azevedo, A. D; Análise térmica de materiais, Artliber Editora: São Paulo, Brasil, 2009.
- Loganathan, S.; Valapa, R. B.; Mishra, R. K.; Pugazhenth, G.; Thomas, S. In Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization (pp. 67-108). Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., & Kumar, R., eds.; Elsevier, 2017
- Canevarolo Jr, S. V.; Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber Editora: São Paulo, Brasil, 2004.
- Brown, M. E. (1988). Thermogravimetry (TG). In Introduction to Thermal

- Analysis (pp. 7-22). Springer, Dordrecht.
7. Yang, Y.; Teng, L.; Seetharaman, S.; *Metall. Mater. Trans. B* 2012, 43(6), 1684
 8. Nejman, M.; *Thermal Analysis in Practice Tips and Hints Booklet*. Mettler Toledo International Inc.: Zurique, Suíça, 2016 <https://www.mt.com/gb/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html>, acessado em Fevereiro 2021.
 9. Ludwig, C.: *Glasfaserverstärkte Kunststoffe unter hoher thermischer und mechanischer Belastung*; Dissertação, Universität Stuttgart, Stuttgart, Alemanha, 2009, disponível em <http://dx.doi.org/10.18419/opus-67>, acessado em Fevereiro 2021.

15.3.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

15.3.3.1 Teoria

A nanotecnologia e a nanociência têm se destacado como principal fronteira de pesquisa e desenvolvimento do século XXI, sendo aplicada na busca da compreensão de fenômenos e em pesquisas de novos materiais para tecnologias convencionais e/ou inovadoras.¹

Dentre os diversos métodos que são utilizados para caracterizar esses materiais, as técnicas de análise térmica ocupam importante papel. Essas técnicas baseiam-se na determinação de uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação em função da temperatura, sendo que cada técnica difere nas propriedades medidas e nos programas controlados de temperatura.²

A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são consideradas métodos termoanalíticos, pois se baseiam na medição de propriedades físicas em função direta ou indireta da temperatura sob condições controladas de temperatura.² Ambas as técnicas monitoram eventos que envolvam troca de calor, sejam endotérmicos ou exotérmicos. São técnicas empregadas para estudar transições de fase sob influência de diferentes atmosferas, temperaturas e taxas de aquecimento/resfriamento.

O DTA consiste na diferença de temperatura entre a amostra (A) analisada e um material de referência (R) termicamente inerte, Equação (15.3.1), sendo determinada em função da temperatura quando ambos são submetidos a uma programação controlada.² O resultado é visto pela curva térmica diferencial, obtida pela diferença de temperatura traçada na ordenada e a temperatura/ou tempo na abscissa.

$$T = T_A - T_R \quad (15.3.3)$$

As alterações de temperatura na amostra são oriundas das transições ou reações entálpicas.³ Em geral, pode-se considerar que transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ao passo que a cristalização, a oxidação e outras reações de decomposição geram efeitos exotérmicos.³ A Figura 15.3.4 ilustra uma curva típica obtida pela técnica DTA, evidenciando a transformação endotérmica, transformação exotérmica e transição de segunda ordem (deslocamento da linha de base oriundo da alteração da capacidade calorífica).

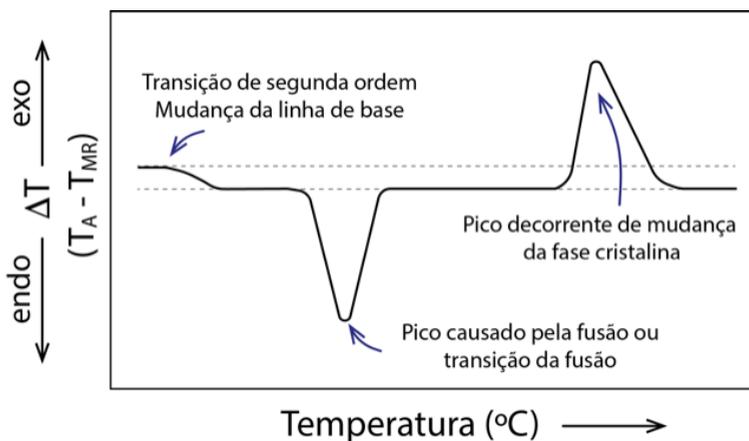


Figura 15.3.4 – Ilustração de uma curva típica obtida com análise térmica diferencial (DTA).

A análise de DTA não é quantitativa em relação ao calor envolvido nas transformações, pois, a variação de temperatura é determinada em função da condutividade térmica e da densidade da amostra.³ A área de cada pico é proporcional à mudança de calor envolvido nas transformações.³

O DSC é considerado uma técnica de grande importância dentro das análises térmicas, pois fornece a determinação de curvas de aquecimento e resfriamento com os recursos quantitativos da calorimetria.^{4,5} A temperatura é determinada continuamente e uma ferramenta diferencial é utilizada para avaliar o fluxo de calor na amostra.

A calorimetria é responsável por determinar o calor liberado ou absorvido por uma substância quando sofre alteração física ou química, sendo que essa mudança altera a energia interna da substância.⁵ Quando trabalhamos em pressão constante, a energia interna é descrita como entalpia (H), entretanto, o que analisamos é a variação de entalpia (ΔH) entre dois estados,⁵ Equação (15.3.4).

$$H = \int C_p \cdot dT \quad (15.3.4)$$

O ΔH é determinado com o auxílio de um calorímetro, que é identificado pelo deslocamento do fluxo de calor (Q) com alteração da linha de base (parte linear da curva que ilustra as condições nas quais nenhuma reação ou transição está ocorrendo).⁵ Como a capacidade calorífica específica (C_p) necessita de equipamento elabora-

do para sua obtenção, no DSC determinamos o Q , que é descrito pela quantidade de calor transferida por unidade de tempo e massa. Esse é diretamente proporcional a C_p , sendo o fator de proporcionalidade a razão de aquecimento (v),⁵ como demonstrado na Equação (15.3.5).

$$\frac{Q}{m} = v \cdot C_p \quad (15.3.5)$$

Os resultados obtidos do DSC apresentam informações importantes do ponto de vista térmico, como determinação das temperaturas de transição (transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m)) e medidas quantitativas (calor específico (c_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e calor de reação (ΔH_r).⁴ A Figura 15.3.5 ilustra uma curva típica obtida pelo DSC de compensação de potência. A mesma curva seria obtida para o DSC de fluxo de calor, porém terá a imagem verticalmente oposta com a variação de C_p e do pico endotérmico no sentido descendente e o pico exotérmico no sentido ascendente.⁶

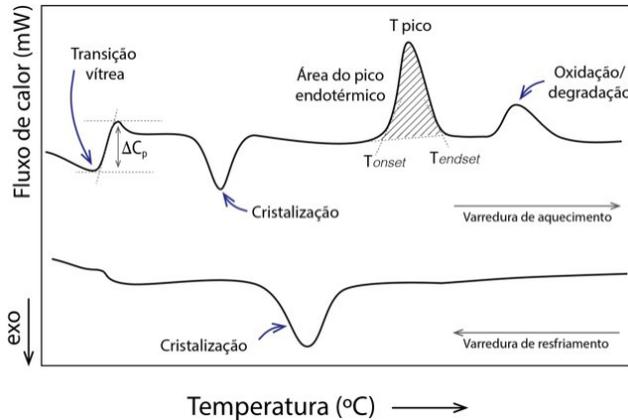


Figura 15.3.5 – Ilustração de uma curva típica obtida com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para polímeros.

O DSC, assim como o DTA, possui a área da curva diretamente proporcional à variação de entalpia, como descrito na Equação (15.3.6).

$$\text{Área} = \frac{H_m}{K} \quad (\text{K é independente da temperatura}) \quad (15.3.6)$$

A diferença entre o DTA e o DSC é que o último é um método calorimétrico em que a diferença de energia é determinada, ao passo que no DTA a diferença de temperatura que é registrada. Pode-se considerar que os programas de temperatura para os dois métodos são semelhantes, entretanto, o DSC é considerado uma técnica quantitativa ao contrário do DTA. Vale ressaltar, que os eventos térmicos que modificam as curvas de DTA e DSC são classificados em transições de primeira ordem e de segunda

ordem, sendo as de primeira com variações entálpicas mostradas na curva na forma de picos e as de segunda, caracterizadas pela variação da capacidade calorífica alterando a linha de base.²

15.3.3.2 Funcionamento do equipamento

Os equipamentos utilizados para as análises DTA e DSC são formados basicamente pelo forno, sensores (geralmente termopares), cadinhos e um sistema de fluxo de gás.

No DTA, a temperatura de operação pode atingir 2.400 °C e é determinada por termopares conectados aos suportes da amostra e do material de referência³ como mostrado pela Figura 15.3.6.

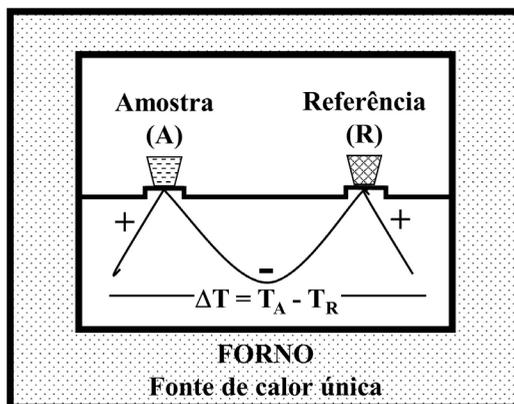


Figura 15.3.6 – Ilustração do sistema básico da calorimetria térmica diferencial (DTA).

O sistema no DTA é aquecido por uma única fonte de calor e cada porta-amostra (da amostra A e da referência R) possui um sensor de temperatura que monitoram a programação feita. O aquecimento ocorre uniformemente e a temperatura da amostra é monitorada por meio do detector e comparada com a temperatura da referência que está submetida à mesma programação. As temperaturas T_A e T_R são iguais até que ocorra alguma alteração química ou física na amostra.

O DSC pode ser dividido em dois grandes grupos, sendo o DSC de *fluxo de calor* e o DSC de *compensação de potência*. Os ensaios, de forma geral, podem variar de -180 a 725 °C. O DSC de *fluxo de calor* é uma técnica decorrida da DTA, ou seja, a propriedade física medida baseia-se na diferença de temperatura entre amostra analisada e o material de referência sob uma programação controlada de temperatura. A amostra e a referência são aquecidas por uma única fonte de calor, onde o calor é transferido para as cápsulas idênticas (amostra e a referência) por meio de um disco termoeletrico. Os termopares controlam o fluxo de calor diferencial entre os cadinhos, isso ocorre porque a variação de temperatura em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.²

Já o DSC de *compensação de potência* permite a medição direta da energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. Em ambos os fornos, considera-se condições isotérmicas que permitem detectar qualquer alteração de temperatura oriunda de processos endotérmicos e exotérmicos na amostra.² Essas alterações são detectadas pelos termopares que automaticamente modifica a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar a temperatura, sendo a diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t).² A Figura 15.3.7 ilustra o sistema básico dos dois tipos de equipamentos.

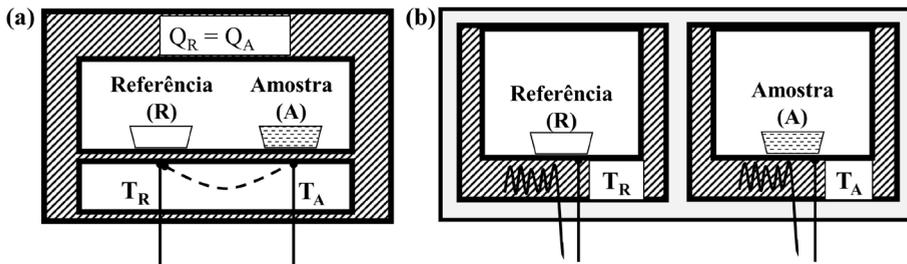


Figura 15.3.7 – Ilustração do sistema básico da calorimetria diferencial de varredura (DSC): (a) de fluxo de calor; e (b) de compensação de potência.

15.3.3.3 Preparação da amostra

O processo de preparação da amostra pode afetar muito os resultados, portanto, essa etapa precisa ser a mais cuidadosa possível. Vale ressaltar que a escolha do método de amostragem e a preparação adequada de amostras são cruciais, levando sempre em consideração que o método é escolhido com base na natureza do problema e deve ser documentado. A preparação da amostra não deve danificar, deformar ou aquecer o material. Os porta-amostras, denominados cadinhos ou conhecido popularmente como panelas, existem em diferentes materiais e formas, sendo que os formados por alumínio são os mais comumente empregados.

Na preparação da amostra é necessário levar em consideração alguns fatores de extrema importância, conforme descrito a seguir:^{4,7}

- Que o cadinho seja o adequado para o tipo amostra (padrão ou hermético);
- Obtenção do melhor contato térmico entre a amostra e o cadinho, pois influencia na resolução dos picos registrados;
- Influência da atmosfera ao redor da amostra no ensaio; e
- Prevenção de contaminação da superfície externa do cadinho.

Levando em consideração a amostra que será analisada e o objetivo da aplicação, deve-se escolher o cadinho e verificar se há necessidade de utilização de tampa. Na

maioria dos ensaios utiliza-se a tampa, que será fechada com auxílio de uma prensa específica para esses cadinhos no caso da utilização do DSC. Para os cadinhos utilizados no DTA, um pequeno disco é colocado sobre o cadinho evitando a projeção de líquidos.

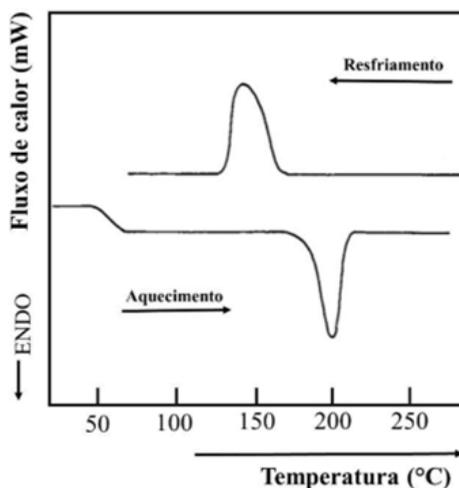
Após a escolha, a amostra homogeneizada deve ser colocada dentro do cadinho e pesada, sendo que o cadinho e a tampa/disco devem ser pesados com aproximação de 0,01 mg. A massa da amostra depende da transição térmica a ser medida, mas geralmente utiliza-se de 1 a 10 mg de amostra. Se necessário, o mesmo deve ser higienizado para não conter contaminação na parte externa, que pode interferir na operação do trocador de amostra caso tenha, e principalmente afetar a transferência de calor.⁷ O cadinho com amostra e o da referência devem ser colocados no suporte de acordo com cada equipamento. Para evitar reações com o meio ambiente, a câmara é purgada com gás inerte (nitrogênio, hélio ou argônio) durante o experimento. O gás pode ser nitrogênio, hélio ou argônio, pois o uso de oxigênio promoveria a oxidação.

Ao fazer DSC para amostras desconhecidas, a massa que deve ser pesada pode variar de acordo com origem da substância, sendo que orgânicas variam de 1 a 10 mg e inorgânicas de 10 a 30 mg.^{2,7} Também, recomenda-se a pesagem do cadinho fechado antes e após o ensaio para verificar possíveis perdas de massa, considerando que até 30 μ g pode ser atribuído à evaporação de umidade da superfície do cadinho e que perdas maiores indicam eliminação de substâncias voláteis da amostra.⁷

15.3.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 4

As curvas de aquecimento e resfriamento de DSC do náilon 6 foram determinadas a partir de 10 mg para cada corrida e fluxo de ar de 10 mL/min. De acordo com as transições observadas, determine os eventos ocorridos e as temperaturas de início (Ti), término (Tf).



REFERÊNCIAS

1. Koshy, O.; Subramanian, L.; Thomas, S. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; 2nd ed.; Thomas, S.; Thomas, R.; Zachariah, A. K.; Mishra, R. K.; eds.; Elsevier, 2017; p. 109;
2. Canevarolo Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de polímeros*; Artliber: São Paulo, 2007, p. 229.
3. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D., eds., *Análise térmica de materiais*; Artiber: São Paulo, 2009, p. 125.
4. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E., eds., *Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*; E-papers: Rio de Janeiro, 2001, p. 247.
5. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P., eds., In *Thermal Analysis of Plastics*; Hanser Gardner Publications: Ohio, USA, 2004, p. 1.
6. Cheremisinoff, N. P., ed., In *Polymer Characterization*; Elsevier: Westwood, USA, 1996, p. 17.
7. Wagner, M., ed., *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*; 1st ed.; Hanser: Munich, 2018.

15.3.5 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

15.3.5.1 Análise termomecânica (TMA)

15.3.5.1.1 Introdução

A análise termomecânica (TMA) avalia a deformação de uma amostra em contato com uma sonda mecânica, em função de uma programação controlada de temperatura ou da variação do tempo à temperatura constante. Os testes realizados pela TMA ocorrem, geralmente, sob uma carga estática, utilizando sondas de geometria variadas, visando diferentes tipos de respostas, como expansão, compressão, penetração, tensão ou flexão do material analisado.

O tipo de geometria da sonda utilizada determina o modo de operação do instrumento, a maneira como a tensão é aplicada à amostra e a quantidade dessa tensão. Além disso, vários acessórios estão disponíveis para permitir que o instrumento opere em modos especiais, como relaxamento de tensão, tração de filmes e fibras, reometria de placa paralela e dilatométrica de volume. Devido à sensibilidade dos equipamentos de TMA mais modernos, essa técnica é frequentemente usada para medir a transição vítrea (T_g) que são difíceis de obter por calorimetria exploratória diferencial (DSC), por exemplo, em polímeros termofixos altamente reticulados.

O esquema de funcionamento do equipamento da análise termomecânica é mos-

trado na Figura 15.3.8 (a). A realização dos testes de TMA consiste em condicionar a amostra no interior do forno em contato com sonda, que está conectada ao detector de comprimento e ao gerador de força. O termopar para medição de temperatura fica localizado próximo à amostra. A deformação da amostra, como expansão térmica, é medida com o deslocamento da sonda pelo detector de comprimento. O transformador diferencial linear variável (LVDT) é utilizado como sensor de detecção de comprimento.¹ A Figura 15.3.8 (b) mostra os principais tipos de sondas e a escolha depende da finalidade da medição. As sondas de expansão ou compressão são utilizadas para a medição da deformação pela expansão térmica e a transição da amostra sob a força de compressão aplicada. As sondas de penetração são utilizadas para determinar o ponto de amolecimento dos materiais, através da aplicação de uma força constante enquanto se varia a temperatura. As sondas de tensão são utilizadas na medição da expansão e contração térmica das amostras, como no caso de filmes e fibras.

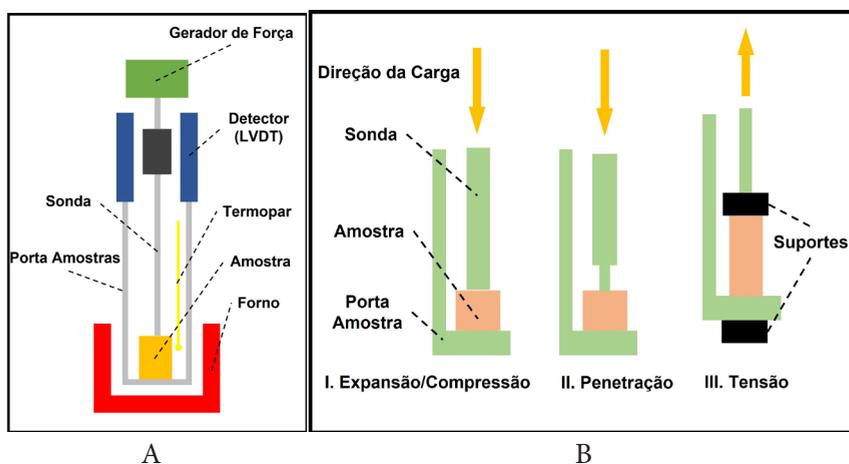


Figura 15.3.8 – A) Representação esquemática de um analisador termomecânico típico (TMA); e B) Principais geometrias de sonda ou modos de operação para TMA: (I) Expansão/Compressão; (II) Penetração; e (III) Tensão.

15.3.5.1.2 Preparação das amostras

Para os testes de TMA o recomendado são amostras com faces paralelas planas ($\pm 7 \text{ mm}^2 \times 1$ a 2,5 mm de espessura). A utilização de amostras de espessura elevada (acima de 2,5 mm) não é aconselhável, pois aumenta a possibilidade de desenvolvimento de gradientes térmicos no interior da amostra. A necessidade de uma superfície lisa para as análises de TMA faz com que alguns elastômeros, de peso molecular elevado, não sejam passíveis desse estudo. Artíficos, como prensagem a quente ou pó de sílica são utilizados para regular superfícies irregulares. No caso de medidas de penetração, a superfície não precisa ser lisa.

No caso de polímeros termofixos uma superfície plana pode ser obtida por moldagem, usinagem ou prensagem por fusão da amostra. Segundo CHARTOFF e SIRCAR

(2004)¹, a amostra do polímero termofixo deve ser condicionada no aparelho TMA por aquecimento até um pouco acima da T_g e o resfriamento deve ocorrer com a sonda posicionada sob a amostra. Esse procedimento ajuda a aliviar o estresse interno, diminui ou remove por completo o histórico térmico (como por exemplo, os efeitos do envelhecimento físico) e permite que a amostra se adapte à sonda. Para amostras que não estão totalmente curadas, esse procedimento deve ser evitado.

15.3.5.1.3 Determinação da T_g

A transição vítrea (T_g) descreve a temperatura limite na qual a amostra ou polímero está no estado de borracha ou estado de vidro ou quebradiço. A determinação da T_g pela técnica de análise termomecânica é representada (Figura 15.3.9) como a interseção de duas linhas retas, analisando a variação do deslocamento da amostra em função do aumento da temperatura.² Acima de T_g , a mudança dimensional é a de um material em estado líquido, com todos os seus graus de liberdade moleculares. Abaixo de T_g , as mudanças dimensionais com a temperatura são aquelas de um sólido não cristalino cujos graus de liberdade de rotação e translação estão fixos.

O resfriamento rápido de um termoplástico acarreta uma estrutura sólida com um número de vazios em comparação se o material fosse resfriado lentamente ou deixado por um longo tempo na extremidade inferior de sua região de T_g , e este caso é denominado “envelhecimento físico”. O material não cristalino armazenado em sua faixa de temperatura T_g mudará as propriedades mecânicas, como o módulo, o que afetará suas características de processamento. A transição vítrea medida pelo TMA usando a interseção das tangentes acima e abaixo da T_g indica a extensão do envelhecimento físico.

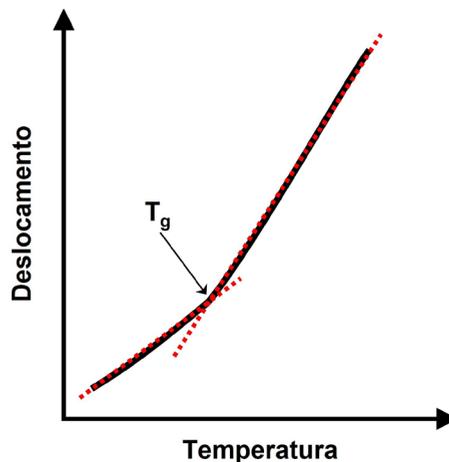


Figura 15.3.9 – Determinação da T_g através da técnica de análise termomecânica.

REFERÊNCIAS

1. Chartoff, R. P.; Sircar, A. K. Thermal Analysis of Polymers Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Major Reference Works, 2004.
2. Saba, N.; Jawaid, M. J. Ind. Eng. Chem. 2018, 67, 1.

15.3.6 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é utilizada para estudar processos de relaxamento molecular em polímeros. As medidas de DMTA envolvem a perturbação mecânica, impondo uma pequena deformação cíclica a uma amostra e medindo a resposta ao estresse; os resultados são utilizados para determinar as propriedades viscoelásticas de polímeros em função do tempo, temperatura e frequência. As principais aplicações dessa técnica são na detecção de transições decorrentes de movimentos ou relaxamentos moleculares e na determinação de propriedades mecânicas e da relação entre morfologia e propriedades dos materiais. Tensão e deformação são os dois principais conceitos em que a técnica DMTA está baseada. A tensão (σ) fornece uma medida da força (F) aplicada a uma área (A):

$$\sigma = F/A \quad (15.3.7)$$

A tensão em uma amostra causa a sua deformação (γ). A deformação pode ser calculada dividindo a mudança na dimensão do material (ΔY) pela dimensão inicial (Y). Esse valor geralmente é fornecido como uma porcentagem de deformação.

$$\gamma = \Delta Y/Y \quad (15.3.8)$$

Os resultados de tensão e deformação fornecem informações relacionadas ao módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou também conhecido como atrito interno ($\tan \delta$). A análise dessas variáveis leva à correlação e compreensão das principais propriedades dos materiais, como transição vítrea, transições secundárias, cristalinidade, massa molecular, separação de fases (misturas de polímeros, copolímeros, ligas poliméricas e compósitos), envelhecimento (físico e químico), grau de entrecruzamento (cura), orientação das cadeias e o efeito de aditivos.

Os dados do módulo de armazenamento (E') representam o módulo de elasticidade e o módulo de perda (E''), o módulo de dissipação viscosa. O comportamento de amortecimento do material é calculado a partir do fator $\tan \delta$ (ou seja, a razão entre E'' e E'). Os valores como E' , E'' e $\tan \delta$ são calculados usando as equações a seguir.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (15.3.9)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (15.3.10)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (15.3.11)$$

onde σ_0 e ϵ_0 representam a tensão de pico e a deformação de pico, respectivamente, e δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação. Para sistemas elásticos ideais, a deformação e a tensão estão completamente em fase, e o ângulo de fase (δ) é igual a 0. Para sistemas viscosos, a tensão aplicada leva à deformação em 90° . O ângulo de fase dos materiais viscoelásticos está entre valores de 0 e 90° .

Os materiais viscoelásticos, como os polímeros, apresentam comportamento intermediário entre o sólido ideal (que não sofre deformação, mesmo para altos valores de tensões) e o líquido ideal (que é um fluido incompressível e possui viscosidade nula), apresentando características de ambos. A escala de tempo e a temperatura de observação são críticas para o grau relativo de comportamento sólido e líquido exibido por materiais viscoelásticos. Geralmente, eles se comportarão de forma mais próxima de um sólido a temperaturas baixas ou em escalas de tempo curtas, mas de forma mais próxima de um líquido em temperaturas elevadas ou em escalas de tempo longas.

O típico equipamento de DMTA consiste em um sensor de deslocamento que mede a mudança na tensão como resultado do movimento da sonda do instrumento (detector LVDT), realizada através de um núcleo magnético, um sistema de controle de temperatura ou forno, um motor de acionamento um suporte do eixo de transmissão e sistema de orientação e pinças para segurar a amostra.¹ A Figura 15.3.10 mostra o esquema geral dos componentes primários de um instrumento DMTA.

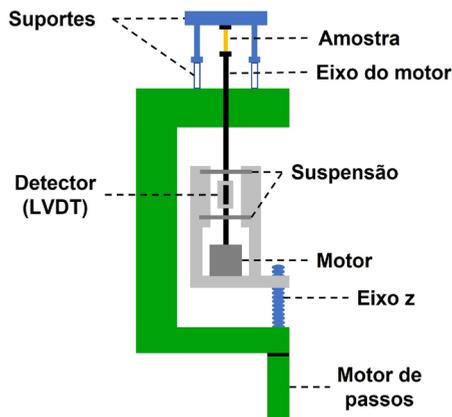


Figura 15.3.10 – Esquema geral dos componentes do equipamento de análise térmica dinâmico-mecânica.

A varredura de temperatura é o teste mais comumente utilizado em materiais sólidos. Nesse experimento, a frequência e a amplitude da tensão oscilante são mantidas constantes enquanto a temperatura é variada. A temperatura pode ser aumentada em etapas, onde a temperatura da amostra é aumentada em intervalos maiores (por exemplo, 5°C) e pode se equilibrar antes que as medições sejam feitas. Rotinas de aquecimento contínuo também podem ser usadas ($1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Normalmente, os resultados das varreduras de temperatura são exibidos como módulos de armazena-

mento e perda, bem como $\tan \delta$ em função da temperatura. Para polímeros, esses resultados são indicativos da estrutura do polímero.

Em varreduras de tempo, a temperatura da amostra é mantida constante e as propriedades são medidas como funções de tempo, mudanças de gás ou outros parâmetros. Esse experimento é comumente utilizado ao estudar a cura de termofixos, materiais que mudam quimicamente com o aquecimento. Os dados são apresentados graficamente usando o módulo em função do tempo; os perfis de cura podem ser derivados dessas informações.

Varreduras de frequência testam uma faixa de frequências a uma temperatura constante para analisar o efeito da alteração na frequência nas mudanças causadas pela temperatura no material. Esse tipo de experimento é normalmente executado em fluidos ou polímeros fundidos. Os resultados das varreduras de frequência são exibidos como módulo e viscosidade como funções de \log de frequência.

Os tipos de deformação exercidos pela DMTA são impostos pela geometria dos suportes de amostra. A escolha de um tipo de deformação depende em particular da natureza (sólido, pastoso ou líquido) e do estado (vítreo, borracha, rígido, fluido, entre outros) do material. No geral, três casos podem surgir dependendo do valor do módulo de Young:

I – Materiais com valores elevados de módulo de Young ($E > \sim 10$ GPa), como certos compósitos ou cerâmicas, são analisados na tração-compressão ou na flexão;

II – Materiais sólidos com valores inferiores de módulo de Young podem ser caracterizados em tensão-compressão ou em cisalhamento;

III – Materiais pastosos são geralmente analisados em cisalhamento. Líquidos (por exemplo: óleos, tintas, adesivos, vernizes) são testados apenas em cisalhamento.

Existem porta-amostras adequados para cada tipo de deformação ou especificidade do material.

O DMTA é adequado para materiais poliméricos com rigidez variando de 1 kPa a 1.000 GPa. A técnica é particularmente útil para determinar os efeitos da umidade na transição vítrea (T_g), pois a permeação de água geralmente diminui a T_g em materiais poliméricos.

A análise mecânica dinâmica é uma técnica analítica essencial para determinar as propriedades viscoelásticas de polímeros. Ao contrário de muitos métodos comparáveis, o DMTA pode fornecer informações sobre transições principais e secundárias de materiais; também é mais sensível a mudanças após a temperatura de transição vítrea dos polímeros. Devido ao uso de tensão oscilante, esse método é capaz de digitalizar e calcular rapidamente o módulo para uma faixa de temperaturas. Como resultado, é a única técnica que pode determinar a estrutura básica de um sistema polimérico enquanto fornece dados sobre o módulo em função da temperatura. Finalmente, o ambiente de testes de DMTA pode ser controlado para simular as condições operacionais do mundo real, de modo que este método analítico seja capaz de prever com precisão o desempenho dos materiais em uso.

O DMTA possui limitações que levam a imprecisões de cálculo. O valor do módulo é muito dependente das dimensões da amostra, o que significa que grandes imprecisões são introduzidas se as medições dimensionais das amostras forem ligeiramente imprecisas. Além disso, a superação da inércia do instrumento usado para aplicar o estresse oscilante converte a energia mecânica em calor e altera a temperatura da amostra. Visto que manter as temperaturas exatas é importante nas varreduras de temperatura, isso também introduz imprecisões. Como o processamento de dados de DMTA é amplamente automatizado, a fonte final de incerteza de medição vem do erro do computador.

O aumento da temperatura de um polímero leva a uma série de transições menores (T_γ e T_β) devido à expansão nas cadeias, e nessas transições o módulo também sofre alterações. A transição vítrea dos polímeros (T_g) ocorre com a mudança abrupta das propriedades físicas, e o módulo de armazenamento (elástico) do polímero cai drasticamente. Conforme a temperatura sobe acima do ponto de transição vítrea, o material perde sua estrutura e torna-se emborrachado antes de finalmente derreter.² A transição do módulo idealizada, em função do aumento da temperatura, é ilustrada na Figura 15.3.11. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada usando o módulo de armazenamento, módulo complexo ou $\tan \delta$ (em função da temperatura). Ao usar o módulo de armazenamento, a temperatura na qual E' começa a diminuir é usada como sendo a T_g .

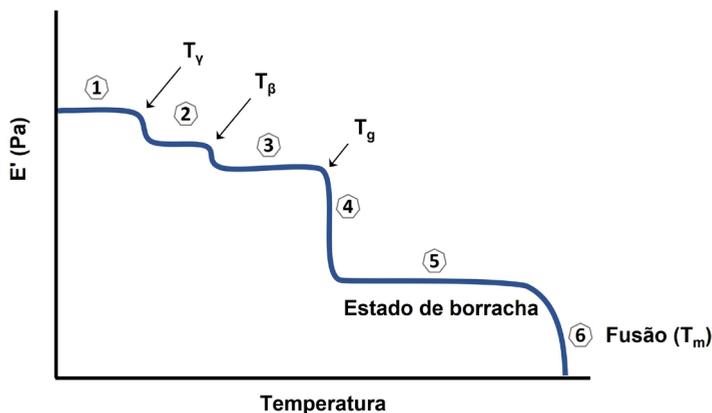


Figura 15.3.11 – Transições de módulo de armazenamento ideal de polímeros viscoelásticos, onde: 1) Movimento local; 2) Dobramento e estiramento; 3) Movimento dos grupos laterais; 4) Movimento gradual das cadeias; 5) Movimento em grande escala das cadeias; e 6) Deslizamento das cadeias.

REFERÊNCIAS

1. Chartoff, R. P.; Menczel, J. D.; Dillman, S. H., 2009. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In: Menczel, J.D.; Prime, R.B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009, p. 387-491.

- Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2ª ed., Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2008, 205 p.

SOBRE OS AUTORES



Irati. Tem experiência na área de biopolímeros, filmes finos, micro/nanomotores e divulgação científica.

Jorge Augusto de Moura Delezuk: Possui graduação em Licenciatura em Química (2007) pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), mestrado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2009), pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2013), pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado Sanduíche (2010), pela Université Claude Bernard LYON 1 e pós-doutorado na University of California San Diego (2016). É professor e pesquisador na área de Físico-Química, desde 2018, no Instituto de Educação do Paraná, Campus



Desenvolveu projetos na área de nanocompósitos na UFABC e na obtenção de nanofibras a partir de diferentes fibras naturais na UFSCar. Atualmente, é pesquisadora 1A na Embrapa Instrumentação, bolsista produtividade em desenvolvimento tecnológico 1D do CNPq, e também atua como professora orientadora na UFLA nos Programas de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBIOMAT) e de Engenharia Ambiental (PPGEAMB). Tem experiência em materiais e nanomateriais para aplicação na agricultura e meio ambiente; avaliação da borracha natural de novos clones de seringueira, desenvolvimento de materiais a partir de fontes renováveis, polímeros e aplicações.

Maria Alice Martins: Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Mestrado em Engenharia Química e Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Pós-doutorado na Embrapa Instrumentação, no Instituto Agrônomo (IAC) e no Western Regional Research Center (WRRC-ARS-USDA) em Albany/EUA. Desenvolveu projetos na área de nanocompósitos na UFABC e na obtenção de nanofibras a partir de diferentes fibras naturais na UFSCar. Atualmente, é pesquisadora 1A na Embrapa Instrumentação, bolsista produtividade em desenvolvimento tecnológico 1D do CNPq, e também atua como professora orientadora na UFLA nos Programas de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBIOMAT) e de Engenharia Ambiental (PPGEAMB). Tem experiência em materiais e nanomateriais para aplicação na agricultura e meio ambiente; avaliação da borracha natural de novos clones de seringueira, desenvolvimento de materiais a partir de fontes renováveis, polímeros e aplicações.



Anny Manrich: Pós-doutorado na Embrapa Instrumentação desde 2012, atuando em pesquisa e em projetos conjuntos com empresas na área de pesquisa e desenvolvimento. Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil (2001) e dois semestres de graduação sanduíche pela Universidade Técnica de Munique, Alemanha (1999-2000). É mestre e doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2012). Pela Universidade Técnica de Munique também cursou dois semestres de doutorado sanduíche (2009-2010). Tem experiên-

cia na área de Engenharia de Alimentos e Materiais e Nanotecnologia. Atua em P&D nas áreas de alimentos, materiais, nanotecnologia e fibras vegetais. Projeto atual como bolsista do CNPq: Extração e caracterização de cutina de resíduos agroindustriais e sua utilização na produção de filmes biodegradáveis.



Maycon Jhony Silva: Possui formação de nível Técnico em Química (2008) pela Escola Técnica Estadual Elias Nechar, graduação em Licenciatura em Química (2014) e mestrado em Química (2017) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é doutorando do Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar. Tem experiência na área de Química de Materiais, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em biopolímeros, fibras naturais e nanomateriais.

15.4 ANÁLISE MECÂNICA DE POLÍMEROS

15.4.1 INTRODUÇÃO

Conhecer as propriedades mecânicas de um material é uma tarefa importante para os profissionais que trabalham no desenvolvimento de um novo produto, bem como na conferência da matéria-prima ou no produto acabado avaliando se este apresenta características de segurança e eficiência com relação ao seu uso.

Nos últimos séculos, não havia um controle regulado da qualidade dos produtos acabados porque a construção dos objetos era basicamente feita à mão. Avaliava-se a qualidade por meio do uso. Atualmente, pode-se entender que o controle de qualidade deve começar com as matérias-primas e deve ser realizado em todo o processo de produção, incluindo a inspeção e o teste final dos produtos acabados. O ensaio mecânico de materiais é o procedimento padronizado mais utilizado para isso, contando com cálculos, gráficos e consulta de tabelas, todos obedecendo às respectivas normas técnicas.

Os ensaios mecânicos possuem grande importância, uma vez que servem para averiguação das propriedades mecânicas do material, realização de análises de risco, análise de possíveis falhas e verificação do comportamento do material sob determinadas condições de trabalho.

Os ensaios mecânicos podem ser realizados em protótipos/produtos ou em corpos de prova. A importância da realização de ensaios em protótipo/produtos é pela possibilidade de verificar o comportamento do material sob as condições de uso do objeto, deste modo, é possível avaliar se o protótipo apresenta características adequadas à sua função. Sob outra perspectiva, quando o ensaio é feito em corpos de prova, os resultados obtidos são mais gerais, normalmente utilizados para testar as propriedades intrínsecas do material.

Os ensaios mecânicos podem ser do tipo destrutivos como o ensaio de tração, compressão, flexão, cisalhamento, torção, entre outros, e não destrutivos, como avaliação por raios x, ultrassom, ópticos etc. Ainda, os ensaios podem ser classificados como Estático: o carregamento no corpo de prova é aplicado gradativamente, com a mesma taxa de deformação (mesma velocidade), até a ruptura do material. E ensaio dinâmico: o carregamento é intermitente (ou cíclico), seguindo uma frequência de aplicação, com a tensão variando entre tensões máximas e mínimas. As tensões podem ser fixas ou variáveis, bem como a frequência de aplicação.

O ensaio mecânico mais amplamente utilizado atualmente é o ensaio de tração, devido à facilidade e praticidade da realização do ensaio e pela quantidade de informações adquiridas. O ensaio também pode ser realizado tanto no produto acabado, matéria-prima, corpos de prova e desenvolvimento de novos materiais.

15.4.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração axial num corpo de prova padronizado, promovendo a deformação do material na direção do esforço, que tende a alongá-lo até fraturar, conforme representação apresentada na Figura 15.4.1. Devido à facilidade de execução e reprodutibilidade dos resultados, esse ensaio é amplamente utilizado. Com ele é possível determinar o gráfico de Tensão x Deformação e determinar as propriedades de Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade, Tensão no Escoamento, Tensão na Ruptura, Deformação no Escoamento, Deformação na Ruptura etc.

A tensão, que é expressa em megapascal (MPa) ou Newton por milímetro quadrado (N/mm^2), é calculada dividindo a força (F) ou carga aplicada, pela área da secção inicial da parte útil do corpo de prova.

Em uma máquina universal de ensaio projetada para esse tipo de ensaio, os dados são obtidos e computados durante todo o processo, permitindo assim, a posterior análise das informações referentes ao material empregado.

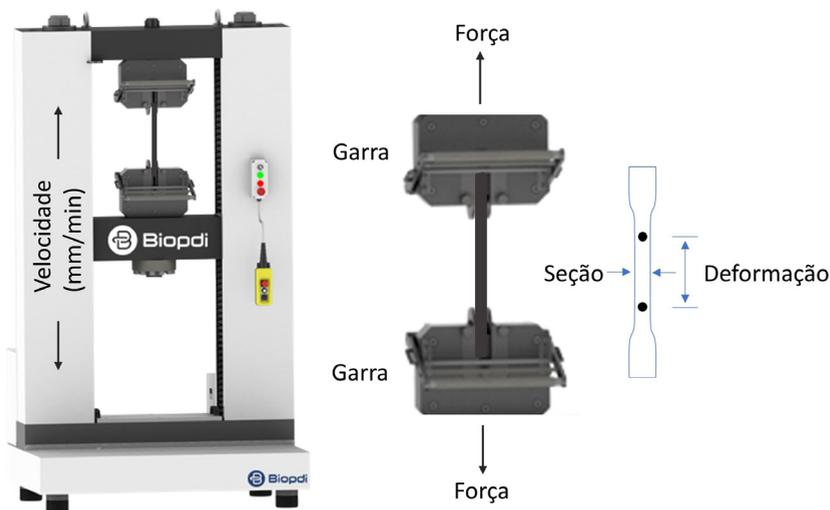


Figura 15.4.1 – Máquina de ensaio universal (a); e detalhe da garra e corpo de prova padrão a ser ensaiado por tração (b).

15.4.3 GRÁFICO DE TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO

A partir do gráfico de tensão *versus* (*vs*) deformação de uma amostra podemos determinar todos os parâmetros mais importantes no ensaio. A seguir podemos entender melhor esses parâmetros, que aparecem quando o material está sujeito a esforços de natureza mecânica, isso quer dizer que esses parâmetros determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados.

A partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se o gráfico de tensão vs deformação, como mostra a Figura 15.4.2. Os principais parâmetros obtidos são o limite elástico, limite de escoamento, limite de resistência, limite de ruptura, módulo de elasticidade.

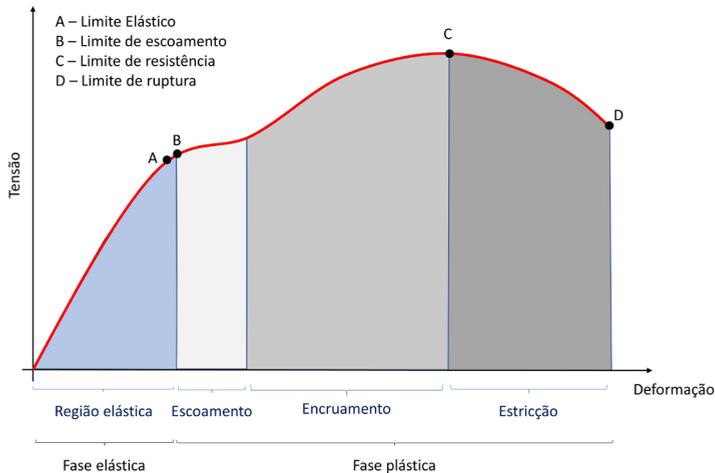


Figura 15.4.2 – Gráfico típico de tensão vs deformação de um ensaio de tração.

A seguir são descritos os principais parâmetros que podem ser obtidos através do gráfico de tensão vs deformação e do ensaio de tração.

Módulo de elasticidade (ou módulo de Young): corresponde à inclinação (coeficiente angular) do segmento linear no gráfico tensão vs deformação na Região Elástica, sendo apresentado conforme a relação mostrada na Equação (15.4.1).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (15.4.1)$$

Onde pode ser observado a proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação (ε).

Deformação Plástica: À medida que o material continua a ser deformado além do regime elástico, a tensão deixa de ser proporcional à deformação e, portanto, a lei de Hooke não mais será obedecida, ocorrendo uma deformação permanente e não recuperável denominada deformação plástica. Para a maioria dos materiais metálicos, a transição do comportamento elástico para o plástico é gradual, ocorrendo uma curvatura no ponto de surgimento da deformação plástica, a qual aumenta mais rapidamente com a elevação de tensão.

Limite elástico: O limite elástico, também denominado limite de elasticidade e limite de fluência, é a tensão máxima que um material elástico pode suportar sem so-

frer deformações permanentes após a retirada da carga externa. Dentro do limite elástico, o material retorna ao seu estado original depois de sofrer uma dada deformação.

Limite de escoamento: É o limite a partir do qual o alongamento do material não é mais proporcional a tensão aplicada.

Limite de resistência: O limite de resistência à tração (algumas vezes representada pela sigla LRT) é a tensão no ponto máximo do gráfico de tensão *vs* deformação à qual corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura sob tração. Observando ainda o gráfico da Figura 15.4.2, após o escoamento a tensão necessária para continuar o processo de deformação plástica em materiais metálicos aumenta até alcançar um valor máximo e a partir desse ponto, a tensão diminui até a fratura do material. Isso ocorre devido à rápida diminuição da seção resistente do corpo de prova ao se ultrapassar a tensão máxima, sendo expressa pela Equação (15.4.2).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (15.4.2)$$

Onde F é a força ou carga instantânea aplicada em uma direção ortogonal à seção reta (A_0) e A_0 representa a área da seção original (antes da aplicação da força).

Ductilidade: Representa uma medida do grau de deformação plástica que o material suportou até a fratura. Um material que fratura quando experimenta uma deformação plástica muito pequena (ou mesmo nenhuma deformação) é chamado de frágil. A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto pelo alongamento percentual como pela redução de área percentual. Pode-se obter o alongamento percentual AL% através da Equação (15.4.3).

$$AL\% = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100 \quad (15.4.3)$$

onde l_f representa o comprimento da porção útil do corpo de prova no momento da fratura e l_0 o comprimento útil original. Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante, pois dá uma indicação do grau segundo o qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar, além de especificar o grau de deformação permissível durante operações de fabricação.

Tenacidade: A Tenacidade representa uma medida da capacidade de um material em absorver energia até a fratura. Essa é uma propriedade desejável para casos de peças sujeitas a choques e impactos, como engrenagens, correntes etc., portanto, a geometria do corpo de prova, bem como a maneira como a carga é aplicada, são fatores importantes nas determinações de tenacidade. Além disso, a tenacidade à fratura é uma propriedade indicativa da resistência do material à fratura quando este possui uma trinca.

Resiliência: É definida como a capacidade de um material absorver energia quando é deformado elasticamente, e após o descarregamento recuperar essa energia. Os

materiais resilientes são aqueles que possuem limites de escoamento elevados e módulos de elasticidade pequenos, normalmente ligas utilizadas na fabricação de molas. Pode ser representada pela Equação (15.4.4)

$$U_f = \frac{\sigma_{ESC}^2}{2E} \quad (15.4.4)$$

Onde o módulo de resiliência (U_f) relaciona a tensão de escoamento com o módulo de elasticidade.

Encruamento: O encruamento é um fenômeno modificativo da estrutura dos metais, em que a deformação plástica causará o endurecimento e aumento de resistência do metal. O encruamento de um metal pode ser definido então como sendo o seu endurecimento por deformação plástica.

Estricção ou Empescoçamento: Pode ser entendido como uma “formação de pescoço” ou “estiramento” que ocorre, no corpo de prova, quando o aumento da dureza por encruamento é menor que a tensão aplicada e o material sofre uma grande deformação. Fica localizado na região em uma seção reduzida em que grande parte da deformação se concentra.

Coefficiente de Poisson: o coeficiente de Poisson (ν) é um parâmetro resultante da razão entre as deformações lateral e axial. Uma vez que as deformações laterais e a deformação axial sempre terão sinais opostos, o sinal negativo foi incluído nesta relação para que ν seja sempre um número positivo. O coeficiente de Poisson mede a rigidez do material na direção perpendicular à direção de aplicação da carga uniaxial. Os valores de ν para diversos metais estão entre 0,25 e 0,35 e no máximo 0,50. O coeficiente de Poisson é definido então como sendo o valor positivo ν que satisfaz a relação apresentada na Equação (15.4.5).

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \quad (15.4.5)$$

Onde ϵ representa a deformação, e os subíndices, a direção dessa deformação (z para a direção do esforço, e x e y para as direções transversais).

15.4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO TÍPICO

Considerando agora um ensaio de tração típico, que pode ser observado na Figura 15.4.3, inicialmente, ocorre a deformação elástica, ou seja, a tensão e deformação tendem a aumentar linearmente e quando a carga é retirada o corpo de prova tende a retomar à sua forma original dessa região do gráfico é possível obter-se o módulo de elasticidade que é proporcional à rigidez do material.

Prosseguindo o ensaio, há um ponto em que o corpo entra no regime plástico de deformação, esse ponto é denominado limite de escoamento (B), isto é, a deformação é permanente. Em seguida, o corpo deforma-se até que a tensão limite de resistência

seja atingida (C), onde se inicia a estrição. Por fim, o ensaio segue até a ruptura do corpo (D).

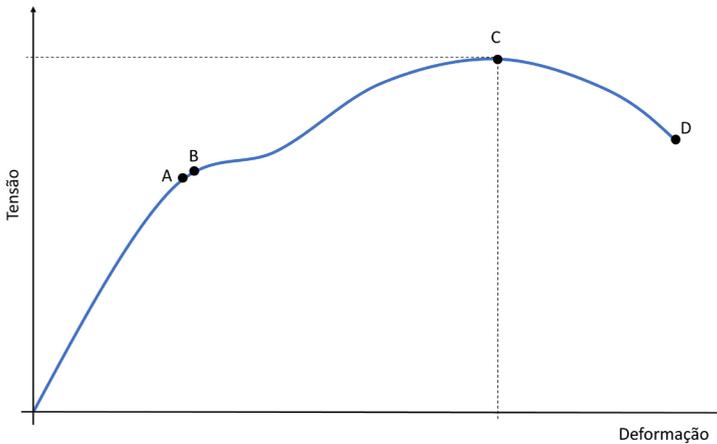


Figura 15.4.3 – Gráfico de Tensão deformação de um ensaio de tração.

Além das propriedades mecânicas, através da curva é possível avaliar a resiliência e tenacidade de um material, em outras palavras, a capacidade de um material absorver energia no regime elástico e plástico, respectivamente. Ainda, através da análise macroscópica da fratura, do perfil das regiões do gráfico e das normas técnicas, é possível classificar um material em dúctil ou frágil.

Na Figura 15.4.4 são apresentados os ensaios de tração típicos de materiais poliméricos onde temos a curva característica de materiais frágeis (a); dúcteis ou plásticos (b); e elastoméricos (c). Sendo que nos materiais frágeis, ocorre pouca ou nenhuma deformação plástica, pois o material armazena toda a energia aplicada para deformá-lo e fratura catastróficamente. Já os materiais dúcteis tendem a apresentar grande deformação plástica, ocorrendo estrição no corpo de prova durante o ensaio.

A forma e a magnitude do gráfico de tensão x deformação dependerá da composição, tratamento térmico, histórico prévio de deformação plástica, taxa de deformação, temperatura, e estado de tensão imposto durante o ensaio.

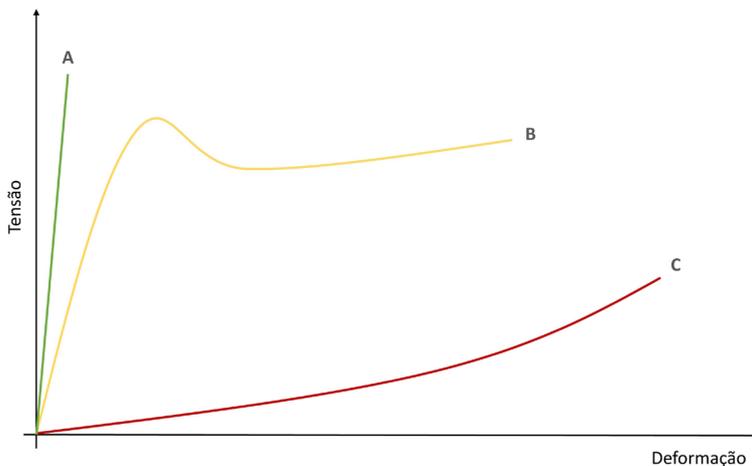


Figura 15.4.4 – Gráfico de tensão vs deformação para polímeros (A) frágeis; (B) dúcteis ou plásticos; e (C) elastômeros.

As principais normas utilizadas para os ensaios de tração em polímeros são a ISO 527: Plásticos – Determinação das propriedades de tração,¹ a ASTM D638: Método padrão para propriedades de tração de plásticos,² ASTM D412: Método padrão para borracha vulcanizada e elastômeros termoplásticos – tensão.³

15.4.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

Como visto na Figura 15.4.4, os polímeros podem ter três comportamentos distintos: (A) frágil, (B) plásticos e (C) altamente elásticos (ou elastoméricos).^{4,5} O conceito de escoamento só é aplicável para polímeros plásticos, que apresentam um valor máximo na curva logo após o término da região elástica linear. A tensão nesse ponto de máximo é o limite de escoamento. O limite de resistência à tração (*LRT*), que corresponde à tensão na qual ocorre a fratura, pode ser maior ou menor que a tensão de escoamento.

Em muitos aspectos, os polímeros são mecanicamente diferentes dos metais. Como exemplo, podemos compará-los em termos de:

Módulo de elasticidade: nos polímeros, esse valor pode ser tão baixo quanto 7 MPa (polímeros altamente elásticos), até valores da ordem de 4 GPa (polímeros mais rígidos). No caso dos metais, esses valores variam entre 48 GPa e 410 GPa;

Limite de Resistência à Tração: nos polímeros, esses valores são da ordem 100 MPa; enquanto para metais podem chegar até 4.100 MPa; e

Alongamento: os metais raramente atingem grandes deformações (além de 100%); mas para polímeros, no caso dos altamente elásticos, o alongamento pode passar dos 1.000%.

As características mecânicas dos polímeros são muito sensíveis a mudanças de temperatura. Geralmente, um aumento na temperatura produz redução no módulo de elasticidade, redução no limite de resistência à tração, e aumento da ductilidade. Para temperaturas mais baixas, o material pode apresentar um comportamento totalmente frágil, com um aumento no módulo de elasticidade, aumento no limite de resistência à tração, e diminuição da ductilidade. Esse comportamento depende das temperaturas de transição vítrea (T_g) característica do material: se o ensaio for realizado abaixo dessa temperatura, o material terá comportamento predominantemente frágil; já acima de T_g , o material terá comportamento predominantemente dúctil.

Outro ponto importante é a taxa de deformação aplicada ao material. Geralmente, uma diminuição da taxa de deformação tem o mesmo efeito sobre a curva tensão vs deformação que um aumento na temperatura; ou seja, o material se torna mais macio e mais dúctil.

Além disso, cada tipo de polímero apresentará um comportamento característico durante o ensaio de tração: polímeros termofixos, com alta densidade de ligações cruzadas, são menos propensos a deformações, apresentando um comportamento frágil, pois há uma menor mobilidade das cadeias poliméricas (curva A, Figura 15.4.3); termoplásticos, em temperatura ambiente acima da T_g , geralmente apresentam o comportamento dúctil, pois há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas (curva B, Figura 15.4.3); e elastômeros podem sofrer altas deformações e ainda recuperam a forma original quando o esforço é cessado, pois apresentam densidade de ligações cruzadas relativamente baixa que possibilitam a mobilidade das cadeias, mas propiciam a recuperação da forma original.

Durante o ensaio de tração de polímeros semicristalinos, alguns aspectos são muito importantes. No limite de escoamento superior, há a formação de um pequeno pescoço na seção útil do corpo de prova. Nesse pescoço ocorre a orientação das cadeias, ou seja, as cadeias poliméricas ficam alinhadas paralelamente à direção axial na qual a carga está sendo aplicada, levando a um aumento localizado da resistência. Dessa forma, o alongamento prossegue com a propagação desse pescoço ao longo do comprimento útil, devido à orientação das cadeias nessa região. Esse comportamento é muito diferente nos metais dúcteis, pois após a formação do pescoço, toda a deformação fica concentrada nesse local.

15.4.6 MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIO

O ensaio de tração pode ser realizado em uma máquina universal de ensaio,⁶ que pode ser visualizado Figura 15.4.5, que permite realizar diversos tipos de ensaios mecânicos. Essa máquina pode ser hidráulica ou eletromecânica, sendo que a eletromecânica é baseada em um motor elétrico que permite maior controle sobre a variação de velocidade e deslocamento da travessa móvel.

A máquina possui diversos tipos de garras que garantem a fixação e o alinhamento axial dos corpos de prova e os sistemas de fixação mais comuns são cunha, flange

ou rosca. Para traçar o gráfico de tensão x deformação, a força aplicada é medida instantaneamente utilizando uma célula de carga, enquanto o alongamento é medido através do encoder do equipamento ou por extensômetros. O equipamento possui um software que permite o controle e ajuste dos parâmetros e funções, bem como permite a visualização dos resultados do ensaio permitindo a geração de relatórios que podem ser salvos em um computador conectado ao equipamento para posterior análise.

Vale lembrar que a precisão de um ensaio de tração depende, evidentemente, da precisão e qualidade do equipamento. O dimensionamento correto do equipamento, bem como a utilização de células de cargas precisas acompanhadas do uso de extensômetro que garante a confiabilidade dos resultados do ensaio.

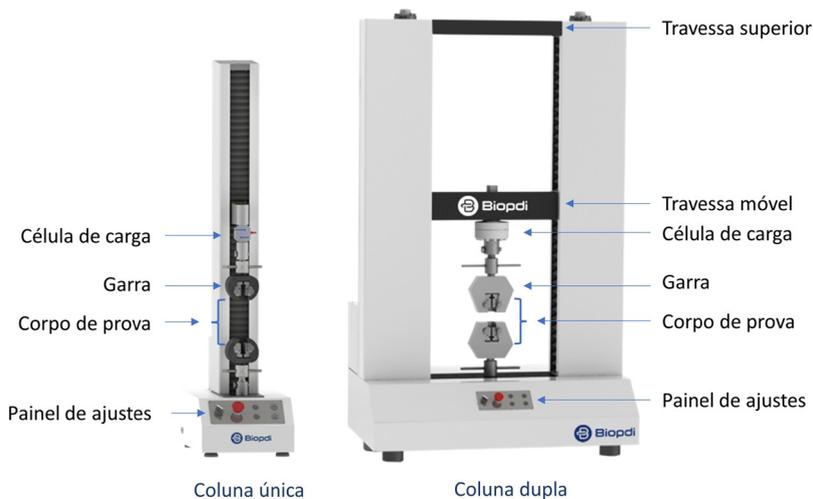


Figura 15.4.5 – Máquina universal de ensaio: Modelo de coluna única (a); e coluna dupla (b).

Para realização do ensaio coloca-se adequadamente o corpo de prova preso às garras, ajustando manualmente a altura da barra tracionada, de modo que as garras estejam alinhadas e que não haja nenhuma força atuando na célula de carga. Define-se no software o método no qual será realizado o ensaio (tração), as dimensões do corpo de prova, velocidade do ensaio e de retorno, os limites de operação do equipamento, a forma de apresentação dos resultados, entre outros. O ensaio termina quando o material se rompe.

Para a execução do ensaio de tração, a confecção do corpo de prova é de fundamental importância. O comprimento e formato do corpo de prova, a velocidade de aplicação da carga e as imprecisões dos ensaios afetam diretamente nos resultados obtidos. A fim de tornar os ensaios reproduzíveis, normas técnicas que garantem a padronização das dimensões e formatos dos corpos de prova são utilizadas.

A forma e as dimensões do corpo de prova variam de acordo com a rigidez do material ensaiado, com a capacidade da máquina e com a geometria do produto acabado de onde foi retirado, de modo a garantir que ocorra a fratura na região útil do corpo de prova para poder validar o ensaio.

As propriedades mecânicas do material são medidas na parte útil do corpo de prova, como pode ser observado na Figura 15.4.6, (região L_0) e as regiões extremas que são fixadas nas garras da máquina, são conhecidas como cabeças (D). As cabeças devem ter seção maior do que a parte útil para que a ruptura do corpo de prova não ocorra nelas e suas dimensões e formas dependem do tipo de fixação da máquina.

Em geral, corpos de prova apresentam seção transversal circular quando produzidos por fundição ou torneados a partir de um produto acabado cilíndrico, mas também podem apresentar seção transversal retangular quando retirados de chapas, nesse caso, deve-se atentar para a direção que o corpo de prova será retirado, pois chapas laminadas apresentam propriedades mecânicas anisotrópicas.

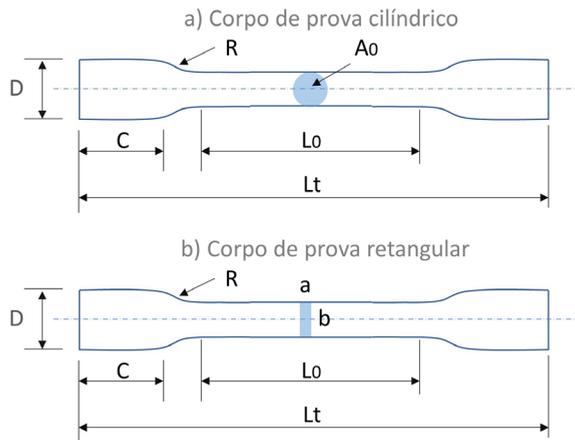


Figura 15.4.6 – Corpos de prova para ensaio de tração segundo norma técnica sendo (a) corpo de prova cilíndrico; e (b) corpo de prova retangular.

Assim, em função do corpo de prova é possível determinar informações tanto do comportamento mecânico do material, quanto do processo de fabricação, como laminação, injeção, fundição ou de juntas soldadas.

Referências

1. ISO 527-1 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles; Int. Organ. Stand. 1999.
2. ASTM-D638-14 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; ASTM Stand. 2014.
3. ASTM D412 - 16 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension; ASTM Stand. 2016.
4. Canevarolo Jr., S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros; Artiliber.; São Paulo, 2003.

5. Sebastião Vicente, C. J.; Ciência dos Polímeros; Artliber E.; São Paulo, 2006.
6. Biopdi; Máquina Universal de Ensaio <https://biopdi.com.br/ensaios-mecanicos/maquina-universal-de-ensaios/> (accessed Jun 1, 2021).

SOBRE O AUTOR



Mardoqueu Martins da Costa, Possui Graduação em Ciências Exatas com habilitação em Física pelo Instituto de Física de São Carlos – USP (2008), Mestrado em Engenharia Elétrica pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP (2010) e Doutorado em Engenharia Elétrica pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP (2015). Atua desde 2005 nas áreas de Engenharia Biomédica, com ênfase em Instrumentação, Engenharia de Materiais e Empreendedorismo, principalmente nos seguintes temas: Desenvolvimento de equipamentos e instrumentos para área médica e de materiais; Desenvolvimento de software; Ensaio mecânicos de materiais; fabricação, comercialização de dispositivos médicos e equipamentos científicos e na avaliação e desenvolvimento de novos negócios. Atualmente é Diretor das empresas Biopdi – Indústria e comércio de equipamentos LTDA e Eclean – Indústria, comércio e prestação de serviços de limpeza e higienização, atuando também como professor e pesquisador do programa de pós-graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil.

15.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E MAPEAMENTO DE SUPERFÍCIES

Quando trabalhamos com filmes poliméricos é, quase sempre, necessário determinar a sua espessura. Isso é importante pois quase todos os processos que podemos citar (por exemplo: difusão, condução iônica e/ou eletrônica, condução térmica) são dependentes de fatores geométricos. Em geral, largura e comprimento possuem dimensões em escala da ordem de milímetro ou mais, sendo a espessura a menor dimensão. Obviamente, que para espessuras da ordem de dezenas de micrômetros, podemos utilizar um micrômetro de barril ou um micrômetro de superfície. Para dimensões menores, precisamos recorrer a outras técnicas, sendo as mais comuns a perfilometria e a microscopia de força atômica.

Essas duas técnicas também permitem obter outras informações além de uma simples medida de espessura. É possível obter parâmetros como rugosidade, ondulação, textura, entre outras informações que podem ser analisadas de uma superfície.

15.5.1 PERFILOMETRIA

O nome da técnica deriva exatamente do que esta é capaz de realizar, um perfil, um relevo. Existem duas grandes categorias de perfilômetros, os de contato e os de não contato. Os mais comuns de se encontrar nos laboratórios são os perfilômetros de contato, também chamados perfilômetros mecânicos (Figura 15.5.1). O funcionamento desses é baseado no mesmo princípio dos tocadores de disco de vinil. Existe uma agulha acoplada a um sensor piezoelétrico que é responsável por traduzir a flexão da agulha em um sinal elétrico. Ao varrer a agulha sobre a superfície, é possível obter um perfil das variações das alturas. Em alguns perfilômetros, é possível varrer toda a superfície para se obter um mapa 2D. Para realizar tais medidas é necessário que o filme polimérico seja rígido ou esteja suportado por um substrato. Ainda é preciso prestar atenção se a força aplicada pela ponta da agulha não é suficiente para riscar o material, o que prejudica a precisão da medida.¹

Para se obter a medida da espessura do filme, é necessário que exista um degrau entre o substrato e a superfície do filme. Esse degrau pode ser criado utilizando uma fita adesiva para delimitar uma área ou, o que é mais comum de se fazer, risca-se o filme manualmente. Via de regra, a menor espessura/altura que se mede com boa precisão para um perfilômetro instalado numa bancada antivibração é da ordem de 10 nm.

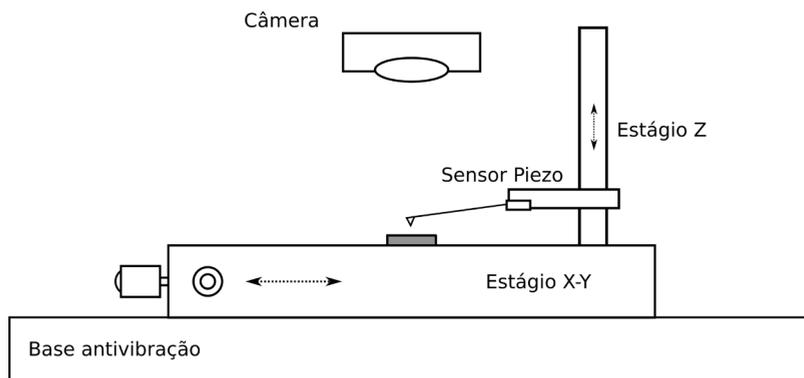


Figura 15.5.1 – Desenho esquemático de um perfilômetro mecânico.

É importante destacar que a medida da espessura é só uma das caracterizações físicas que a técnica permite, podendo servir para quaisquer caracterizações de superfícies, por exemplo, rugosidade.

Há que se frisar também que a perfilometria e a microscopia de força atômica são semelhantes, sendo a escala que operam a principal diferença. A perfilometria é excelente para caracterizar estruturas que variam entre 100 nm e 0,5 cm verticalmente, com resolução lateral da ordem de 10 μm . Comparativamente, com a microscopia de força atômica é possível obter facilmente resoluções verticais e horizontais na escala nanométrica, até mesmo, chegando a resoluções atômicas em algumas montagens.

Os perfilômetros ópticos têm se popularizado recentemente principalmente por permitirem análises em tempo real, já que não interagem mecanicamente com a amostra analisada. As informações topográficas podem ser obtidas por interferometria, abertura confocal, detecção de foco ou fase ou por sobreposição de padrão. Cada variação da técnica possui limitações distintas de resolução vertical e horizontal.

15.5.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

No Brasil, existe o costume de se atribuir o nome, microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), a uma vasta família de microscopias, cujo nome mais correto seria microscopia de ponta de prova (*surface probe microscopy*, SPM). Essa família de microscopias deriva da perfilometria, no entanto, por utilizar pontas devidamente preparadas e outras técnicas que não apenas o contato mecânico para medir a superfície, permite realizar uma gama de caracterizações que podem ser mecânicas, ópticas, elétricas ou simplesmente topográficas, ou seja, a técnica permite obter informações que vão muitíssimo além de se apenas medir espessuras. Aliás, a técnica só é recomendada para a medição de espessuras de no máximo 100 nm. Outra limitação que precisa estar clara para os usuários é que dificilmente um microscópio de ponta de prova fará medidas em regiões maiores que 100 μm x 100 μm . Não é nem um pouco ousado dizer que a microscopia de ponta de prova é a mais versátil de todas as

microscopias e teve um desenvolvimento vertiginoso desde sua invenção por volta de 1980. A Figura 15.5.2 ilustra os principais componentes de um microscópio de ponto de prova.

Para a caracterização de filmes poliméricos, a técnica de AFM é a mais corriqueira. No entanto, é importante que o leitor saiba da existência de outras técnicas de microscopia de ponto de prova que permitem extrair parâmetros mecânicos da superfície,² como rigidez, deformação, adesão e técnicas que permitem obter espectros vibracionais (infravermelho e Raman) na escala da ponta de prova,³ que é da ordem de alguns nanômetros. Essa informação pode ser valiosa para a caracterização, por exemplo, da separação de fase em blendas poliméricas.

A microscopia de força atômica está baseada num princípio que nos passa muitas vezes despercebido no cotidiano, o princípio de que dois corpos não ocupam o mesmo espaço, ou sua versão quântica, o princípio da exclusão de Pauli. É daí que deriva o nome da técnica, o que se mede é a força de repulsão causada pelos átomos da ponta de prova e os átomos da superfície amostrada. Fica claro que a perfilometria é a versão menos refinada da microscopia de força atômica.

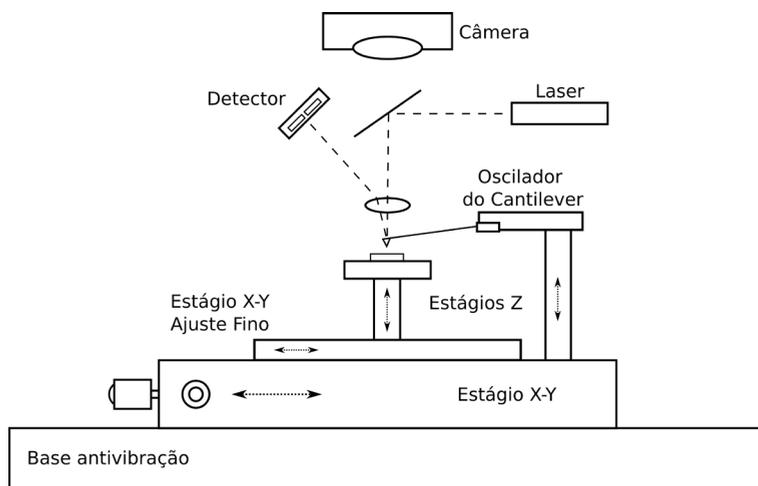


Figura 15.5.2 – Desenho esquemático de um microscópio de ponto de prova.

A microscopia de força atômica possui três modos de operação, o de contato, não contato e intermitente também conhecido como *tapping*, sendo este o mais utilizado para caracterização de materiais poliméricos.^{4,5}

No modo intermitente, a ponta de prova é posta a oscilar forçadamente próxima de sua frequência natural de oscilação e, então, é levada a se aproximar da superfície de interesse de modo que a ponta a toque suavemente. Com o contato, a amplitude de oscilação será afetada. O que se faz a partir daí, é varrer toda a superfície mantendo-se um valor de amplitude constante. Para que isso aconteça, é necessário fazer a ponta de prova ter sua altura alterada e é isto que será registrado como a altura medida. É importantíssimo destacar que o valor da amplitude de oscilação é determinado pelo

operador do microscópio, fato que muitas vezes passa despercebido pois nem sempre somos os operadores deste equipamento. A variação dessa amplitude entre amostras diferentes pode inviabilizar comparações.

Além do mapa de alturas, a microscopia de força atômica gera um mapa de fases. Essas fases são a diferença entre a oscilação aplicada pelos atuadores na ponta de prova e a oscilação medida. Para entender um pouco melhor esse mapa, basta lembrar da equação de um oscilador harmônico amortecido forçado. As condições de ressonância dependem sensivelmente do coeficiente de amortecimento, causando deslocamento da frequência de ressonância e da fase da oscilação. É essa fase que é mostrada numa imagem de fases. Assim, a interpretação mais adequada para essa imagem é que as variações de fase indicam variações do coeficiente de amortecimento, que por sua vez indicam variações nas propriedades viscoelásticas e adesivas da superfície, em outras palavras, da interação ponta-superfície. No entanto, não é possível dizer nada além. A informação é qualitativa. Além disso, a imagem de fase depende sensivelmente da amplitude de oscilação utilizada na medida. Ou seja, há que se ter cuidado ao interpretar e comparar imagens de diferentes amostras com diferentes parâmetros. Ou ainda melhor, sempre solicite essas informações ao operador do microscópio. A Figura 15.5.3 traz um exemplo desses dois tipos de imagem, altura e fase, para uma blenda polimérica binária.

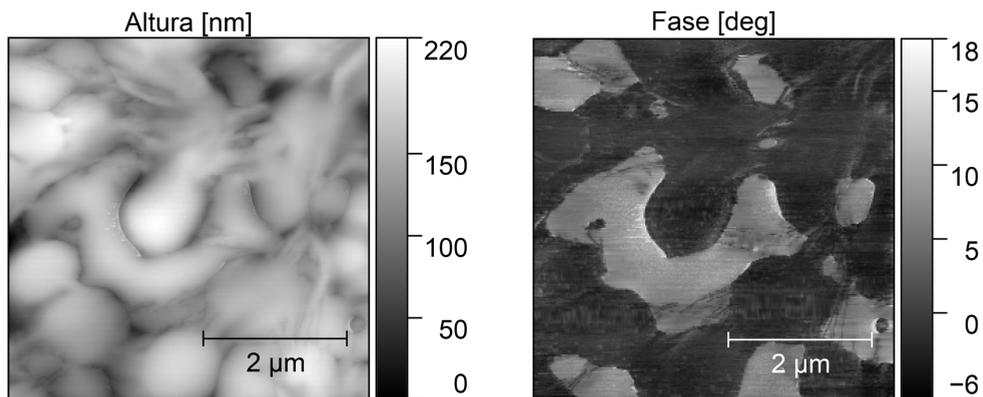


Figura 15.5.3 – Imagens de altura e fase obtidas por AFM de uma blenda polimérica.

Outro ponto importante de se destacar ao leitor, que provavelmente utilizará a técnica de AFM ou se deparará com alguma imagem produzida por ela, é a medida de rugosidade. Na verdade, esse alerta serve para toda medida de rugosidade. Não só a obtida por AFM. Em geral, se utiliza a rugosidade média quadrática, que apesar do nome, nada mais é que o desvio padrão das alturas medidas na superfície. Apenas essa grandeza não é suficiente para caracterizar uma superfície, como fica evidente na Figura 15.5.4 em que são mostradas três superfícies completamente diferentes, mas com a mesma rugosidade rms, fato demonstrado pelo histograma das alturas das três imagens que são literalmente iguais e possuem a mesma largura. A confusão ocorre

porque a noção cotidiana de rugosidade está associada à nossa interpretação sensorial de textura que não corresponde com a definição matemática de rugosidade. Além disso, a rugosidade é uma grandeza dependente de escala.⁶ Uma mesma superfície pode apresentar rugosidades diferentes em magnificações diferentes. Ou seja, rugosidades devem ser comparadas em escalas equivalentes e não representam toda a realidade de uma superfície se consideradas isoladamente.

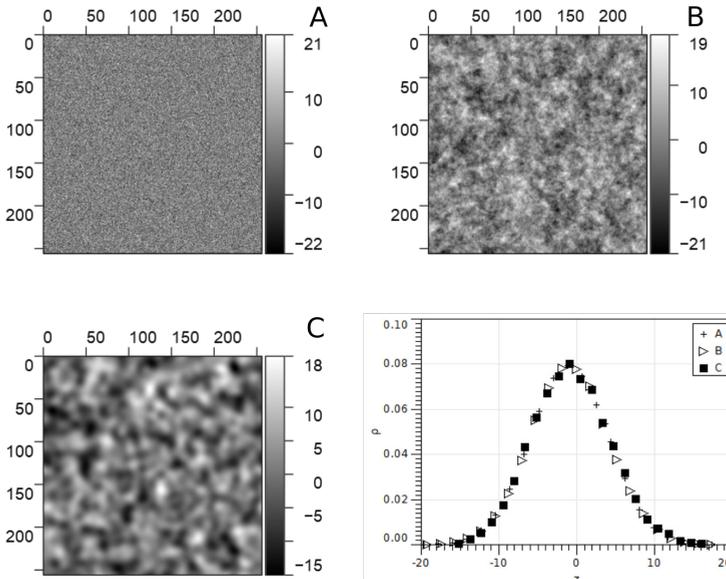


Figura 15.5.4 – Imagens de altura simuladas no software Gwyddion⁷ demonstrando que diferentes relevos podem ter a mesma rugosidade média quadrática.

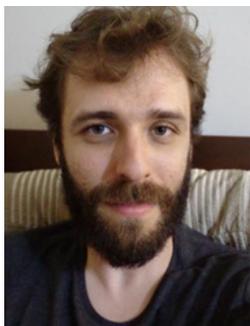
REFERÊNCIAS

1. Royo, S. Topographic measurements of non-rotationally symmetrical concave surfaces using Ronchi deflectometry, Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.
2. Xu, K.; Sun, W.; Shao, Y.; Wei, F.; Zhang, X.; Wang, W.; Li, P. ;Nanotechnol. Rev.2018, 7, 605.
3. Pollard, B.; Maia, F. C. B.; Raschke, M. B.; Freitas, R. O. ;Nano Lett.2016, 16, 55.
4. Eaton, P.; West, P. Atomic Force Microscopy; Oxford University Press, 2010.
5. Voigtländer, B. Atomic Force Microscopy; NanoScience and Technology; 2nd ed.; Springer International Publishing: Cham, 2019.
6. Barabasi, A.-L.; Stanley, H. E. Fractal concepts in surface growth; Cambridge

University Press, 1995.

7. Klapetek, P.; Necas, D.; Anderson, C. Software Gwyddion gwyddion.net.

SOBRE O AUTOR



Bruno Bassi Millan Torres: É Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP, Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela mesma instituição. Desde 2010, é especialista em laboratório do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos – USP. Possui experiência na síntese e caracterização de materiais para aplicação em eletrônica orgânica, com ênfase em células eletroquímicas emissoras de luz. Possui experiência na fabricação de filmes poliméricos por diversas técnicas, dentre elas, filmes Langmuir-Blodgett e automontados.

15.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

15.6.1 RESUMO

A técnica de difração de raios X (DRX) trata-se de uma técnica não destrutiva e importante no estudo de materiais, possibilitando a identificação de fase cristalina, análises sobre tamanho de cristalito, mudanças nos parâmetros de rede, entre outros parâmetros estruturais.¹⁻⁹ Com isso, as informações obtidas através das medidas de DRX, além de importantes no estudo e desenvolvimento de materiais, podem ser complementares a vários outros métodos de caracterização, como os métodos espectroscópicos.¹⁻⁹

15.6.2 INTRODUÇÃO

A descoberta dos raios X ocorreu quando, ao estudar os raios catódicos, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, começou a observar uma radiação que denominou como “Raios X”, devido à sua natureza desconhecida à época. Essa radiação tinha como característica o poder de atravessar diversos materiais, excitar uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, se propagar em linhas retas e não ser afetada pela presença de campo magnético.¹⁻⁵ Assim, observou-se que esses raios tinham características de uma radiação eletromagnética, mas com comprimento significativamente menor que o da luz visível.¹⁻⁵ Logo, observou-se que se tratava de uma radiação mais penetrante, que era capaz de “atravessar” materiais espessos, como madeira, metais e até mesmo o corpo humano. Röntgen usou radiografias, como as feitas da mão de sua esposa (Bertha), caixas de madeira contendo pesos de balança, entre outras, para divulgar sua descoberta, que o levou a ganhar o prêmio Nobel de Física em 1901.¹⁻⁵

15.6.3 FUNDAMENTOS

Em relação às medidas de DRX, será abordado aqui o método mais convencional, conhecido como método de difração de pó, que relaciona o fato de os domínios cristalinos estarem aleatoriamente orientados na amostra estudada, que pode se tratar de amostras na forma de pó, amostras na forma de filmes, ou até mesmo partículas em suspensão líquida. Nesse método, as análises são realizadas através de um equipamento denominado difratômetro de raios X, que é basicamente constituído por três elementos principais: uma fonte de raios X, um porta amostra e o detector de raios X,¹ configurados de acordo com a Figura 15.6.1.

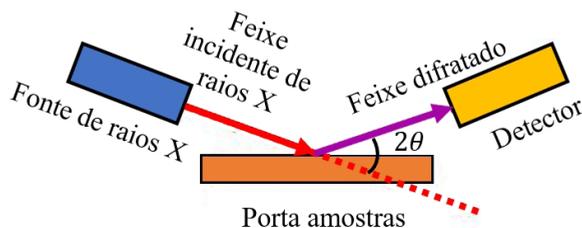


Figura 15.6.1 – Ilustração simplificada da montagem básica de um difratômetro de pó operando no modo de reflexão.

Os difratômetros convencionais mais utilizados nos laboratórios se baseiam na “geometria Bragg-Brentano”.^{1,5} Nessa configuração, a amostra deve possuir uma superfície plana perpendicular ao plano e ao feixe incidente, onde a amostra mantém sempre uma orientação simétrica com respeito aos feixes incidente e difratado (mediante uma rotação θ do porta amostra). Dessa forma, os feixes difratados durante a varredura θ - 2θ convergem para a abertura do detector.^{1,5} Entretanto é importante ressaltar que, além desses elementos principais, um difratômetro também utiliza outros elementos, como fendas, filtros e/ou monocromadores.^{1,5}

A fonte de raios X é responsável pela geração da radiação de interesse, onde nos equipamentos convencionais de laboratório é constituída de um tubo de vidro (denominado como tubo de raios X) evacuado, que contém um filamento de tungstênio (cátodo) para a geração de elétrons e um alvo metálico (ânodo).^{1,2,5} Para a produção de elétrons, o filamento é aquecido por uma corrente elétrica, onde estes elétrons produzidos são atraídos para o alvo do tubo (ânodo) devido à alta tensão aplicada entre os eletrodos (tipicamente entre 30 e 50 kV).^{1,2} Ao redor do filamento existe um copo metálico onde é aplicado a uma tensão negativa fazendo com que os elétrons sejam repelidos e focados em uma pequena região do alvo, denominada como ponto focal. Após os elétrons acelerados atingirem o alvo, ocorre a produção de raios X no ponto focal, sendo emitidos em todas as direções.^{1,2,5} Esses tubos possuem uma potência máxima de operação limitada pela quantidade de calor que pode ser dissipada no sistema de refrigeração, garantindo maior tempo de vida do tubo e impedindo danos.¹ Na produção de raios X por essa fonte, grande parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor enquanto menos que 1% será transformada em raios X, que consiste em uma mistura de diferentes comprimentos de onda.^{1,5} Devido a essa baixa eficiência relacionada ao aquecimento do alvo, existem tubos denominados como ânodos rotatórios que possibilitam análises com feixes de raios X com maiores intensidades.¹ Nesse tubo, o ânodo fica em movimento de rotação variando o ponto de colisão entre os elétrons acelerados e o alvo, evitando o aquecimento excessivo num mesmo ponto do alvo.¹

Outra forma de gerar raios X é através da fonte de luz síncrotron, que possibilita a geração de feixes com maiores intensidades e, conseqüentemente, dados com maiores precisões e até mesmo estudos mais avançados como medidas *in situ*, entre outros.

A Figura 15.6.2, ilustra a emissão de raios X característicos obtidos para o alvo (ânodo) de Cobre (Cu). Nessa figura, é possível observar a presença de uma curva

denominada como radiação contínua ou radiação branca por possuir vários comprimentos de onda (λ).^{1-3,5} A radiação branca, é proveniente da rápida desaceleração dos elétrons e conseqüentemente sua emissão de energia ao atingir o alvo. Essa radiação é conhecida como radiação de “*bremsstrahlung*”, termo alemão para radiação de frenagem.^{1,3,5} Esse espectro contínuo também apresenta como característica um comprimento de onda de corte que não depende da substância usada como alvo, mas da energia dos elétrons.¹

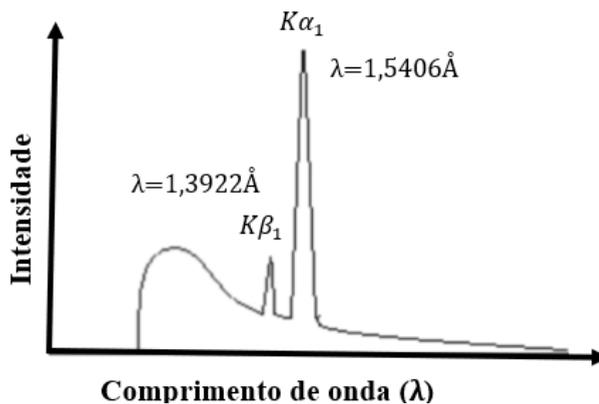


Figura 15.6.2 – Ilustração do espectro de emissão de raios X do Cobre (Cu). Figura adaptada da referência.⁹

Nessa figura, também é possível observar a presença de picos em determinados λ , estreitos, intensos e superpostos ao espectro contínuo.^{1,2,5} Esse pico é característico do metal usado como alvo e por isso é denominado como linhas características do elemento.^{1,2} A origem desse pico pode ser explicada de maneira simplificada pois, ao atingir o alvo, um elétron da camada K do átomo (que constitui o alvo) é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja uma lacuna nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, preenchendo essa lacuna e liberando energia na forma de um fóton de raio X, com energia correspondente à diferença de energia entre as duas camadas.^{1,2} Assim, os comprimentos de onda (λ) das radiações características dependem do elemento usado como alvo. O elemento cobre (Cu), ilustrado na Figura 15.6.2, um dos alvos mais utilizados em difratômetros de raios X, possui o λ igual a 1,5406 Å referente a $K\alpha_1$ e 1,3922 Å referente a $K\beta_1$.¹⁻⁹

Para a detecção dos raios X, são usados detectores eletrônicos que coletam e processam os raios X refletidos, convertendo o sinal em uma taxa de contagem. Dentre esses detectores, podem ser citados os detectores do tipo Geiger-Muller, cintilação ou contadores proporcionais.^{1,2}

Para a análise de DRX em um difratômetro de pó, é necessário que a radiação seja monocromática, o que não ocorre para o caso dos raios X gerados em um tubo, como descrito anteriormente. Nesse caso é necessário utilizar filtros ou então monocroma-

dores.^{1,2,5,9} Os filtros são escolhidos de tal forma que o material seja capaz de absorver as linhas da borda K entre os comprimentos de onda $K\alpha$ e $K\beta$ do alvo metálico, principalmente os comprimentos de onda $K\beta$.^{1,5} Entretanto, este filtro também afeta a intensidade do comprimento de onda $K\alpha$ diminuindo a intensidade do feixe que incidirá na amostra.¹ No caso dos monocromadores, um cristal com espaçamento de rede e orientação conhecida irá difratar, de acordo com a lei de Bragg, apenas os raios X com o comprimento de onda apropriado.^{1,2}

Em 1914, o físico Max von Laue obteve o prêmio Nobel de Física ao formular a teoria da difração de raios X, através de seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões.^{1,3,5} Laue, estudou a difração dos raios X em cristais, aplicando o modelo teórico para os cristais proposto por Ewald.^{1,3,5} Nesse modelo, os cristais consistiam em osciladores espaçados periodicamente com distâncias da ordem de 10^{-10} m, ou seja, com a mesma ordem de grandeza do comprimento dos raios X (a unidade de medida adotada é o angstrom (Å)).^{1,3,5} Assim, um cristal, que por definição trata-se de um sólido constituído de átomos, moléculas ou íons, organizados em um padrão tridimensional e periódico, poderia se comportar como uma rede de difração para os raios X.^{1,3,5}

Assim, a partir da geração dos raios X, estes incidirão na amostra a ser estudada, onde os fótons de raios X colidirão com os elétrons dos átomos que constituem a rede cristalina do material, em um processo de espalhamento elástico, onde parte destes fótons serão espalhados em relação à direção do feixe incidente. Esses raios X espalhados carregam as informações sobre a distribuição dos elétrons dos átomos que constituem os materiais.^{1,3,5} Usualmente, para simplificar a análise, os raios X são tratados como se fossem refletidos por uma família de planos cristalinos paralelos que contêm arranjos regulares de átomos do cristal.^{1,3,5} Uma vez que o fenômeno de difração ocorre a partir da existência de uma relação entre as fases de duas ou mais ondas eletromagnéticas, quando um feixe de raios X atinge um átomo, ele será espalhado em todas as direções e apenas os feixes espalhados que estão completamente em fase entre eles fará com que ocorra uma interação construtiva formando o feixe difratado.^{1,3,5} Dessa forma, quando duas ondas são difratadas por esse plano cristalino ocorrem interferências entre as ondas, sendo que, uma vez obedecida a lei de Bragg, a interferência será construtiva, surgindo então o pico de difração.^{1,3,5} A Equação (15.6.1) da lei de Bragg é dada por ^{1,3,5}:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15.6.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o número de ordem de um dos máximos de intensidade; d é a distância interplanar, θ é o ângulo de reflexão.

A intensidade dos raios X difratados é continuamente registrada conforme a amostra e o detector giram em seus respectivos ângulos, como observado na Figura 15.6.1. Também como mencionado anteriormente, e a partir da lei de Bragg, o feixe incidente deve ser monocromático, o que pode não ocorrer experimentalmente, devido à proximidade dos comprimentos de onda das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.¹ Assim, cada pico de difração observado no difratograma pode estar relacionado à duas reflexões sepa-

radas, ou seja, à $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.¹ Essas reflexões, para pequenos valores de 2θ , podem se sobrepor ou então aparecer como uma protuberância no lado do pico referente à $K\alpha_1$. Para maiores valores de 2θ , uma maior separação entre a posição desses picos relacionados às duas reflexões será observada.^{1,4} A presença do pico referente à reflexão de $K\alpha_2$, se não interpretada e/ou tratada adequadamente, pode levar a conclusões incorretas ou precipitadas.^{1,4}

A Figura 15.6.3 apresenta um padrão de difração de pó (difratograma) do dióxido de Titânio (TiO_2) na fase cristalina anatase. Ao analisar esse padrão de DRX é possível verificar a presença de picos em diferentes posições de 2θ . Esses picos, que possuem diferentes intensidades, são referentes a planos cristalográficos distintos do material, sendo identificados pelos índices de Miller.^{1,5}

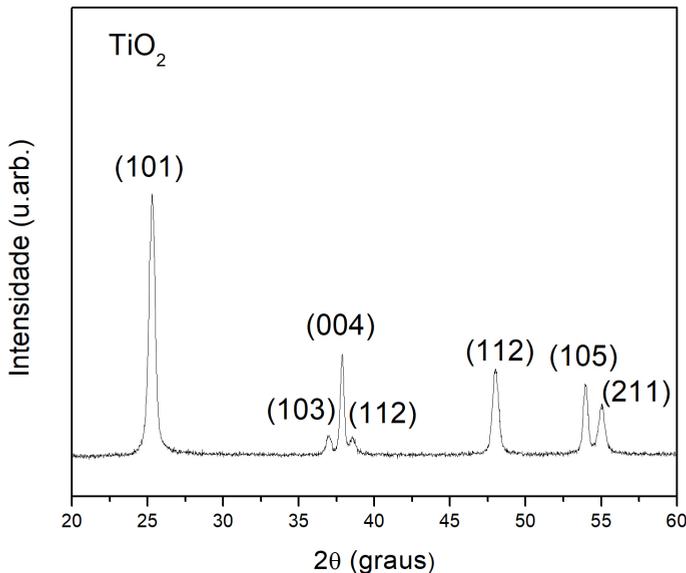


Figura 15.6.3 – Difratograma de raios X do TiO_2 na fase cristalina anatase.

De acordo com a lei de Bragg, as diferenças em intensidade observadas não deveriam ocorrer.^{1,5} Para entender as variações de intensidades do pico de difração, é necessário considerar diferentes aspectos, como: o fator de espalhamento atômico (f); fator de estrutura (F); fator de multiplicidade (p); e fatores geométricos de correção, como o fator de Lorentz e o fator de polarização.¹ O fator f é definido em relação ao quanto um átomo pode espalhar a um dado ângulo e um certo comprimento de onda.¹ Esses valores são tabelados para valores de $\sin\theta/\lambda$, e expressos como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo sobre a amplitude da onda espalhada por um elétron.¹ O fator F , também é definido em relação a um quociente de duas amplitudes, mas neste caso, relaciona a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um elétron,¹ e é dada pela seguinte equação:

$$F_{hkl} = \sum_n^n f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

em que n é o número de átomos da célula unitária com coordenadas fracionárias (u_n, v_n, w_n) , e o conjunto de números inteiros h, k e l são os índices de Miller associados aos planos cristalográficos $(h k l)$ correspondentes aos diferentes picos de difração.¹

Assim, as variações da intensidade do pico podem ser explicadas pela sua dependência com o tipo de átomo e sua posição na célula unitária, dada pela relação $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$.¹ Como mencionado anteriormente, é importante ressaltar que a intensidade também depende de fatores geométricos, como o fator de Lorentz e de polarização e também o fator de temperatura.¹ Esse último, deve-se ao fato da temperatura agir diretamente na expansão ou contração da célula unitária, e conseqüentemente, gerar deslocamentos dos picos de difração.¹ Essa equação aproximada é descrita como¹:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (15.6.2)$$

em que p é o fator de multiplicidade, o termo trigonométrico entre parênteses é o fator de Lorentz e polarização e e^{-2M} o fator de temperatura.^{1,5}

Usualmente, as intensidades são apresentadas de maneira relativas, ou seja, em relação ao pico de maior intensidade.¹ Ao contrário do que ocorre em um cristal monocristalino, onde somente uma orientação seria possível, no caso da difração de pó, com um número significativo de cristais levemente desorientados entre si, um número maior de feixes difratados poderá ocorrer em função da posição (2θ) . É importante notar que, quanto maior o número de feixes difratados maior será a facilidade e/ou confiabilidade da indexação de fase cristalina de um material desconhecido.^{1,4,5} Isso ocorre, pois, muitos átomos possuem o f concentrados na mesma região de 2θ , podendo ocorrer superposições de picos para diferentes fases cristalinas, em especial para regiões de 2θ a 40° .^{1,5}

A posição de um pico de difração também pode ser calculada teoricamente através da lei de Bragg. Conhecendo-se o λ da fonte de raios X e as informações da estrutura cristalina do material, como parâmetros de rede e grupo espacial, é possível determinar a distância interplanar d , e conseqüentemente a posição teórica do pico de difração.^{1,4,5}

15.6.4 ANÁLISE

A estrutura cristalina de um material a ser estudado é o que determina o padrão de difração, onde o tamanho e a forma de célula unitária determinam a posição angular do pico de difração, enquanto o arranjo atômico na célula unitária determina a intensidade do pico.^{1,5} Assim, é possível determinar a estrutura a partir do difratograma, sendo que, para identificar a fase cristalina do material desconhecido, como na Figura 15.6.3, é necessário comparar o padrão de difração obtido com fichas cristaló-

gráficas dos bancos de dados disponíveis, como o banco do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), anteriormente denominado como JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*).^{1,5,9} Em sua forma mais simples, o arquivo denominado como PDF1 (arquivo de difração de pó) lista espaçamentos d e as intensidades relativas. Em arquivos que possuem maiores informações, denominados PDF2, estão presentes dados, como parâmetros de rede das células, densidade e outras propriedades do material.^{1,5,9}

No processo de indexação de fase cristalina do material desconhecido, ambas as posições de pico e intensidades relativas devem se ajustar, entretanto, é importante notar que vários materiais cristalinos podem ter o mesmo valor ou valores muito próximos de d .^{1,5} Assim, uma das estratégias existentes para identificar um material desconhecido usando um difratograma de pó é o método de Hanawalt, onde é necessário inicialmente identificar os picos das três linhas mais intensas.^{1,5} Entretanto, deve-se considerar que, eventuais variações entre as intensidades, ou até mesmo ausência dos picos da amostra desconhecida em relação a ficha cristalográfica podem ocorrer, devido a possíveis variações da forma do cristalito, orientação preferencial da amostra, ou até mesmo na forma de preparação e medida da amostra.⁶

Através dos resultados de DRX também é possível obter uma estimativa da quantidade de fases cristalinas em uma amostra, a partir da intensidade desses picos de difração.⁶

Em um difratograma de raios X, a largura do pico também carrega informações importantes acerca da característica estrutural do material em estudo. A largura do pico β é dependente principalmente de fatores instrumentais do difratômetro (β_{inst}), defeitos do cristal (β_{def}) e tamanho de cristalito (β_t), que podem ser relacionados através da Equação (15.6.3).^{1,5}

$$\beta = \beta_t + \beta_{def} + \beta_{inst} \quad (15.6.3)$$

Os fatores instrumentais levam em consideração diversos fatores, como largura de fenda, foco imperfeito, entre outros.^{1,5} Uma correção relacionada ao alargamento instrumental pode ser realizada através de medidas de padrões com tamanhos de cristalito grandes o suficiente para eliminar os efeitos de tamanho.^{1,5} Dessa forma, o alargamento instrumental, observado na medida da amostra padrão poderá ser subtraído do alargamento de pico observado para a amostra estudada. Para a subtração do alargamento do pico referente aos aspectos instrumentais, as equações utilizadas deverão ser aplicadas de acordo com o formato do pico, sendo:^{1,5}

Formato Lorentziano

$$\beta - \beta_{inst} = \beta_t + \beta_{def} \quad (15.6.4)$$

Formato Gaussiano

$$\beta^2 - \beta_{inst}^2 = \beta_t^2 + \beta_{def}^2 \quad (15.6.5)$$

Quando o pico possuir um formato Pseudo-Voigt, os picos deverão ser deconvoluídos nas frações das funções Gaussianas e Lorentzianas para então aplicar a subtração do alargamento instrumental.

Em relação ao tamanho do cristalito t , a largura do pico β_t em radianos (frequentemente medida como largura total na metade do máximo, FWHM) é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito perpendicular ao plano hkl .^{1,4,5} Essa relação é descrita pela Equação (15.6.6) de Scherrer^{1,5}:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta_t \cos\theta} \quad (15.6.6)$$

em que a constante k , é usualmente considerada igual a 0,9 e pode variar com a morfologia do domínio cristalino, ou seja, tamanho do cristalito.

Para o caso de o domínio cristalino ser esférico, ou seja, isométrico, cada pico fornecerá o tamanho do cristalito de maneira uniforme.^{1,5} Entretanto, a variação do tamanho do cristalito com o alargamento desse pico é limitado ao seu tamanho e as resoluções do equipamento/medidas.^{1,4,5} Para uma variação de tamanho de cristalito relativamente pequena, a análise poderá ser complicada pela baixa variação relativa da largura do pico ou mesmo pela baixa relação sinal-ruído da medida.^{4,5} Assim, para uma análise mais apropriada em relação ao tamanho da partícula, análises por microscopia eletrônica são de extrema importância.

Outro aspecto interessante em relação à análise de um difratograma de raios X, especialmente na caracterização de nanomateriais, está no fato de que a intensidade relativa entre os picos pode estar relacionada às diferenças em morfologias para um mesmo material, sendo que as posições dos picos de difração continuem os mesmos.^{4,7} Essa diferença na intensidade, também pode estar relacionada às possíveis orientações preferenciais das nanoestruturas no substrato, mesmo que em uma pequena fração, dependendo tanto do tamanho, da forma das partículas e também da metodologia para preparar as amostras.^{1,4,8}

A precisão na medição de parâmetros de rede, assim como o tamanho de cristalito, depende diretamente na natureza do material e também das condições de medida.⁴ Para materiais cristalinos com picos bem definidos (micrométricos) e alta relação sinal-ruído, os parâmetros de rede podem ser obtidos com até 4 casas decimais, desde que analisados através de procedimentos analíticos utilizando computadores, como o método de Rietveld.⁴ Além disso, para análise com maior confiabilidade de possíveis tendências de variações em parâmetros de rede e/ou variações de tamanho de cristalito, é necessário usar uma amostra padrão para calibração, que seja livre de defeitos cristalinos e/ou efeitos relacionados à tamanho de cristalitos, como por exemplo o LaB_6 .⁴ Dessa maneira, é possível correlacionar com maior confiabilidade que as alterações nas posições e largura dos picos são decorrentes da amostra estudada.⁴

REFERÊNCIAS

1. Cullity, B.D., Elements of X-ray Diffraction. Second ed. Vol. 547. 1978: Addison-Wesley.
2. Llewellyn, P.A.T.R.A., Física Moderna. 2017: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 530.
3. Halliday, D., Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna. Vol. 4. 2018: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
4. Holer, F. C., Schaak, R.E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. ACS Nano, 2019(13): p. 7.
5. Warren, B.E., X-ray Diffraction. 1969: Dover Publications.
6. Lopes, O.F., Carvalho, K.T.G, Nogueira, A.E, Avansi, W.Jr., Ribeiro, C.. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 188: p. 10.
7. Waldir Avansi Jr., Cauê Ribeiro, Edson R. Leite, Valmor R. Mastelaro. Crystal Growth & Design, 2009. 9(8): p. 3626-3631.
8. Catto, A.C., Mastelaro, V.R. Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás., in Escola de Engenharia de São Carlos. 2016, Universidade de São Paulo.
9. site: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/production.php>, acessado em 25/03/2022.

15.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

15.7.1 RESUMO

Os microscópios eletrônicos, desde sua criação, são equipamentos em constante evolução e fornecem a possibilidade de caracterização de materiais com alta resolução espacial e analítica. A técnica de microscopia eletrônica consiste em usar um feixe de elétrons para gerar uma série de sinais, frutos da interação desses elétrons de alta energia com a amostra a ser estudada.^{1,2} A partir desses diferentes tipos de sinais é possível obter uma série de informações a respeito da amostra como: morfologia, composição química, estrutura cristalina, entre outras.^{1,2} Assim, uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de combinação de imagens (baixa ou alta resolução) às análises estruturais (como difração de elétrons) e análises espectroscópicas em um único experimento.

15.7.2 FUNDAMENTOS

A microscopia se trata de uma técnica importante na caracterização de materiais baseado no fato de que o poder de resolução do olho humano é limitado à aproximadamente 0,2 mm.¹⁻³ Assim, para a observação/análise de objetos de menores dimensões, se faz necessário o uso de instrumentos, como um microscópio, capaz de magnificar esses objetos que não são visíveis aos nossos olhos.^{1,2,4}

De maneira simplificada, a resolução (definido como a menor distância entre dois pontos que podem ser observados) de um microscópio ótico pode ser definida em termos do critério de Rayleigh, em que a menor distância que um microscópio pode resolver, (poder de resolução - δ) pode ser aproximada pela Equação 15.7.1.¹⁻³

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\eta \text{sen}\beta} \quad (15.7.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação, η é o índice de refração e β é o semi-ângulo de coleção das lentes de magnificação. O termo $\eta \text{sen}\beta$ é também denominado como abertura numérica da lente.^{2,3} Essa equação apresenta um aspecto importante, devido ao fato de o poder de resolução estar diretamente relacionado ao λ fornecido pela fonte.²

O microscópio eletrônico funciona de maneira similar ao microscópio ótico para se obter imagens, entretanto, ao invés de usar como fonte de iluminação um feixe usualmente na região visível do espectro eletromagnético, utiliza-se um feixe de elétrons e, dessa forma, se faz necessário o uso de lentes eletromagnéticas para seu controle.^{1,4}

O elétron é uma partícula com carga negativa e possui tanto características de ondas como de partículas⁵, sendo seu λ relacionado à tensão de aceleração (V) do microscópio eletrônico, dada pela Equação (15.7.2)^{1,4}.

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (15.7.2)$$

em que h é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, e é a carga do elétron.

Essa equação, apresentada de maneira simplificada, não considera correções relativísticas que possuem efeitos significativos e deverão ser usadas para energias maiores que 100 keV.² Entretanto, através dessa equação fica claro a relação entre λ e V , sendo que o aumento da tensão de aceleração levará a uma diminuição do comprimento de onda do elétron, e conseqüentemente proporcionará um aumento do poder de resolução do instrumento.^{1,2,4} Assim, o fato de usar um feixe de elétrons como fonte de iluminação permite obter análises com maiores resoluções, isto é, analisar amostras de dimensões nanométricas. Por outro lado, é importante ressaltar que a resolução de uma imagem obtida através de um microscópio eletrônico não pode levar apenas este aspecto em consideração, sendo de extrema importância o entendimento dos efeitos da interação do feixe de elétrons com a amostra, como será discutido posteriormente.^{1,2,4}

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET) possuem similaridades entre si, em especial em relação a alguns componentes e sua funcionalidade, mas diferem bastante em relação ao seu funcionamento, tipos de amostras, tipos de sinais e conseqüentemente possibilidades de análises.^{1,2} O microscópio eletrônico (ME) consiste basicamente de um sistema ótico-eletrônico (também denominado como sistema de iluminação), a câmara de amostra, detectores específicos para coletarem os sinais gerados pela incidência do feixe de elétrons (usualmente também denominado como feixe primário) e também computadores e monitores para operar o equipamento, assim como realizar as análises das medidas.^{1,4}

O sistema ótico-eletrônico é responsável por produzir e direcionar o feixe de elétrons, sendo constituído basicamente por uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e aberturas.^{1,4} No caso do MEV, também há a presença de bobinas de varredura. Devido à natureza de operação desse tipo de instrumento, bem como os tipos de sinais gerados e utilizados na análise, estes operam em vácuo, tanto a parte do sistema ótico-eletrônico, como a câmara de amostras, sendo que o nível de vácuo dependerá de algumas características do instrumento, como o tipo de canhão utilizado.² Cada um desses componentes e sua função no equipamento serão discutidos a seguir, de maneira simplificada.

O feixe de elétrons de alta energia, produzido e direcionado à amostra na coluna ótica-eletrônica, é capaz de gerar uma série de sinais, como ilustrados na Figura 15.7.1, e que poderão ser coletados em detectores apropriados fornecendo informações estruturais, eletrônica e químicas do material estudado.^{1,2} Esses sinais são gerados pela interação do elétron (do feixe) com os elétrons e/ou o núcleo do átomo que constitui o objeto (amostra), fazendo com que a imagem seja formada a partir da interação dos elétrons espalhados, tornando-os visíveis aos nossos olhos.^{1,2,4}

Especificamente, em um MEV, utiliza-se um feixe de elétrons (usualmente denominado como feixe primário ou incidente) focado na superfície da amostra para agir como uma sonda, varrendo a amostra na região a ser analisada e consequentemente gerando os sinais ilustrados na parte A da Figura 15.7.1.^{1,4} No caso do MEV, os principais sinais são: os secundários (ES) e os elétrons retroespalhados (ER), responsáveis pelas análises morfológica, superficial e/ou composicional da amostra;^{1,4} emissão de raios X característicos que possibilitam a análise de composição química da amostra;^{1,2,4} elétrons Auger, que são elétrons ejetados a partir do retorno ao estado fundamental de um átomo ionizado, sendo característico do átomo, podendo também ser usado na obtenção de informações sobre a composição da amostra;^{1,2,4} e o sinal de catodoluminescência, que ocorre quando um elétron da banda de valência é excitado à banda de condução pelo feixe de elétrons deixando um buraco na banda de condução, que poderá ser preenchida novamente pelo decaimento de um elétron da banda de condução. Nesse caso, um fóton com frequência relacionada ao *bandgap* do material será emitido, e poderá ser aplicada no estudo de semicondutores e os efeitos da presença de impurezas.²

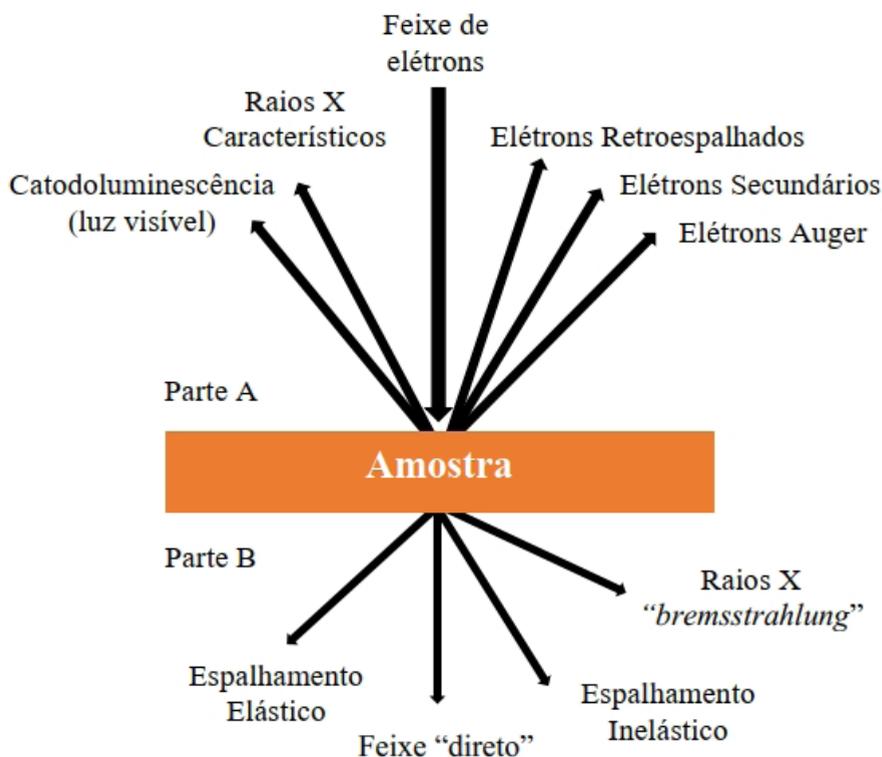


Figura 15.7.1 – Tipos de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra em um MEV.

No caso do MET, o feixe de elétrons ao atingir a amostra produz os mesmos tipos de sinais presentes em um MEV, entretanto, o princípio desta técnica está no uso dos

elétrons que atravessam a amostra, como os elétrons do feixe direto, e os elétrons que sofreram espalhamentos (elásticos e inelásticos), Figura 15.7.1 (parte B).²

Como mencionado anteriormente, os microscópios eletrônicos, MEV e MET, além do fato de usarem um feixe de elétrons e operarem em alto vácuo, possuem similaridades em relação a alguns componentes que serão brevemente descritos a seguir, como a fonte de elétrons, as lentes eletromagnéticas para controlar o tamanho e a trajetória do feixe eletrônico e também o uso de aberturas. O MEV possibilita resoluções em torno de 0,5 nm, enquanto microscópios de MET com corretores de aberrações podem chegar até a 50 pm de resolução.^{1,2} Além disso, em termos de análise, o equipamento de MEV fornecem informações tridimensionais (3D) da amostra, enquanto o MET fornece uma projeção bidimensional (2D) da amostra.^{1,2}

15.7.3 FONTES DE ELÉTRONS

Inicialmente, é necessário entender o funcionamento da fonte de elétrons e a importância das suas características nas análises a serem realizadas. A fonte de elétrons trata-se de um componente importante para a performance de um microscópio eletrônico, sendo responsável pela geração de elétrons que irão atingir a amostra e conseqüentemente a geração dos diferentes sinais que serão analisados.² A geração de elétrons é feita por uma fonte, posicionada no topo da coluna do equipamento. Basicamente existem 2 tipos principais de fonte de elétrons (muitas vezes denominadas como cátodos), as fontes termiônicas, e as fontes por emissão de campo (denominada em inglês “*Field Emission Gun*” – FEG).^{1,2,6} Em uma fonte termiônica, os elétrons são produzidos através do aquecimento de um filamento, de acordo com lei de Richardson, onde este aquecimento fornece energia suficiente para que os elétrons possam superar a função trabalho (Φ) do material, produzindo assim um feixe de elétrons.^{1,2,6} Como as temperaturas necessárias para a emissão de elétrons são em torno de 2.800 K, para o material ser usado como filamento é necessário que ele tenha alto ponto de fusão e baixo valor de Φ , possibilitando assim a produção de uma densidade de corrente adequada.^{1,2,6} Dentre os materiais comumente usados, pode-se citar os filamentos de tungstênio (W), similares aos filamentos presentes em lâmpadas incandescentes, e o filamento de cristal de Hexaborreto de Lantânio (LaB_6).^{1,2,6} O LaB_6 possui menor valor da Φ , necessitando ser aquecido em temperaturas menores (em torno de 1.900 K), possuindo uma vantagem em relação ao filamento de W, pois, embora de acordo com a lei de Richardson, quanto maior o aquecimento, maior será a densidade de corrente, os filamentos destas fontes podem se degradar mais facilmente, diminuindo sua vida útil.² Ainda assim, é necessário aquecer o filamento em uma condição apropriada de maneira a obter a maior densidade de corrente sem comprometer a vida útil do filamento.²

Além da fonte de elétrons, existem outros componentes responsáveis pela geração do feixe, onde este conjunto é denominado como canhão de elétrons.^{1,2,6} A Figura 15.7.2 ilustra os principais componentes de um canhão termiônico. Após a emissão dos elétrons pelo filamento, esses são acelerados em direção à coluna por uma placa

metálica que possui um buraco no centro e atua como o ânodo.^{1,2,6} Assim, os elétrons irão passar pelo buraco desse ânodo e serão acelerados por uma diferença de potencial, que em um MEV, tipicamente pode ser ajustada entre 1-30 kV (existem equipamentos que possibilitam trabalhar com tensões menores que 1 kV), enquanto um MET opera usualmente em tensões de 60 a 300 kV.^{1,2,6} Importante ressaltar que em um MEV, a tensão pode ser alterada facilmente, o que não ocorre no MET, que para operar em tensões diferentes necessita de ajustes mais sofisticados das lentes e pode levar um tempo maior para a estabilização dos componentes da coluna ótica-eletrônica. No MEV, a escolha adequada da tensão de aceleração é importante, pois além da sua relação com o poder de resolução, a aquisição de uma imagem de boa resolução também está diretamente relacionada ao tipo de material estudado.^{1,4,6} Amostras condutoras permitem a utilização de altas tensões de aceleração o que permite análises com maior resolução. Para materiais, como polímeros ou mesmo cerâmicas, baixas tensões são necessárias para evitar danos ou mesmo carregamento destas.^{1,4,6}

Entre o cátodo e o ânodo encontra-se o cilindro de Wehnelt, onde é aplicado uma diferença de potencial fazendo com que este atue como uma lente eletrostática, focando o feixe de elétrons e também sendo responsável por ajustar a corrente do feixe de elétrons.^{2,6,7} O ponto onde o feixe de elétron é focalizado, é denominado de região de “crossover”, caracterizado por possuir um diâmetro d_0 .^{1,2,6,7} As principais características de um canhão de elétrons são: o diâmetro do crossover, emissão de corrente do cátodo e o ângulo de divergência, pois são estas características que irão definir o brilho de uma fonte de elétrons^{1,2,6}, parâmetro mais utilizado para se definir e comparar a performance de uma fonte.

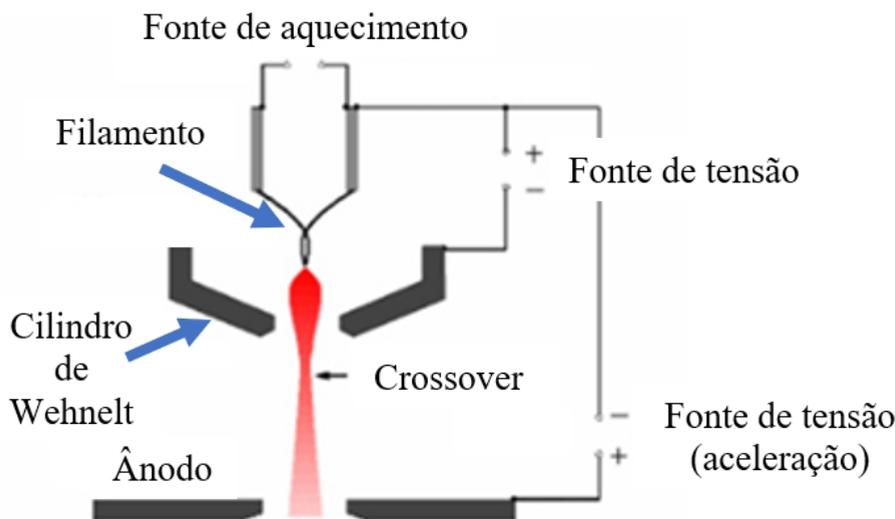


Figura 15.7.2 – Ilustração do funcionamento de um canhão de elétrons do tipo termiônico. Figura adaptada da referência.⁷

Nas fontes por emissão de campo (FEG), os elétrons são produzidos através da aplicação de um alto campo elétrico (em torno de 10^{10} V.m⁻¹) entre o filamento (cáto-

do) de cristal de W, que possui uma ponta muito fina, e o ânodo.² Existe também uma fonte, denominada “Schottky” que combina a geração do feixe por emissão de campo e o efeito do aquecimento.²

Devido às suas características, os canhões de elétron possuem a necessidade de operarem em diferentes condições de vácuo.² Isso ocorre pois os filamentos possuem necessidades distintas em relação ao vácuo de operação, como por exemplo, o cátodo feito de LaB₆ que possui alta reatividade em relação ao feito de W. Para o caso de um canhão do tipo FEG, o vácuo necessário é maior devido ao grande efeito deletério na sua operação na presença de impurezas na ponta do emissor.^{1,2} Devido a essas condições específicas de operação, em especial ao alto vácuo, os equipamentos do tipo FEG possuem preços mais elevados tanto no que diz respeito à aquisição como manutenção, mas com grandes vantagens em relação à obtenção de análises com maiores resoluções.² As análises com maiores resoluções são possíveis pois, o canhão do tipo FEG pode fornecer um diâmetro de *crossover* entre 5-10 nm, sendo muito menor quando comparado ao valor dos canhões termiônicos (entre 10-20 μm).^{1,2,6} Além disso, a variação de energia dos elétrons gerados por esse emissor possui um valor menor em comparação aos emissores termiônicos, uma vez que não necessitam de aquecimento, e, conseqüentemente possibilitam maior resolução devido aos efeitos menores da aberração cromática.^{1,2,6}

Os canhões do tipo Schottky utilizam como cátodo um cristal de W recoberto com óxido de zircônia (ZrO), que faz com que a função trabalho seja menor, necessitando aquecimento em torno de 1.800 K para ocorrer a emissão de elétrons.^{1,2,6} Dessa forma, esse canhão tem como vantagem maior estabilidade do feixe de elétrons gerados e o fato de não ocorrer deposição de gás no filamento, devido à temperatura de trabalho. Em comparação com o canhão do tipo FEG, a variação em energia ainda é maior, mas esse canhão produz uma corrente de sonda muito maior, trazendo grandes vantagens em análises espectroscópicas de maneira simultânea à obtenção das imagens morfológicas.^{1,2,6} Devido às características específicas das fontes, ocorre uma variação significativa entre os custos para aquisição e manutenção do equipamento, em especial devido à diferença entre a vida útil de cada filamento.

15.7.4 LENTES ELETROMAGNÉTICAS

Como mencionado anteriormente, um microscópio eletrônico funciona de maneira similar a um microscópio ótico, sendo assim, as lentes eletromagnéticas atuam como lentes convergentes, controlando o caminho do feixe, neste caso de elétrons.^{1,2} Os elétrons são controlados por campos magnéticos gerados pela passagem de corrente elétrica nas bobinas que estão dentro de peças metálicas presentes nas lentes.^{1,2} Dessa forma, as lentes eletromagnéticas atuam na demagnificação do feixe eletrônico, a partir da região do *crossover* do canhão, e também na mudança de foco ou mesmo a mudança de magnificação.^{1,2}

Em um MEV, tipicamente, tem-se dois tipos de lentes eletromagnéticas: as lentes condensadoras (usualmente duas) e a objetiva.^{1,4,6} As lentes condensadoras, posiciona-

das logo abaixo do canhão de elétrons, são responsáveis por fazer com que o feixe chegue até a amostra, demagnificando e convergindo o feixe na superfície da amostra, criando a sonda (feixe primário) responsável pela formação dos sinais.^{1,2,6} Em relação à lente objetiva, esta possui como função focar e determinar o diâmetro final dessa sonda dos elétrons.¹ Assim, o conjunto de lentes (condensadoras e objetivas) são responsáveis por produzir a menor sonda possível, sendo responsável pelo tamanho do feixe que irá atingir a amostra, o que interfere diretamente na resolução.^{1,2,6} Através do controle da lente objetiva também é possível focar o feixe em diferentes alturas na superfície da amostra, alterando a denominada distância de trabalho (em inglês “*working distance*”), que se trata da distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva, possuindo um efeito direto na resolução da imagem e também na profundidade de foco na imagem.^{1,6}

No MET, para se obter imagens no modo convencional, as lentes condensadoras são ajustadas de modo a fazer com que o feixe incida de maneira paralela na amostra.² Uma imagem inicialmente ampliada é produzida pela lente objetiva, que será o objeto para a lente intermediária presente na coluna ótica-eletrônica, de maneira similar ao que ocorre um microscópio ótico, que por sua vez, após a passagem por uma lente denominada projetora, produzirá a imagem final em uma tela de visualização (feita de material fluorescente), chapa fotográfica e/ou em uma câmera de detecção (como a CCD – *Charge-Coupled Device*).²

Além da imagem da amostra (no plano da imagem), a lente objetiva também faz com que os elétrons transmitidos da amostra formem um padrão de difração (no plano focal posterior).² Assim, um dos aspectos mais importantes de um MET é a possibilidade de se obter a imagem ampliada de um objeto ou o padrão de difração de uma área selecionada.² Logo, através da alteração das configurações das lentes é possível alterar o modo imagem para o modo de difração de maneira relativamente simples, onde no modo imagem, a lente intermediária é focalizada no plano imagem da lente objetiva, que produz versão magnificada da imagem ao longo do eixo óptico na tela de visualização.² Para visualizar um padrão de difração, a lente intermediária é ajustada de modo que seu plano objeto coincida com o plano focal posterior da lente objetiva, onde o primeiro padrão de difração é formado.²

Entretanto, os MET modernos, possibilitam combinar a tecnologia do MEV e do MET operando o equipamento no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Nesse modo de operação, é necessário alterar o procedimento do alinhamento do microscópio, focando o feixe em uma região específica, criando uma sonda e varrendo a região de interesse, de maneira similar ao que ocorre em um MEV.² Esse modo de operação permite o uso de técnicas avançadas no estudo de materiais combinando as vantagens da técnica de MEV e MET.² De maneira similar, o MEV moderno também possibilita análises do feixe transmitido da amostra, entretanto, tendo sua potencialidade de análise limitada à tensão de aceleração máxima de operação, ou seja, 30 KV, bem como os detectores usados.¹

Assim como ocorre nas lentes de vidro, usadas em microscópios óticos, as lentes eletromagnéticas possuem aberrações e causam uma limitação experimental na reso-

lução teórica de um microscópio eletrônico^{1,2,6}. As três principais aberrações das lentes eletromagnéticas são: astigmatismo, aberração esférica e aberração cromática.^{1,2}

O astigmatismo é resultado do campo magnético não simétrico gerado pela lente devido a não homogeneidade do material usado em sua fabricação ou até mesmo possíveis impurezas alojadas na lente.^{1,2} Devido a essa assimetria, a lente faz com que elétrons que divergem de um mesmo ponto sejam focados em pontos diferentes, causando uma distorção da imagem como um alargamento final do feixe.^{1,2,6} A correção dessa aberração pode ser feita de maneira relativamente simples através do uso de oito bobinas que criam um campo para compensar a não homogeneidade criada pela lente.^{1,2,6}

A aberração esférica ocorre quando a trajetória dos elétrons que estão mais distantes do centro do eixo ótico é mais defletida pelo campo magnético das lentes do que a trajetória dos elétrons mais próximos ao centro.^{1,2,6} Esse fato irá originar vários focos cuja posição depende da distância do centro do eixo ótico. A aberração esférica é característica da lente do microscópio, e pode ter seus efeitos diminuídos através de uso de aberturas, que por sua vez poderá trazer um outro efeito deletério, que é a diminuição da corrente do feixe que irá atingir a amostra.^{1,2,6} Para a correção da aberração esférica seriam necessárias lentes eletromagnéticas para criar efeitos divergentes (similar a uma lente côncava), consideradas complexas em relação à sua construção e operação.^{1,2,6} Atualmente existem microscópios que possuem corretores de aberração esférica, mas são menos comuns por possuírem valores elevados.^{1,2}

A aberração cromática está relacionada à variação de energia dos elétrons do feixe de elétrons primário, que se trata de uma característica da fonte.^{1,2} Dessa maneira, elétrons que estejam posicionados a uma mesma distância do centro do eixo ótico do microscópio, serão focados em pontos diferentes dependendo dos valores de suas energias.^{1,2} A aberração cromática poder ser corrigida através do uso de monocromadores e também eleva de maneira considerável o custo do equipamento.²

15.7.5 DEMAIS COMPONENTES

Além do canhão de elétrons e das lentes eletromagnéticas, o microscópio eletrônico possui outros componentes, como: aberturas, bombas de vácuo, porta amostras, bobinas de varredura (para o MEV ou STEM) e detectores.^{1,2} No caso do MEV, as bobinas de varredura estão localizadas na coluna ótica-eletrônica e são responsáveis pela varredura do feixe na área da amostra a ser analisada.¹

As aberturas são componentes de extrema importância para operação do equipamento durante a análise. Em um MEV convencional, a abertura na lente objetiva possibilita a seleção do tamanho do feixe, e também a divergência do feixe eletrônico, de maneira a controlar a profundidade do foco e também o controle da quantidade adequada de sinal gerado que será responsável pela formação de imagem.^{1,4} Quanto menor o diâmetro do feixe de elétrons (sonda) que atinge a amostra, maior a resolução de imagem que poderá ser obtida. Entretanto, a qualidade da imagem obtida também está relacionada à relação sinal/ruído (S/N), ou seja, rendimento dos sinais gerados.^{1,4,6}

Dessa forma, quanto menor o seu diâmetro, menor será o número de elétrons dessa sonda que irá chegar até amostra, fazendo com a geração de sinais fique comprometida.^{1,4,6} Esse fato, faz com que seja necessária a seleção adequada da abertura a ser usada nas amostras estudadas. O uso da abertura também pode contribuir na minimização dos efeitos das aberrações das lentes, uma vez que, quanto mais distante do eixo ótico os elétrons estiver, maiores serão os efeitos das aberrações. Assim, o uso de aberturas irá excluir esses elétrons. Outro aspecto interessante é que a utilização correta do tamanho da sonda através das aberturas, e conseqüentemente a corrente de sonda, permitem evitar possíveis danos na amostra.^{1,4,6}

Em um MET, as aberturas também possuem papel similar ao citado para o MEV, pois quando posicionadas nas lentes condensadoras será responsável pela delimitação do feixe.² Entretanto, a abertura presente na lente objetiva é responsável pelo contraste da imagem e também pelo modo de observação, por campo claro, quando a imagem é formada apenas pelo feixe direto, ou por campo escuro, quando a imagem é formada pelo feixe difratados.²

15.7.6 INTERAÇÃO FEIXE-AMOSTRA

15.7.6.1 MEV

O conhecimento do princípio de funcionamento e de como ocorre a geração dos sinais usados em um MEV são essenciais para a operação do instrumento, possibilitando a obtenção de resultados de boa qualidade, que, interpretados de forma correta, trazem grande contribuição ao estudo, desenvolvimento e aplicação de materiais.

Como mencionado anteriormente, a resolução em um ME depende das características do instrumento (efeitos de difração e aberração das lentes) e também do processo de interação do feixe de elétrons com a amostra estudada, em especial no caso do processo de formação de imagens de um MEV.^{1,4,6} A imagem será produzida a partir da detecção de sinais que são gerados pela varredura do feixe de elétrons em uma região da amostra. Quando os elétrons de alta energia do feixe primário incidem na amostra, estes sofrerão espalhamentos, perdendo energia de maneira gradual.^{1,4} O espalhamento que os elétrons sofrem dentro da amostra dependem de sua energia, número atômico e densidade dos elementos que constituem a amostra estudada.^{1,4} A região da amostra onde ocorre a interação entre os elétrons do feixe primário (ou incidente) e os átomos que constituem a amostra, é denominada como volume de interação, e se trata da região onde são gerados esses sinais.^{1,4,6} Os diversos sinais gerados, mostrados na Figura 15.7.1, frutos dos espalhamento elásticos e inelásticos, são provenientes de diferentes regiões do volume de interação e são coletados por detectores apropriados.¹⁻⁶

A Figura 15.7.3 ilustra o volume de interação dos elétrons no interior da amostra, bem como os diferentes tipos de sinais gerados por esta interação. Como pode ser

observado, embora o diâmetro do feixe de elétrons que incide na amostra possa ser da ordem de nanômetros (como discutido anteriormente), alguns sinais são provenientes de uma região significativamente maior. Devido a sua complexidade, apenas através de simulações, como o método de Monte Carlo é possível prever estatisticamente os caminhos percorridos pelo elétron na amostra, fornecendo o volume de interação em função das diferentes características da amostra e também do feixe incidente.^{1,2,6}

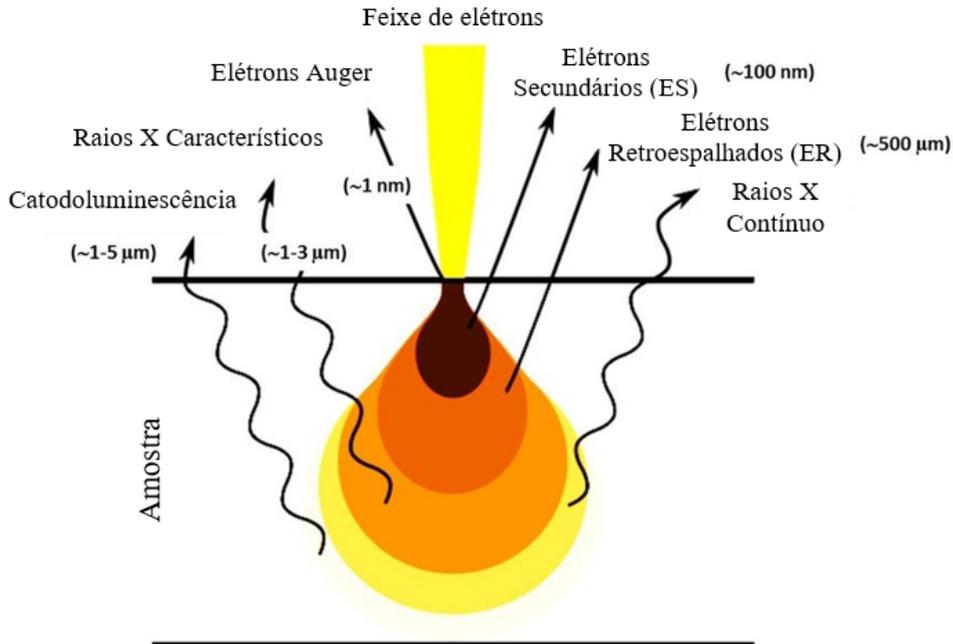


Figura 15.7.3 – Volume de interação e os sinais gerados. Figura adaptada da referência.⁸

A forma e a profundidade do volume de interação dependem da tensão de aceleração, inclinação (ângulo de incidência), e do número atômico do material.^{1,2} A seção transversal para espalhamento elástico, que relaciona a probabilidade deste tipo de espalhamento ocorrer, pode ser descrita pela equação do espalhamento de Rutherford, sendo diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do material.^{2,5} Assim, para uma energia de feixe fixa, elétrons entrando em um material de número atômico alto, se espalharão para longe das suas direções originais, fornecendo ‘largura’ ao volume e reduzindo penetração no material.^{1,2,6} Porém, em materiais com baixo número atômico, os elétrons penetrarão na amostra perdendo energia quando eles sofrem eventos de espalhamento inelásticos, até que a energia dos elétrons seja tal que a probabilidade de se espalhar elasticamente comece a dominar (a seção transversal para espalhamento elástico segue uma dependência com o inverso do quadrado da energia).^{2,5} Isso dá origem à forma do denominado ‘volume em forma de pêra’.¹

Um fator adicional que afeta a forma geral e dimensões do volume de interação é a taxa com a qual os elétrons perdem energia, como determinado pela equação de Be-

the,^{1,2} que diz que a taxa de perda de energia é inversamente proporcional à energia do elétron. Isso significa que quando a energia de feixe de elétron aumenta, a taxa com a qual estes elétrons perdem energia diminui, desta forma eles penetrarão mais na amostra.^{1,2}

No espalhamento elástico, o elétron pode interagir tanto com a nuvem eletrônica do átomo como com o seu núcleo.^{1,2} Na nuvem eletrônica, o elétron sofrerá espalhamentos elásticos em pequenos ângulos quando comparados ao espalhamento resultante da interação entre o elétron incidente e o núcleo do átomo, dando origem ao elétron retroespalhado (ER).^{1,2} O espalhamento inelástico ocorre quando há a transferência de energia (parcial ou total) dos elétrons do feixe incidente aos elétrons do átomo.^{1,2} Esse tipo de interação dá origem aos sinais: elétrons secundários (ES), emissão de raios X característicos, geração de raios X contínua, catodoluminescência e espalhamento de fônons e plasmons.^{1,2} Os principais e mais usualmente empregados nas análises de MEV serão discutidos adiante.

Os ESs são provenientes da banda de valência ou de condução do material.^{1,4,6} Esses elétrons possuem baixa energia relativa, aproximadamente igual a 50 eV e desta forma, os ESs gerados na região mais profunda da amostra são absorvidos e apenas os elétrons próximos à superfície possuem energia suficiente para vencer a função trabalho e chegar aos detectores.^{1,4,6} Assim, os ESs são provenientes de uma região superficial da amostra, em torno de 10 nm, e não sofrem influência relacionada ao processo de difusão dos elétrons incidentes, o que os torna muito sensíveis às características superficiais da amostra sendo responsáveis pela formação de imagens de alta resolução em um MEV.^{1,4,6} O coeficiente de geração dos ESs em uma superfície é dependente da diferença do ângulo de incidência do feixe de elétrons em relação à superfície da amostra, variando de maneira significativa quando comparados ao feixe de elétrons que incide de maneira perpendicular ou de maneira oblíqua em relação à superfície da amostra.^{1,4,6} Essa diferença no coeficiente de geração dos ESs em função do ângulo de incidência e da topografia da amostra leva a um aumento significativo de contraste da imagem obtidas pelos ESs.^{1,4,6} Dessa forma, ao usar esse tipo de sinal para obter uma imagem da amostra analisada, será possível obter informações detalhadas acerca da superfície (ou topografia) da amostra.^{1,4,6} Por outro lado, a natureza dos ESs faz com que, devido às características da amostra ou mesmo à metodologia adotada em sua preparação, apresentem anomalias de contraste devido ao carregamento elétrico provocado na amostra pela incidência do feixe.¹

O detector utilizado para esse sinal é do tipo Everhart-Thornley posicionado na câmera da amostra e que possui uma grade onde é aplicada uma diferença de potencial, funcionando como uma gaiola de Faraday de forma a inclinar a trajetória dos ESs até o detector.^{1,4,6}

Os ERs possuem maior energia (acima de 50 eV), e são originários do espalhamento elástico, principalmente devido à interação com o núcleo dos átomos que constitui a amostra, sendo provenientes de uma região mais profunda do volume de interação,^{1,2,6} Figura 15.7.3. Dessa forma, a geração de sinal de ER possui dependência com o número atômico desses átomos (de acordo com modelo de espalhamento de Ruther-

ford), dando origem ao contraste de composição, sendo que quanto maior for o valor do número atômico, maior será o coeficiente de emissão deste sinal.^{1,2,6} Adicionalmente, o contraste de imagem obtido por esse tipo de sinal também dependerá da topografia local e cristalografia do material.^{1,4,6}

A emissão de ERs também depende da inclinação da amostra, pois quando a amostra está inclinada em relação à direção horizontal, o volume de interação não será simétrico e o desvio necessário para que os ERs necessitam para sair da amostra diminui, aumentando o rendimento deste tipo de sinal.^{1,4}

Os detectores dos ERs são posicionados em torno do feixe de elétrons primários, possuindo geometria circular, ficando abaixo da lente objetiva.^{1,4} Dois tipos de detectores são usualmente empregados para detecção desse sinal, como os detectores de estado sólido e cintilador.^{1,2,4,6} Em um detector do tipo cintilador, os ERs ao atingirem o fotocintilador geram fótons que serão conduzidos por uma guia de luz até a fotomultiplicadora, que irá amplificar o sinal, de maneira similar ao que ocorre no detector do tipo Everhart-Thornley.^{1,2,4,7}

15.7.6.2 MET

No caso do MET, ocorrem os mesmos mecanismos de interação entre os elétrons do feixe incidente (primário) e a amostra, citados anteriormente, fornecendo, entretanto, informações internas da estrutura do material, uma vez que é analisado o sinal transmitido pela amostra.² Esse fato faz com que seja necessário a amostra ser extremamente fina (o suficiente para não absorver todos os elétrons), não ocorrendo a formação do volume de interação como ilustrado na Figura 15.7.3, ocorrendo assim, apenas desvios dos elétrons incidentes (relativamente pequenos) em relação ao eixo ótico.² Como mencionado anteriormente, em seu modo de operação convencional, na coluna ótica-eletrônica ocorre a formação de um feixe paralelo com intensidade uniforme que irá incidir na amostra.² Após atingir a amostra, os elétrons serão espalhados por uma variedade de processos com variações de intensidade que contêm toda a informação estrutural, eletrônica e química da amostra.²

O feixe denominado como feixe direto é o feixe que atravessa a amostra mantendo-se paralelo à direção do feixe incidente. No MET, o espalhamento dos elétrons transmitidos devido às interações eletrostáticas (Coulomb) é o mecanismo responsável pela formação das imagens, em especial o espalhamento elástico.² Os mecanismos principais que originam os contrastes de imagem são: espessura, número atômico e interferência.² As imagens de campo claro são formadas pelos elétrons do feixe direto, selecionados pela abertura localizada na lente objetiva.² Na microscopia de campo escuro, o feixe direto é bloqueado também pela abertura existente na lente objetiva permitindo a passagem do feixe difratado (de um ou mais “spots” de difração), o que possibilita análise cristalográfica do material.² Uma das vantagens da análise de uma amostra por essa técnica também é a possibilidade de obter informação estrutural através da obtenção de uma imagem de difração de elétrons.² A difração de elétrons possui muitas vantagens em relação à difração de raios X, discutida anteriormente,

devido ao fato de que os elétrons são espalhados tanto pela nuvem eletrônica como pelo núcleo atômico.²

O espalhamento elástico dos elétrons dá origem ao contraste de massa-espessura, que, como mencionado anteriormente, depende diretamente do número atômico e espessura da amostra, sendo também importante no estudo de materiais não cristalinos.^{1,2} A interação dos elétrons com o núcleo dos átomos da amostra também pode provocar o espalhamento dos elétrons em grandes ângulos o que permite o uso de uma técnica considerada avançada como a denominada HAADF (*High-angle anular dark field*).² Essa técnica permite mapear elementos de diferentes pesos atômicos pela variação da intensidade relativa na imagem.²

Os microscópios atuais podem ter sua resolução ampliada através do uso de elementos que corrijam as aberrações naturais das lentes, permitindo alcançar resoluções da ordem de angstroms.² Tal fato permite a obtenção de imagens pela técnica HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) que permitem a observação de planos do arranjo atômico do material estudado.² Vale ressaltar que, nesse caso, o termo “alta resolução” (*high-resolution*) está relacionado ao fato de possibilitar a imagem em escala atômica.

O espalhamento inelástico é o mecanismo responsável por uma série de sinais, como mencionados anteriormente, que são importantes para a análise espectroscópicas do material, tanto em um MEV como em um MET. Além da técnica de EDS, citada anteriormente, e que será discutida com mais detalhes a seguir, as perdas de energia específica do elétron ao interagir com os átomos da amostra dá origem à Espectroscopia de Perda de Energia de Elétron – EELS (*Electron Energy – Loss Spectroscopy*) fornecendo informações como estado de oxidação, estrutura atômica, *bandgap*, e espessura da amostra.² Esse aspecto, associado à resolução espacial nanométrica trata-se de uma das grandes vantagens de um MET.² Entretanto, no MET o espalhamento inelástico também traz como efeito possíveis danos na amostra, levando às mudanças químicas ou estruturais. Esses efeitos podem ser minimizados ou até mesmo evitados através de procedimentos específicos para operação e preparação da amostra.²

15.7.7 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A possibilidade de acoplar um detector de EDS em um ME, de forma a coletar os sinais de raios X característicos emitidos pela amostra, faz com que seja possível a obtenção de informações sobre a composição química da amostra em estudo.^{1,2,4} De maneira similar ao que ocorre em uma fonte de raios X de um difratômetro, como discutido anteriormente, o elétron de alta energia, ao interagir com o átomo através de espalhamentos inelástico irá provocar a emissão de raios X contínuos e característicos. Os raios X contínuos são gerados pela perda de energia devido à desaceleração dos elétrons pela interação com o núcleo atômico ao penetrarem na amostra, processo este chamado de *bremsstrahlung*.^{2,5} Um elétron de alta energia, ao atingir um átomo, provocará a ejeção de um fotoelétron de uma camada atômica interna (por exemplo, camada K), deixando-o em um estado excitado (provocando uma lacuna nesta cama-

da), fazendo com que um elétron de uma camada externa (por exemplo, a camada L) preencha esta lacuna emitindo um fóton de raio X com energia característica àquela transição.^{2,5} Essa radiação, por ser determinada pela estrutura eletrônica de um átomo, é denominada como raios X característicos, sendo este processo ilustrado na Figura 15.7.4 (a).^{1,2} A notação dessas linhas características é dada de acordo com a camada de onde os elétrons são retirados e a camada de origem do elétron que preenche a lacuna.^{1,2} Dessa forma a detecção e tratamento adequado desses sinais podem fornecer informações sobre a composição química da amostra, tanto em relação à quantidade, como distribuição de um dado elemento.^{1,2} A Figura 15.7.4 (b) apresenta um exemplo de espectro obtido pela técnica de EDS, onde o eixo horizontal representa a energia dos fótons enquanto o eixo vertical representa a contagem dos raios X.

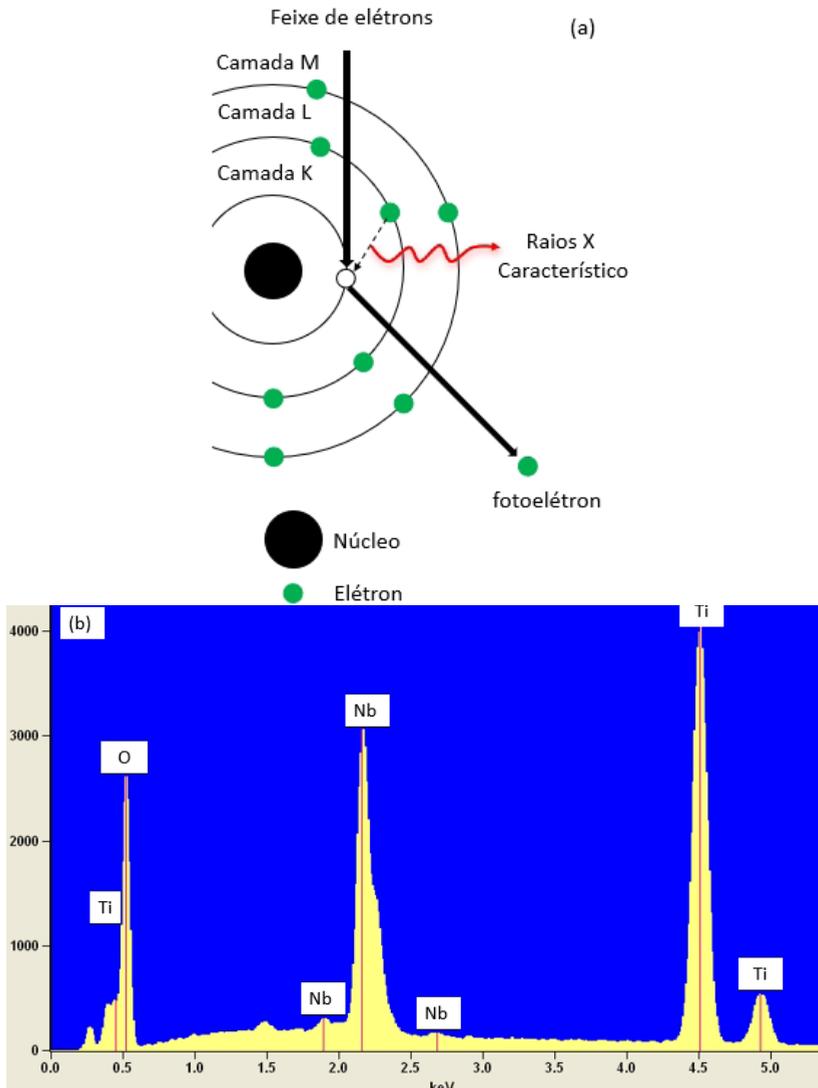


Figura 15.7.4 – (a) Ilustração do processo de geração de raios X característico pela ionização através da ejeção de um elétron da camada K ao ser atingido por elétron com alta energia; (b) Espectro de EDS obtido a partir de uma amostra contendo Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Oxigênio (O).

A análise desse tipo de informação ocorre através de um detector capaz de coletar e determinar a energia dos fótons emitidas pela amostra. Na espectroscopia por EDS, o espectrômetro é composto por um detector, constituído por um semicondutor, como o cristal de silício (Si) ou germânio (Ge) dopados, que ao ser atingido pelos raios X emitidos pela amostra gerará pares elétron-buraco de energia correspondente à energia do raios X.^{2,4} Esse detector, usualmente é mantido em nitrogênio líquido e isolado da coluna do microscópio por uma janela, feita de material resistente ao vácuo e transparente aos raios X.^{2,4} O tipo de janela adotada poderá limitar o tipo de elemento a ser analisado pois poderão absorver os fótons de raios X. Por exemplo, janelas feitas de Berílio (detectores mais antigos) absorvem fótons com energia menor que 1 keV.^{1,2,4} Além do detector, também é necessário a parte eletrônica para processamento e análise em um computador. Dessa forma, a medida e o tratamento adequado da corrente gerada no detector possibilitará ter a energia dos raios X correspondentes.

Programas de computadores disponíveis para aquisição e tratamento de dados permitem a identificação dos elementos químicos de maneira automática, de acordo com a posição de energia dos picos e os valores encontrados em um banco de dados.^{1,2,4} Entretanto, é necessário considerar a resolução desta técnica (em torno de 144 eV) e artefatos no espectro que podem surgir, como por exemplo o “*peak scape*” e o “*sum peaks*”.² Ainda, para a detecção de sinais de determinados elementos químicos a tensão de aceleração deve ser de 1,5 a 2 vezes a maior que a energia da linha de emissão de interesse.²

Através do espectro de raios X, além da identificação do elementos químicos presentes na amostra, também é possível a quantificação e a distribuição destes elementos químicos.^{1,2,4} A análise quantitativa poder ser realizada, uma vez que, a intensidade de raios X característicos gerados é proporcional à concentração (ou frações de peso) do elemento químico.^{1,2,4} Entretanto, para a quantificação ser realizada de maneira correta é necessário comparar as intensidades de linhas de raios X da amostra com os valores de amostras padrões, com elementos e quantidade conhecidas. Além disso é necessário corrigir levando-se em conta os denominados efeitos da matriz, como os efeitos relacionados ao número atômico (Z), efeito de absorção (A) e efeito de fluorescência (F). Existem alguns métodos para realizar esse tipo de correção, como método denominado como ZAF e o método Phi-Rho-Z.^{1,2,4} No próprio programa de aquisição é possível selecionar o método desejado para realizar a correção, apresentando diretamente as quantidades de cada elemento químico com a correção aplicada. Essa técnica também é comumente classificada como uma técnica semiquantitativa, quando não é utilizado uma amostra padrão para posterior comparação com o espectro obtido para a amostra estudada.^{1,2,4}

15.7.8 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de amostras em microscopia eletrônica é um tópico amplo e está diretamente relacionada à natureza da amostra e o tipo de análise que se deseja fazer. Assim, este tópico irá resumir os aspectos principais de preparação da amostra, res-

saltando que este tópico é tratado de maneira apropriada em diversas referências específicas.

De maneira geral, as amostras a serem analisadas em um ME precisam possuir tamanho apropriado para ser fixado no porta-amostras, e ser estável quando submetida ao alto vácuo e ao feixe de elétrons.^{1,2,6}

15.7.8.1 MEV

De maneira específica, para as amostras serem analisadas em um MEV, estas, além de serem preparadas de forma a possuir tamanhos adequados ao porta-amostra, necessitam estar bem fixadas, e evitem o efeito de carregamento ao serem irradiadas pelo feixe de elétrons (em especial amostras não condutoras).^{1,4,6} Ainda, as amostras devem ser preparadas de maneira a evitar danos e até mesmo com o objetivo de aumentar a emissão de ESS.^{1,4,6}

As amostras que possuem dimensões adequadas, assim como a possibilidade de análise direta da superfície de interesse, como amostras na forma de filme, de pó ou partículas, precisam ser fixadas em um suporte (denominado “*stub*”).^{1,4,6} Para preparar amostras na forma de pó/partícula, inicialmente é necessário preparar uma suspensão através da dispersão de uma pequena quantidade das partículas em um meio como água, álcool, ou um solvente orgânico apropriado.^{1,2,6} O preparo da suspensão é necessário devido a importância das partículas estarem bem dispersas. Após a dispersão, pequenas quantidades dessa solução é depositada em placas de material condutor como, por exemplo, de *wafers* de Si, e então, submetida à secagem. Por fim, essas placas, contendo as partículas (pó) são fixadas através de uma pasta, tinta ou fita adesiva, feitos de material condutor.^{1,6}

Amostras que possuem baixa condutividade, em geral isolantes, são recobertas por um material condutor através do método de evaporação ou deposição de íons (“*sputtering*”), de forma a evitar o efeito de carregamento.^{4,6} O efeito de carregamento da amostra pode levar a uma deformação, deslocamento ou mesmo problemas de contraste nas imagens obtidas.^{1,4,6} Em uma amostra não condutora, ao serem irradiadas pelo feixe primário poderá ocorrer um acúmulo local destes elétrons (acumulando cargas negativas) impedindo a emissão de elétrons secundários.^{1,4,6} Ainda que seja possível diminuir esses efeitos através da redução da corrente de sonda, diminuição da tensão de aceleração ou mesmo através da inclinação da amostra, este procedimento é de extrema importância para realização de análises com boa qualidade.^{1,4,6}

Uma série de materiais podem ser utilizados para o recobrimento, como por exemplo o ouro (Au), carbono (C) platina (Pt), entre outros, sendo que a escolha do material está relacionada à magnificação e tipo de análise que se deseja realizar.⁶ A deposição de C pelo método de evaporação é recomendada para recobrir a superfície das amostras quando os átomos, como de Au, não produzem um recobrimento uniforme, devido ao seu tamanho.^{4,6} Além disso, a presença de átomos como Au ou Pt na superfície poderá prejudicar análises por EDS dependendo da composição da amostra

a ser estudada.^{4,6} Ainda, apesar dos procedimentos de recobrimento das amostras serem realizados de maneira frequente, análises da superfície das amostras podem ser prejudicadas.^{4,6}

Para o caso de amostras que não possuem dimensões adequadas, ou para o caso em que se deseja a análise da região interna de uma amostra (seção transversal), métodos de preparações específicos (e mais complicados) são necessários,^{1,2} assim como no caso de amostras biológicas.^{1,4,6}

15.7.8.2 MET

As análises realizadas por um MET apresentam restrições adicionais em relação às características das amostras a serem analisadas, entretanto, assim como ocorre no MEV, é possível torná-las adequadas através de procedimentos específicos.² A amostra para ser analisada em um MET deve possuir como característica principal ser fina o suficiente para ser “transparente” aos elétrons.² O método a ser adotado na preparação do material também está diretamente relacionado à sua natureza, (de tal forma que não poderá modificar suas características físico-químicas), assim como ao tipo de informação que se deseja obter.² Amostras de grandes dimensões devem ser reduzidas para tamanhos menores que 3 mm, dimensão máxima permitida no porta-amostra, com espessura menor que 200 nm.² Em análises por HRTEM ou mesmo EELS, a espessura deve ser inferior a 50 nm.² Assim, também se faz necessário adotar procedimento específico para cada tipo de amostra, como biológicas, poliméricas ou inorgânicas.²

A forma mais simples de preparação de amostras é no caso de as amostras possuírem a forma de pó e serem estáveis ao vácuo e ao feixe de elétrons, como materiais inorgânicos. Nesse caso é preparada uma suspensão, de maneira similar ao citado anteriormente para o caso do MEV, em que a partir desta, transfere-se uma gotícula sobre a grade (da palavra em inglês “*grid*”), esperando-se secar, para então fixá-la no porta-amostras, que será inserido no equipamento.²

REFERÊNCIAS

1. GOLDSTEIN, J.N.D.E., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists. Vol. 2. 1992: Plenum Press.
2. David B. Williams, C.B.C., Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. 2009: Springer.
3. Halliday, D., Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna. Vol. 4. 2018: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
4. Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G., MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras. 2007: EDIPUCRS.

5. Llewellyn, P.A.T.R.A., Física Moderna. 2017: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 530.
6. Jeol, Scanning Electron Microscope A to Z.
7. site Jeol, www.jeol.co.jp, acessado em 25/03/2022.
8. Subramanian, K.S., Janavi, G.J., Marimuthu, S., Kannan, M., Raja, K., Hari-priya, S., Sharmila, D.J.S., Moorthy, P.S. A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, Astral, 2018.

SOBRE O AUTOR



Waldir Avansi Junior: Possui graduação em Física (Bacharelado e Licenciatura) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), mestrado (2006) e doutorado (2010) em Física Aplicada pelo Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). Realizou estágios de pós-doutorado na Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) (2011) e no Instituto de Química da UNESP (2013). Fez estágio no Institut Materiaux Microelectronique Nanosciences de Provence (I2M2NP), França (2009) e também estágio no Laboratorio de Microscopia Avanzada (LMA) do Instituto de Nanociências de Aragon (INA) da Universidade de Zaragoza, Espanha (2012). Atualmente é Professor do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Possui experiência na área de Física, com ênfase na área de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados, atuando nos seguintes temas: Caracterização da estrutura local e eletrônica de óxidos nanoestruturados, estudo dos mecanismos de crescimento de nanoestruturas e suas atividades catalíticas.

15.8 FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL POR GERAÇÃO DE SOMA DE FREQUÊNCIAS (ESPECTROSCOPIA SFG)

15.8.1 A ESPECTROSCOPIA SFG E SUAS POTENCIALIDADES

A espectroscopia por geração de soma de frequências (ou simplesmente espectroscopia SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*) foi desenvolvida no final da década de 1980 por Y. R. Shen, na Universidade da Califórnia, Berkeley.¹ Desde então, ela vem se difundindo por diversos laboratórios no mundo e atualmente apresenta larga aplicação em físico-química dos mais variados tipos de interfaces.² O crescente aumento da popularidade dessa técnica baseia-se no fato de que ela é uma ferramenta muito poderosa e versátil para o estudo de interfaces. Com espectroscopia SFG é possível investigar tanto estrutura eletrônica quanto molecular, e também a dinâmica das espécies presentes em interfaces, com a ilustre vantagem de adquirir estas informações sem a interferência de sinais provenientes do volume do meio de interesse.³ Devido a essas características, a espectroscopia SFG é classificada como uma técnica analítica intrinsecamente específica a interfaces. Entretanto, como a técnica ainda é pouco conhecida na comunidade brasileira e não há referências sobre a mesma em português, esta seção apresentará uma descrição um pouco mais detalhada da mesma, em comparação com as outras técnicas espectroscópicas descritas neste capítulo.

A espectroscopia SFG possibilita a obtenção de espectros vibracionais de moléculas orientadas preferencialmente em interfaces, pois as espécies interfaciais encontram-se em um ambiente assimétrico que permite a ocorrência de fenômenos ópticos não lineares, como a geração de soma de frequências. Tem-se que a informação espectral fornecida por essa técnica está intimamente relacionada com a estrutura da interface, sendo um de seus diferenciais a sua excelente especificidade química.⁴ Através da espectroscopia SFG pode-se realizar de forma direta a identificação e determinação da orientação de moléculas específicas. Por exemplo, o espectro SFG de cadeias alquila na interface (como as de surfactantes, lipídeos em filmes de Langmuir, cadeias laterais de polímeros etc.) é particularmente sensível ao grau de ordenamento conformacional das cadeias, ou seja, se elas estão estendidas na conformação *all trans*, ou se contêm defeitos *gauche*, que introduzem “dobras” nas cadeias. Além disso, devido à sua especificidade para moléculas orientadas na interface, também é possível estudar a interação de moléculas em solução com uma interface, já que as moléculas em solução no volume da subfase possuem orientação aleatória (na verdade, centrossimétrica) e não contribuem para o espectro SFG, enquanto as moléculas que interagem com a interface normalmente se organizam e adquirem uma certa orientação preferencial. A seguir serão abordados os conceitos básicos da técnica e serão destacados alguns exemplos de aplicações envolvendo diferentes tipos de polímeros em interfaces.

15.8.2 TEORIA BÁSICA DA ESPECTROSCOPIA SFG E SUA IMPLEMENTAÇÃO

Conforme mencionado, a espectroscopia SFG se baseia em um fenômeno óptico não linear de segunda ordem, a geração de soma de frequências. Esse fenômeno resulta da interação de radiação de alta intensidade com a matéria, a qual induz uma resposta não linear para a polarização do meio material (dipolos/volume).⁵ Nesse caso, a polarização induzida pode ser descrita matematicamente por uma expansão em potências do campo elétrico da luz incidente, composta por termos de primeira, segunda e ordens superiores, conforme representado na Equação (15.8.1). Como o campo elétrico associado com esse tipo de radiação é também intenso, entre 10^7 e 10^{10} Vm⁻¹, ou seja, é comparável ao campo elétrico experimentado pelos elétrons em uma molécula, os termos não lineares de ordem mais baixa presentes na Equação (15.8.1) não podem ser negligenciados.⁴ Esses correspondem ao segundo e terceiro termo da Equação (15.8.1), as suscetibilidades não lineares de segunda ($\chi_{ijk}^{(2)}$) e terceira ($\chi_{ijkl}^{(3)}$) ordem, respectivamente, as quais são consideravelmente menores do que a susceptibilidade linear, $\chi_{ij}^{(1)}$. As não linearidades de ordem superior a três são muito pequenas e podem ser negligenciadas, por isso não estão representadas na Equação (15.8.1).

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (15.8.1)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica no vácuo, $\chi^{(n)}$ a susceptibilidade elétrica de ordem n e E o campo elétrico associado à fonte de radiação utilizada.

A susceptibilidade não linear de segunda ordem ($\chi_{ijk}^{(2)}$) é um tensor de posto 3, com 27 elementos (considerações de simetria, entretanto, podem frequentemente reduzir consideravelmente a quantidade de elementos não nulos), que descreve a relação entre as componentes E_j e E_k do campo elétrico aplicado e a polarização resultante induzida (P_i). Ela está diretamente relacionada à média macroscópica da hiperpolarizabilidade (β) das moléculas presentes no sistema de interesse, sendo que a hiperpolarizabilidade determina a extensão das deformações não lineares de segunda ordem de elétrons e núcleos quando os materiais interagem com um campo elétrico intenso.³

Em geral, os campos elétricos intensos, necessários para que a geração de soma de frequências possa ser observada, são obtidos através da utilização de lasers de alta intensidade. Assim, a instrumentação para espectroscopia SFG (Figura 15.8.1) emprega dois feixes de lasers pulsados, um com frequência no visível (ω_{vis} , em 532 nm) e outro no infravermelho (ω_{IR} , sintonizável no infravermelho médio – IR), que se sobrepõem sobre a superfície da amostra para originar um pulso emitido como a soma das duas frequências: $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$, o qual deve ser gerado em uma direção bem definida, determinada com base na condição de casamento de fase e depende das frequências incidentes e seus ângulos de incidência. A intensidade deste “sinal SFG” é proporcional ao produto das intensidades dos feixes incidentes e ao quadrado da

susceptibilidade não linear de segunda ordem da interface, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})$, ou seja,

$$I(\omega_{\text{SFG}}) \propto \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}) \right|^2 I(\omega_{\text{vis}}) I(\omega_{\text{IR}}) \quad (15.8.2).$$

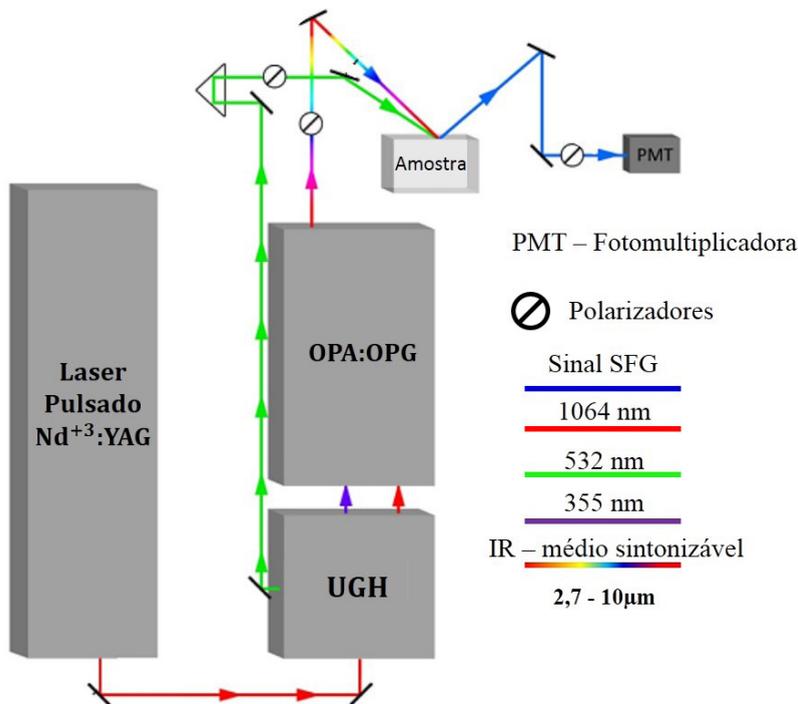


Figura 15.8.1 – Representação esquemática da instrumentação utilizada para espectroscopia SFG, sendo UGH = unidade geradora de harmônicos; OPG/OPA = gerador/amplificador paramétrico óptico e PMT = detector ultrassensível (fotomultiplicadora).

Em geral, o volume da amostra não contribui para o sinal SFG gerado, pois a orientação de cada molécula no interior do material é aleatória, ou de forma mais geral, o volume é centrossimétrico. Da teoria da óptica não linear,⁶ $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ é nulo para meios com simetria de inversão e, portanto, o sinal SFG não é gerado no volume de gases ou líquidos, sólidos amorfos ou cristais centrossimétricos (como Si, NaCl, mas não GaAs ou α -quartzo, que são exemplos de cristais não centrossimétricos). Portanto, a geração do sinal SFG (ou, qualquer outro processo de segunda ordem) só pode ocorrer quando a simetria de inversão é quebrada, como nas interfaces entre dois meios diferentes ou superfícies livres de um certo material (interface com ar ou vácuo). Nesses casos, a quebra de simetria de inversão resulta de forças de interação diferentes e não balanceadas sobre as moléculas da interface provenientes de cada uma das duas fases, permitindo que as moléculas interfaciais possam contribuir para o sinal SFG (pois nesta

situação $\chi^{(2)} \neq 0$). Além disso, para que as moléculas interfaciais possam emitir sinal SFG, elas devem ser assimétricas e ainda apresentar uma orientação polar líquida (“para cima” ou “para baixo”), pois moléculas dispostas em um número igual de orientações opostas em uma superfície ou em uma estrutura de superfície completamente desordenada não geram sinal SFG.⁴ A Figura 15.8.2 exibe possíveis regiões de um filme polimérico onde pode haver simetria de inversão, ou onde a simetria é quebrada. Como outro exemplo, somente as moléculas na superfície da água pura contribuem para o sinal SFG, e ao cobrir a superfície da água com moléculas formando uma monocamada de Langmuir (Figura 15.8.3a), além das moléculas de água na interface, as moléculas do filme também se orientam na interface e geralmente não apresentam simetria de inversão, contribuindo assim para o espectro SFG. Já as Figuras 15.8.3a e 15.8.3b ilustram como são realizadas medidas de espectroscopia SFG em superfícies livres (monocamadas de Langmuir), e em interfaces sólido/sólido (substrato/filmes poliméricos) ou sólido/líquido, respectivamente. Na Figura 15.8.3b, se o filme for muito fino e sua absorção no IR e visível for desprezível, então é possível incidir os feixes diretamente do ar sobre o filme, mas nesse caso haverá contribuição das duas interfaces ar/filme e filme/substrato (veja Figura 15.8.2).

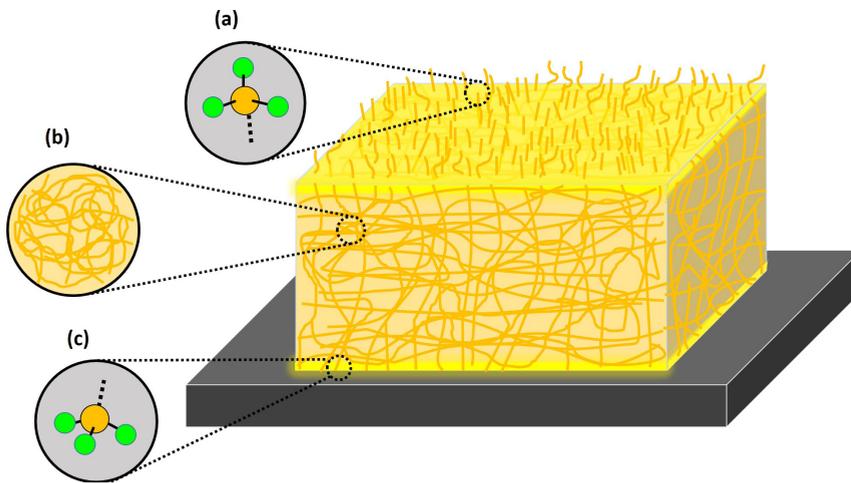


Figura 15.8.2 – Exemplo de grupo funcional assimétrico ($-\text{CH}_3$) com arranjos centrossimétricos e não centrossimétricos em um filme polimérico depositado sobre um substrato (cinza escuro). Em (a) temos grupos CH_3 terminais das cadeias laterais na superfície livre do filme que podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, além de possuírem orientação média para fora do filme; (b) Região com simetria de inversão válida e sinal SFG nulo. Em (c) temos grupos CH_3 terminais das cadeias laterais que podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, por causa da sua interação preferencial com o substrato.

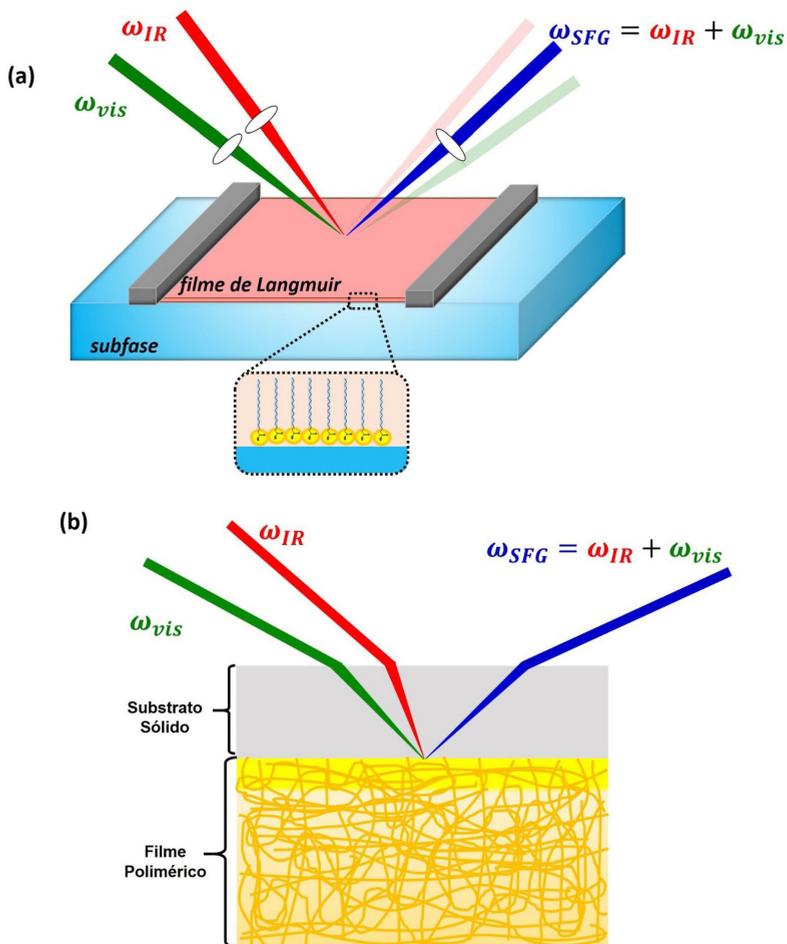


Figura 15.8.3 – (a) Arranjo experimental para medidas de espectroscopia SFG em filmes de Langmuir; e (b) filmes poliméricos (ou em geral interfaces sólido/sólido ou sólido/líquido). As medidas em filmes de Langmuir são realizadas diretamente na superfície livre (interface ar/água), enquanto as medidas nos filmes poliméricos são realizadas na interface sólido/filme com acesso à interface através do substrato que suporta o filme. Nesse caso, o substrato precisa ser transparente aos dois feixes (visível e IR). Note que o sinal SFG é emitido como um feixe direcional, não como a luz espalhada na espectroscopia Raman.

A espectroscopia SFG destaca-se também pela capacidade de detectar grupos funcionais em interfaces por meio do seu espectro vibracional. Isso ocorre porque ao varrer a frequência ω_{IR} usando um laser sintonizável no ω_{IR} , a susceptibilidade de segunda ordem da interface apresenta ressonâncias quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface, ou seja, $\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})$, que é representada matematicamente como uma função no plano dos números complexos. Tem-se que $\chi_{eff}^{(2)}$ pode ser dividida em duas contribuições distintas: a primeira contribuição refere-se a um termo não ressonante ($\chi_{NR}^{(2)}$), ou seja, que se mantém constante quando

o feixe infravermelho é sintonizado, e a segunda a um termo ressonante ($\chi_R^{(2)}$), que aumenta quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface e depende da média da hiperpolarizabilidade (β) sobre todas as orientações moleculares na interface de interesse.⁷ A componente não ressonante ($\chi_{NR}^{(2)}$) é normalmente relacionada ao comportamento do substrato, sendo que para materiais dielétricos transparentes essa contribuição é muito pequena e pode até mesmo ser desprezada em alguns casos. Entretanto, em materiais metálicos essa contribuição não ressonante é geralmente significativa, devido à ressonância plasmônica de superfície, a qual é responsável por gerar intensa oscilação da nuvem de elétrons livres na interface, originando um sinal de soma de frequências considerável, mas que pode ser considerado invariante com a frequência do feixe IR. Portanto, medindo-se a intensidade do sinal SFG em função da frequência do feixe infravermelho obtém-se o espec-

tro vibracional de moléculas na interface, proporcional a $|\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})|^2$. O ajuste dos espectros SFG para realização de análises quantitativas é realizado com base na Equação (15.8.3), que relaciona a dependência de $\chi_{eff}^{(2)}$ com a frequência do infravermelho:⁴

$$|\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})|^2 = |\chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}|^2 = \left| \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} + \chi_{NR}^{(2)} \right|^2 \quad (15.8.3)$$

sendo $\chi_{NR}^{(2)}$ a contribuição não ressonante (complexa), A_q , ω_q , e Γ_q a amplitude, frequência e largura da linha do q-ésimo modo vibracional, respectivamente.

A Equação (15.8.3) revela que a contribuição ressonante para o sinal SFG é fortemente aumentada quando a frequência se aproxima da frequência ω_{IR} , sendo que, quando as duas frequências coincidem, tem-se $\omega_{IR} - \omega_q = 0$. Nessa situação ressonante, a magnitude de $\chi_R^{(2)}(\omega_{IR})$ aumenta significativamente. Além disso, a equação mostra que três informações importantes podem ser extraídas das ressonâncias nos espectros SFG: 1) a posição do pico (ω_q); 2) a largura do pico (Γ_q); e 3) a amplitude (A_q), sendo que estes parâmetros, em conjunto com o módulo e a fase da contribuição de $\chi_{NR}^{(2)}$, determinam a forma de linha dos espectros SFG.

Na Figura 15.8.4, estão ilustrados alguns padrões de variação das formas que as linhas de ressonância podem assumir em espectros SFG. Conforme é possível observar, tem-se que uma análise quantitativa do espectro SFG em função da frequência ω_{IR} pode ser complicada, devido às diferentes formas de linha que as ressonâncias podem assumir. Essas variações na forma de linha se devem à interferência entre picos próximos e entre ressonâncias e a resposta não ressonante.⁸

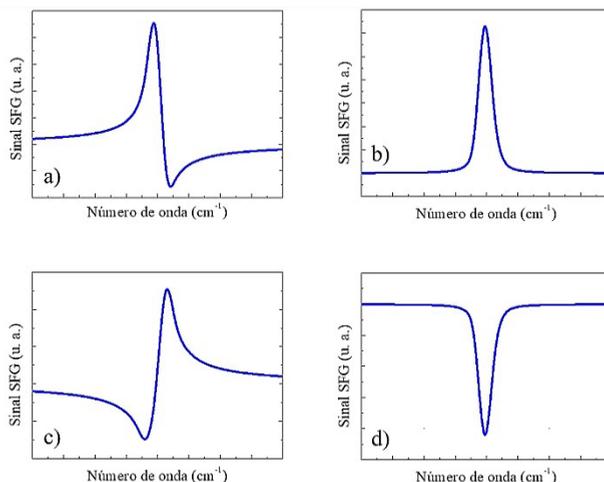


Figura 15.8.4 – Formas de linha do espectro SFG. a) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com mesmo sinal de A_q ; b) é desprezível comparado com $\frac{A_q}{\Gamma_q}$; c) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com sinal contrário a A_q ; e d) $\chi_{NR}^{(2)}$ é imaginário com sinal contrário a $\frac{A_q}{i\Gamma_q}$, onde $|\chi_{NR}^{(2)}| > \frac{A_q}{\Gamma_q}$.

Para que uma vibração seja observada em espectroscopia SFG, ela precisa necessariamente ser simultaneamente ativa em espectroscopia infravermelho (IR) e Raman. Como uma espectroscopia vibracional, assim como IR e Raman convencionais, espectros SFG podem ser usados para identificar grupos químicos que apresentam vibrações bastante características, sendo que os modos vibracionais podem ser atribuídos por comparação com espectros infravermelho e Raman apropriados e/ou cálculos computacionais. Diferentes ressonâncias vibracionais podem ser investigadas por espectroscopia SFG, entretanto os espectros SFG mais intensos são obtidos para aquelas com momentos de transição infravermelho ($\frac{\partial\mu}{\partial Q}$) e Raman ($\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$) fortes. Exemplos são os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 , os estiramentos de grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) ou as vibrações amida I, II e III em aminoácidos.⁹ Vale ressaltar que o sinal de soma de frequências de grupos funcionais específicos desaparece do espectro SFG se houver uma distribuição aleatória desses grupos na interface. Por outro lado, se houver um sinal substancial de soma de frequências é possível concluir que existem moléculas/grupos com uma orientação média na interface.⁴

15.8.3 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA SFG A INTERFACES ORGÂNICAS E POLIMÉRICAS

Uma particularidade da espectroscopia SFG para interfaces contendo surfactantes ou lípidos é a capacidade de analisar qualitativamente a conformação de cadeias al-

quílicas. Em um trabalho seminal, Guyot-Sionnest e colaboradores¹⁰ investigaram o espectro SFG de uma monocamada de Langmuir (Capítulo 12) em função da compressão do filme (Figura 15.8.5). Na fase condensada, onde se sabe que as cadeias alquílicas estão na conformação all trans (Figura 15.8.5c) e com orientação próxima da vertical, o sinal SFG na região dos estiramentos CH é dominado pelo grupo terminal metil (-CH₃) onde ocorre a quebra da simetria, mesmo havendo um número bem maior de grupos metileno (-CH₂) ao longo da cadeia hidrofóbica (Figura 15.8.5c). Isso é devido à simetria de inversão, pois o arranjo no plano dos grupos CH₂, os quais apontam em direções opostas (e perpendiculares ao eixo da cadeia alquílica), levam ao cancelamento da sua contribuição. Por outro lado, os grupos CH₃ são bem ordenados apontando para fora da superfície e gerando uma forte contribuição para o espectro SFG, a qual pode ser identificada através de três modos vibracionais, os quais estão representados nas Figuras 15.8.5b (painel IV) e 15.8.5d. O modo de estiramento simétrico é dividido por Ressonância de Fermi com um sobretom de um dobramento simétrico do grupo CH₃, originando duas frequências de vibração: o componente de baixa frequência r^+ e o componente de alta frequência r^+_{FR} .¹¹ O terceiro modo de vibração é aquele relacionado ao estiramento assimétrico (r^-) das ligações C-H.

Quando a monocamada é expandida, conformações do tipo gauche são ativadas termicamente (Figura 15.8.5c), quebrando o arranjo simétrico dos grupos CH₂ e fazendo os grupos CH₃ ficarem orientados menor ordenadamente. Isso leva ao aparecimento de sinais referentes aos grupos metileno simultaneamente à redução do sinal do grupo terminal metil.¹² Os grupos CH₂ originam três modos vibracionais, sendo que duas ressonâncias (d^+ e d^+_{FR}) aparecem como consequência do estiramento simétrico, o qual é dividido por Ressonância de Fermi com um sobretom de um modo de deformação (Figura 15.8.5b (painel III)). Esperava-se um terceiro modo de vibração correspondente ao estiramento assimétrico (d^-) do grupo CH₂, entretanto este modo de vibração contribui muito fracamente para o espectro SFG de cadeias alquílicas, pois o modo d^- é observado em diferentes números de onda em espectros de infravermelho e Raman convencionais.⁴ Dessa forma, a razão entre a amplitude do sinal referente ao estiramento simétrico dos grupos CH₂ e aquela referente ao estiramento simétrico dos grupos CH₃ (d^+/r^+) pode ser usada para quantificar a ordem conformacional das cadeias lipídicas, pois, conforme mencionado, esta razão diminui conforme a quantidade de defeitos gauche nas cadeias diminui.^{13,14}

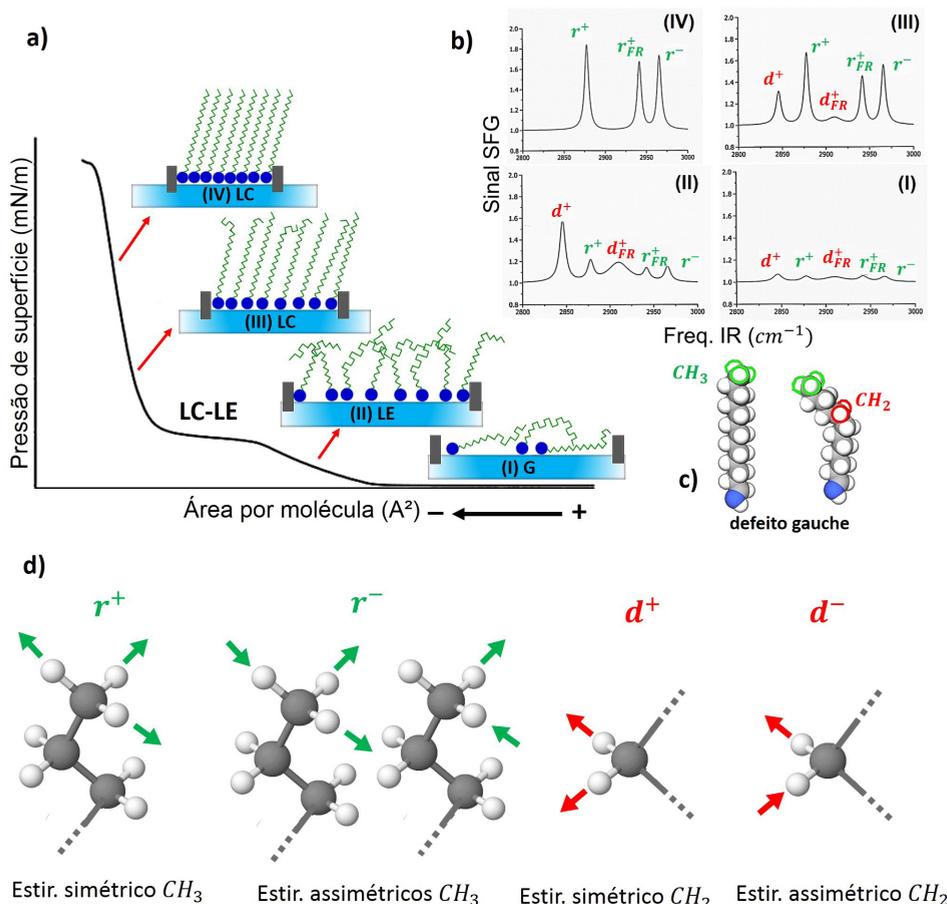


Figura 15.8.5 – (a) Isotherma de pressão – área de um filme de Langmuir mostrando a conformação molecular em cada fase, sendo G a fase gasosa, LE a fase líquido-expandida, LC-LE a transição líquido-expandida para líquido-condensada, e LC a fase líquida-condensada; (b) Espectros SFG dos estiramentos CH da monocamada de Langmuir em seus respectivos estágios de compressão; (c) Imagem ilustrativa do defeito gauche; e (d) dos modos de estiramentos dos grupos metil e metileno das moléculas do filme.

A espectroscopia SFG possui uma ampla gama de aplicações a materiais orgânicos e poliméricos. Uma delas é na caracterização de filmes Layer-by-Layer (LbL), discutidos no Capítulo 8. Investigações estruturais em nível molecular desses sistemas são fundamentais para otimização de aplicações. Silva e colaboradores¹⁷, por exemplo, usaram a técnica para investigar o efeito do método de secagem no ordenamento molecular em filmes LbL de *poly(allylamine hydrochloride)* (PAH) e *poly(styrene sulfonate)* (PSS). Nesse trabalho foram utilizados dois processos de secagem: (I) secagem espontânea e (II) secagem utilizando um fluxo de nitrogênio. Analisando os modos vibracionais dos espectros SFG para cada camada depositada, os pesquisadores observaram que os picos no espectro estavam sempre relacionados com a última cama-

da depositada. Desse modo, eles concluíram que as camadas previamente adsorvidas adotavam uma configuração aleatória de modo que apenas a camada superior apresentava algum ordenamento molecular. Ao comparar os espectros SFG obtidos nos dois processos de secagens, eles concluíram que a escolha do método de secagem é crucial, pois afeta dramaticamente o ordenamento e a homogeneidade dos filmes LbL. A secagem espontânea, por exemplo, resultou em filmes mais homogêneos em comparação com a secagem com fluxo de nitrogênio. Possivelmente, as moléculas se orientaram de forma mais aleatória nos filmes secos com nitrogênio, e a frente de secagem pode arrastar material sobre o substrato, gerando filmes inhomogêneos na escala milimétrica.

Em outro trabalho dos mesmos autores,¹⁸ eles também utilizaram espectroscopia SFG na investigação do ordenamento molecular de filmes LbL de polieletrólitos durante todo o processo de deposição das camadas em substratos de sílica, com secagem espontânea. No entanto, além da investigação *ex situ* das camadas adsorvidas, os cientistas também fizeram uma investigação *in situ* (na interface sílica/solução) (Figura 15.8.6). As bandas observadas pelos autores na investigação *in situ* são devido ao estiramento OH de moléculas de água com uma certa orientação na interface substrato/solução, que depende da intensidade do campo elétrico interfacial e da sua blindagem causada pelos contra íons. Desse modo, por meio das mudanças na intensidade e na forma do espectro é possível acompanhar as mudanças no campo elétrico na interface sílica/filme/solução, devido à adsorção sequencial de policátions e poliânions. Por outro lado, os espectros obtidos para os filmes LbL *ex situ* apresentaram modos vibracionais do estiramento CH das cadeias. Esses picos intensos são uma evidência de que nesses filmes secos espontaneamente as cadeias poliméricas possuem uma orientação média preferencial. Assim como observado no trabalho anterior,¹⁷ a conformação das camadas previamente depositadas é afetada à medida que novas camadas são adsorvidas. A camada superior fornece praticamente toda contribuição para o espectro, pois apenas ela possui uma certa orientação molecular. Diante se seus resultados, os cientistas elaboraram um modelo para as camadas de PAH/PSS adsorvidas em sílica tanto para o caso *in situ* com para o caso *ex situ* (Figura 15.8.6 (III)). Caracterizações estruturais em nível molecular, como as apresentadas nesses dois trabalhos, são muito importantes para diversas aplicações de filmes LbL como, por exemplo, em biossensores¹⁹ e dispositivos optoeletrônicos.^{20, 21}

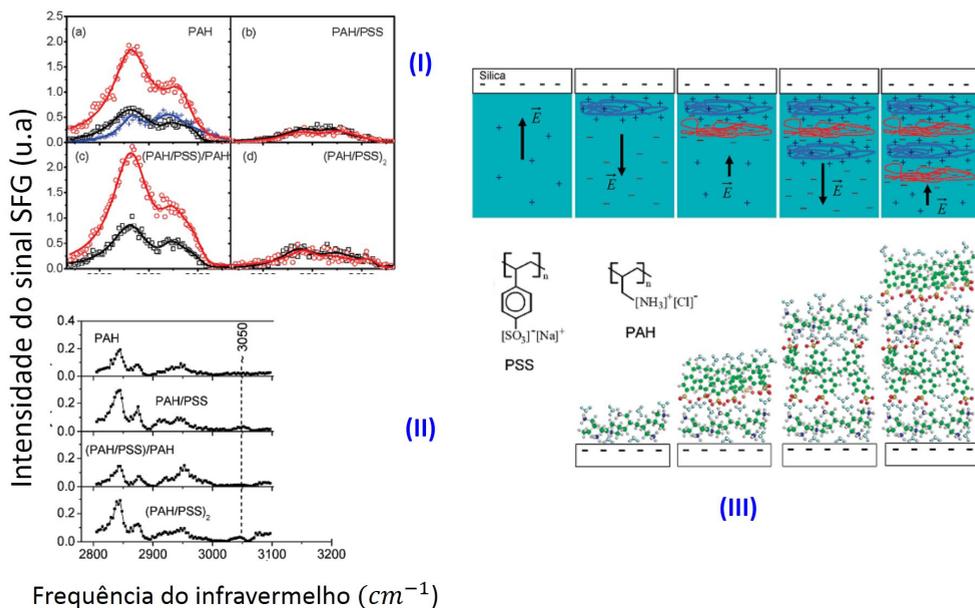


Figura 15.8.6 – (I) (a-d) Espectro SFG para medidas in situ de filmes LbL em contato com solução de polieletrólito (quadrados) e com solução de enxague (círculos); (II) Espectro SFG para medidas ex situ de filmes LbL com secagem espontânea; e (III) Modelo para camadas de PAH/PSS adsorvidas em sílica, in situ (superior) e ex situ (inferior). Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁸

Pode-se destacar ainda a aplicação de espectroscopia SFG para o estudo da estrutura da superfície de polímeros.²² Por exemplo, Chen e colaboradores²³ utilizaram espectroscopia SFG para investigar o rearranjo estrutural da superfície de hidrogéis durante a transição do estado hidratado para o desidratado. Nesse trabalho, escolheu-se investigar o comportamento superficial do poli(metacrilato de 2-hidroxietila) reticulado (poli-HEMA), um biomaterial com ampla aplicação comercial e que já foi extensivamente utilizado em estudos sobre fenômenos interfaciais. Ao registrar em tempo real as mudanças nos espectros SFG da superfície do hidrogel, os autores conseguiram demonstrar diretamente que o ambiente ao qual o material está exposto induz a reorientação dos grupos funcionais laterais do poli-HEMA presentes na superfície do hidrogel. A Figura 15.8.7 mostra a alteração no perfil do espectro SFG à medida que o hidrogel passou do estado hidratado (Figura 15.8.7a) para o estado desidratado, após secagem extensiva (Figura 15.8.7c), sendo que para a obtenção do espectro apresentado na Figura 15.8.7b, o material foi deixado em contato com o ar por aproximadamente 15 min, de modo que a água começou a evaporar do hidrogel (secagem parcial). Como pode ser observado, os espectros das Figuras 15.8.7a e 15.8.7b apresentam três picos mais proeminentes (em 2854 cm^{-1} , 2880 cm^{-1} e 2945 cm^{-1}), enquanto o espectro SFG da Figura 15.8.7c apresenta apenas os dois últimos (2880 cm^{-1} e 2945 cm^{-1}), os quais podem ser atribuídos aos grupos CH_3 na estrutura do polímero. O predomínio desses dois picos indica uma preponderância de grupos CH_3 na superfície do hidrogel quando ele se encontra no estado desidratado. Por outro lado, o es-

pectro SFG do polímero no estado hidratado (Figura 15.8.7a) apresenta um pico em 2854 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico dos grupos CH_2 na cadeia lateral etilenoglicol ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) do poli-HEMA. A partir dos espectros SFG apresentados, os autores concluíram que o grupo lateral etilenoglicol do poli-HEMA, quando exposto a diferentes ambientes, pode se reorganizar em torno da cadeia principal para minimizar a energia livre de superfície. Ou seja, quando o hidrogel é exposto ao ar, essas cadeias laterais polares são direcionadas para o interior do hidrogel, e os grupos CH_3 apolares orientam-se em direção à superfície para formar uma “conformação hidrofóbica”. Por outro lado, em contato com a água, os grupos polares do segmento etilenoglicol migram para a superfície e coexistem com grupos metil na superfície, criando uma “conformação hidrofílica”.

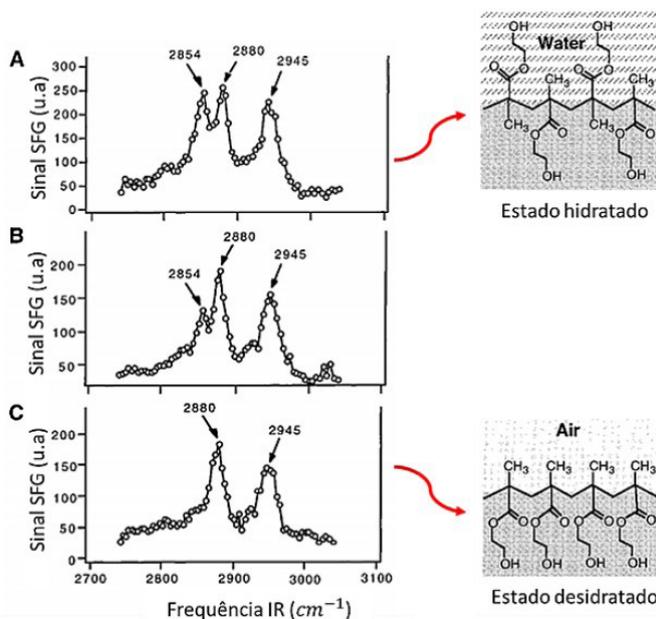


Figura 15.8.7. Espectros SFG da superfície de hidrogéis de poli-HEMA nos estados (A) hidratado; (B) parcialmente desidratado; e (C) desidratado. (Figura adaptada com a autorização da referência²³).

Finalmente, descrevemos a aplicação da espectroscopia SFG para investigar o efeito da orientação das cadeias de polímeros semicondutores sobre a performance e estabilidade de dispositivos eletrônicos orgânicos. Por exemplo, Anglin e colaboradores²⁴ empregaram espectroscopia SFG para sondar a orientação interfacial de anéis de tiofeno, os quais estão presentes na estrutura do polímero semicondutor poli-(3-hexiltiofeno) deuterado (d-P3HT) utilizado na construção de OFETs (do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*). Nesses OFETs (Figura 15.8.8), o material dielétrico utilizado foi SiO_2 ou SiO_2 funcionalizado, ou seja, foram utilizados dielétricos com diferentes energias de superfície, visando compreender por que a funcionalização interfacial origina maior mobilidade de carga nos OFETs. Tem-se que a interface dielétrico/semicondutor de OFETs constitui a camada ativa para o transporte de carga durante o

funcionamento do dispositivo, e por isso compreender como é a orientação e/ou organização do polímero nesta região é de fundamental importância para que a performance de OFETs possa ser melhorada de forma racional.

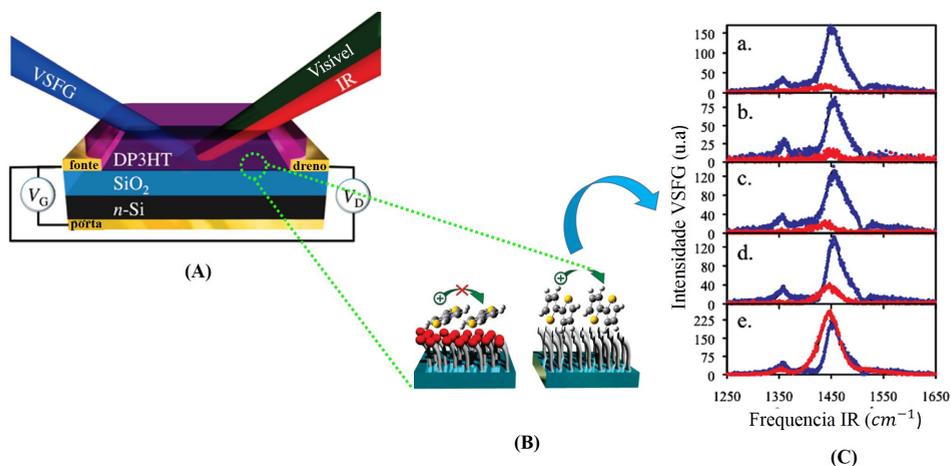


Figura 15.8.8 – (A) Representação esquemática do tipo de OFET estudado por Anglin e colaboradores; (B) Esquema das orientações dos anéis de tiofeno na interface dielétrico/semicondutor com baixa (terminação cinza) e alta (terminação vermelha) energia de superfície; e (C) Espectros SFG com polarização ssp (azul) e sps (vermelho) dos estiramentos C=C do d-P3HT em função do aumento da energia de superfície do dielétrico (a. → e., maior → menor). Figura adaptada com a autorização da referência.²⁴

Os espectros SFG revelaram que as mobilidades de carga elevadas observadas para o d-P3HT nos dielétricos funcionalizados com baixa energia de superfície estão diretamente relacionadas com as orientações relativas do momento dipolar ($\frac{\partial \mu}{\partial Q}$) associado ao estiramento simétrico das ligações C=C presentes no anel de tiofeno. Utilizando diferentes condições de polarização para os feixes SFG, visível e infravermelho, foi possível investigar separadamente a contribuição dos dipolos que estavam orientados na ortogonal (com polarização ssp – s para o feixe SFG, s para o feixe visível e p para o feixe infravermelho) e paralelamente (com polarização sps – s para o feixe SFG, p para o feixe visível e s para o feixe infravermelho) à superfície do substrato. Conforme pode ser verificado na Figura 15.8.8, à medida que a energia superficial dos dielétricos funcionalizados diminui (sequência de espectros a.–d. na Figura 15.8.8), o sinal SFG obtido utilizando uma polarização sps (em vermelho na Figura 15.8.8), referente ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel tiofeno (1450 cm⁻¹), apresentou uma tendência de aumento geral em relação ao sinal obtido utilizando polarização ssp (em azul na Figura 15.8.8), o qual não variou significativamente para os diferentes dielétricos utilizados. No caso da polarização sps, o aumento mais significativo ocorreu para o OFET construído com o SiO₂ funcionalizado com flúor, de menor energia superficial (Figura 15.8.8, espectro e.). Os autores concluíram que a orientação do anel de tiofeno tem uma conexão direta com o desempenho dos OFETs. Foi observado que os OFETs apresentam melhor desempenho quando os anéis tiofeno

estão orientados com as faces paralelas entre si, com o plano dos anéis orientados perpendicularmente em relação ao material dielétrico. Essa configuração favorece o empilhamento π ao longo do plano do substrato e, conseqüentemente, também favorece a mobilidade de carga no dispositivo. Tem-se que, conforme a energia de superfície do dielétrico diminui, os anéis de tiofeno tendem a interagir entre si e não com a superfície do dielétrico, favorecendo o alinhamento das nuvens eletrônicas dos anéis.

Esses exemplos permitem demonstrar que a espectroscopia SFG é uma técnica muito interessante para investigar reorientações estruturais superficiais de sistemas poliméricos em diferentes ambientes, sendo, portanto, uma ferramenta muito poderosa e versátil para o estudo de diferentes interfaces poliméricas.

REFERÊNCIAS

1. Shen YR *Nature* 337, 519-525 (1989)
2. Y. R. Shen, *Fundamentals of Sum-frequency Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2016, ISBN 978-1-107-09884-8
3. Christopher T. Williams & David A. Beattie *Surface Science* 500 (2002) 545–576
4. Lambert AG, Davies PB, & Neivandt DJ *Appl Spectrosc Rev* 40(2):103-145 (2005)
5. Y. R. Shen *J. Chem. Phys.* 153, 180901 (2020);
6. R. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd Edition, Academic Press, 2008 ISBN: 9780123694706
7. J F McGilp (1996) *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 1812-1821 (1996)
8. RW Field, E. Hirota, JP Maier & S. Tsuchiya, *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*, Scientific Publishers, 1996, ISBN 978-0632042173
9. B. Schrader, ed., *Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications*, VCH, Weinheim, 1995, ISBN 3527264469
10. Guyot-Sionnest P, Hunt JH, & Shen YR *Phys Rev Lett* 59(14):1597-1600 (1987)
11. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz & J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, 2008, ISBN 978-0495114789
12. Miranda PB, Pflumio V, Saijo H, & Shen YR *Thin Solid Films* 327:161-165 (1998)
13. D. Volpati et al., *Advances in Colloid and Interface Science* 207 (2014) 199–215;
14. R. O. Pedro et al., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 192 (2020) 111048

15. Takeshita, N.; Okuno, M.; Ishibashi, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 2060.
16. Alex G. Lambert, Paul B. Davies, David J. Neivandt. *Applied Spectroscopy Reviews* (2004) 103-145
17. Silva, H. S.; Uehara, T. M.; Bergamaski, K.; Miranda, P. B.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, 8, 3399.
18. Silva, H. S.; Miranda, P. B.; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 10068.
19. Paulo A. Raymundo-Pereira, Rafael de Oliveira Pedro, Olivia Carr, Matias E. Melendez, Angelo L. Gobbi, Maria Helena de Oliveira Piazzetta, André L. Carvalho, Rui M. Reis, Paulo B. Miranda, and Osvaldo N. Oliveira, Jr, *J. Phys. Chem. C* 125, 498-506 (2021).
20. Heurison S. Silva, Fábio J. S. Lopes, and Paulo B. Miranda, *J. Chem. Phys.* 145, 104902 (2016)
21. Heurison S. Silva and Paulo B. Miranda, *Langmuir* 32, 9950-9959 (2016)
22. Xiaolin Lu, Chi Zhang, Nathan Ulrich, Minyu Xiao, Yong-Hao Ma, and Zhan Chen, *Anal. Chem.* 89, 466-489 (2017)
23. Chen Q., Zhang D., Samorjai G. & Bertozzi C. R. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 446-447 (1999)
24. Anglin T. C., Speros C. J. & Massari A. M. (2011) *J. Phys. Chem.*, 115, 16027-16036 (2011)

SOBRE OS AUTORES



Claudia Santana Gonçalves Ferreira: Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Bacharel em Química com ênfase em Materiais pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP, 2021). Possui experiência em físico-química orgânica e síntese e caracterização de novos materiais poliméricos. A partir de 2021, passou a atuar na aplicação de espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces.



Marcos da Silva Sousa: Doutorando em Física Teórica e Experimental no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP, 2021). Licenciado em Física (2017) e mestre em Ciência de Materiais (2019) pela Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT, Campos do Araguaia). Possui experiência com físico-química de interfaces com ênfase em eletro molhamento, filmes layer-by-layer, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. A partir de 2020, passou a atuar na aplicação de espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces de dispositivos eletrônicos orgânicos.



Diogo Volpati: Licenciatura em Física pela FCT-UNESP de residente Prudente-SP, com mestrado e doutorado em Ciência & Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT-UNESP. Durante a pós-graduação realizou estágios na University of Windsor (Canada) na área de espectroscopia vibracional e eletrônica. Pós-doutorados no IFSC-USP (Brasil), na Durham University (Inglaterra) (BEPE/FAPESP) e na Mittuniversitetet (Suécia). Experiência empresarial na Sol Voltaics AB com filmes formados a partir de coloides contendo nanofios III-V de semicondutores inorgânicos. Atualmente, é pesquisador na Lund University-SE trabalhando com desenvolvimento de nanotubos para transfecção celular. Interessado em pesquisa interdisciplinar focada em superfícies e interfaces, nanofabricação e suas consequências no desempenho final de dispositivos como fotovoltaicos, biossensores, sistemas miméticos etc.



Paulo Barbeitas Miranda: Professor Associado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP). Bacharel em Física (1991) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1991). Mestre (1994) e Doutor (1998) em Física pela University of California – Berkeley, onde trabalhou com espectroscopia não linear de interfaces. Realizou pós-doutoramento na University of California – Santa Barbara, onde trabalhou com espectroscopia ultrarrápida de polímeros conjugados. Foi contratado como Professor Doutor no IFSC-USP em 2003, onde tornou-se Professor Associado em 2015. Vem atuando principalmente em físico-química de interfaces, utilizando espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces (adsorção de polieletrólitos, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, monocamadas automontadas, eletrocatalise e interação de água e óleo com minerais).