

VIII. APÊNDICE

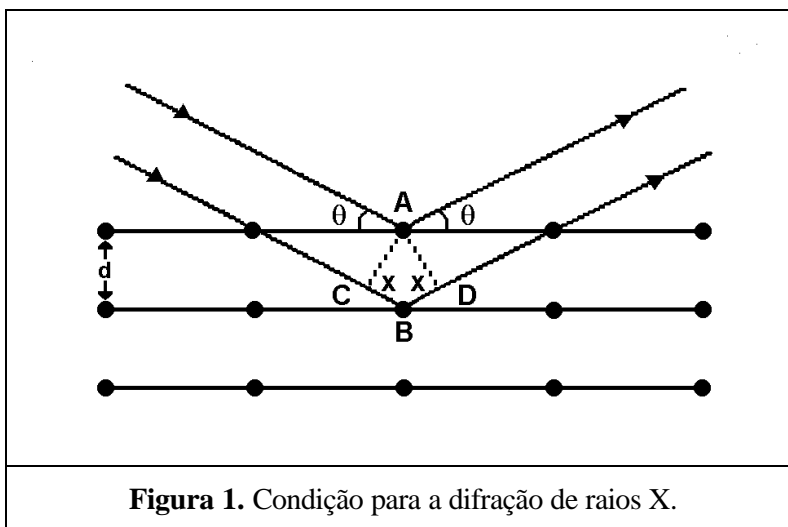
VIII.1. Difratomia de Raios X

A difratometria de raios X (XRD) [1] é uma importante ferramenta para a investigação da estrutura fina da matéria. Esta técnica começou a ser usada em 1912 a partir da descoberta por von Laue de que cristais difratam raios X. A descoberta provou simultaneamente a natureza ondulatória dos raios X e originou um novo método para a investigação da estrutura fina da matéria.

Além das propriedades dos raios X, a geometria e estrutura de cristais deve ser considerada. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados em três dimensões, ou seja, possui um arranjo regular de átomos. Nem todos os sólidos são cristalinos por não possuírem periodicidade em sua estrutura.

Em termos representativos, os átomos de um cristal podem ser trocados por um grupo de pontos imaginários presentes nas mesmas posições dos átomos do cristal. Deste modo, visualiza-se a rede cristalina como consistindo de um conjunto de planos paralelos separados por uma distância d .

A interação de raios X com cristais permite a ocorrência do fenômeno de difração de raios X. A difração é devida essencialmente à existência de coincidência de fase, também denominada interferência construtiva, entre duas ou mais ondas eletromagnéticas. Assim, um feixe de raios X difratado pode ser definido como um feixe composto por um grande número de raios espalhados que reforçam-se mutuamente. A condição de coincidência de fase deve ocorrer para dois processos. Primeiro, as ondas emitidas por todos os átomos pertencentes ao mesmo plano devem estar em fase. Segundo, o espalhamento das ondas pelos planos também deve estar em fase. A primeira condição é satisfeita se o raio incidente, o raio difratado e a normal à superfície de reflexão estiverem todos em um único plano e se o ângulo de incidência for igual ao ângulo de reflexão. A segunda condição é ilustrada na Figura 1, onde nota-se dois raios paralelos que atingem um conjunto de planos cristalinos com um ângulo θ e em seguida são espalhados.



O fenômeno de interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos dos caminhos dos dois raios for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta diferença de comprimento de percurso é igual a $CB + BD$. Se $CB = BD = x$, então $n\lambda$ deve ser igual a $2x$ para reforço, onde n é um número inteiro. Contudo, $x = d \sin\theta$, onde d é o espaço interplanar. Assim, a condição final de reforço verificada pela lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin\theta$$

Esta lei não leva em consideração o fenômeno de refração de raios X, já que tal efeito é muito pequeno e pode ser desprezado na maioria dos casos.

De início a difratometria de raios X era usada apenas na determinação da estrutura de cristais. Posteriormente, outros usos foram desenvolvidos e atualmente a técnica é empregada não somente na determinação de estruturas, mas também em análise química, na determinação da orientação do cristal e ainda na determinação de tamanho de cristais, este último estimado pela equação de Scherrer-Warren [2].

VIII.2. Espalhamento de Luz

É sabido que *lasers* são preferidos para estudos de espalhamento de luz por serem monocromáticos, estáveis e intensos. As distribuições de tamanhos de partículas suspensas são medidas pelo espalhamento de radiação *laser* através de dois modos [3]. O primeiro método mede a intensidade da luz espalhada em função do ângulo de espalhamento e é chamado de espalhamento estático de luz (SLS). O segundo método mede a dependência da luz espalhada em um ângulo de espalhamento fixo em função do tempo e é denominado de espalhamento dinâmico de luz (DLS), também conhecido por espectroscopia por correlação de fóton (PCS).

A teoria de espalhamento de luz apresentada por Rayleigh e Mie enfoca a medida da intensidade de luz espalhada em função do ângulo, ou seja, o espalhamento estático de luz.

Na década de 60, entretanto, notou-se que as flutuações da intensidade no tempo podiam ser usadas para se obter informações sobre o movimento browniano de partículas dispersas ou macromoléculas em solução. A luz espalhada por uma partícula em movimento é deslocada em relação à frequência incidente, dependendo da velocidade da partícula (efeito Döppler) e da forma como ela se aproxima ou se afasta do detetor. O esquema de um aparelho para a determinação do tamanho de partícula é ilustrado na Figura 2. Um feixe de *laser* incide na amostra e um fotodetetor, normalmente posicionado a 90° em relação à direção do feixe de *laser*, captura a luz espalhada por um determinado número de partículas gerando um sinal variante com o tempo em uma escala da ordem de milisegundos ou até mesmo microsegundos.

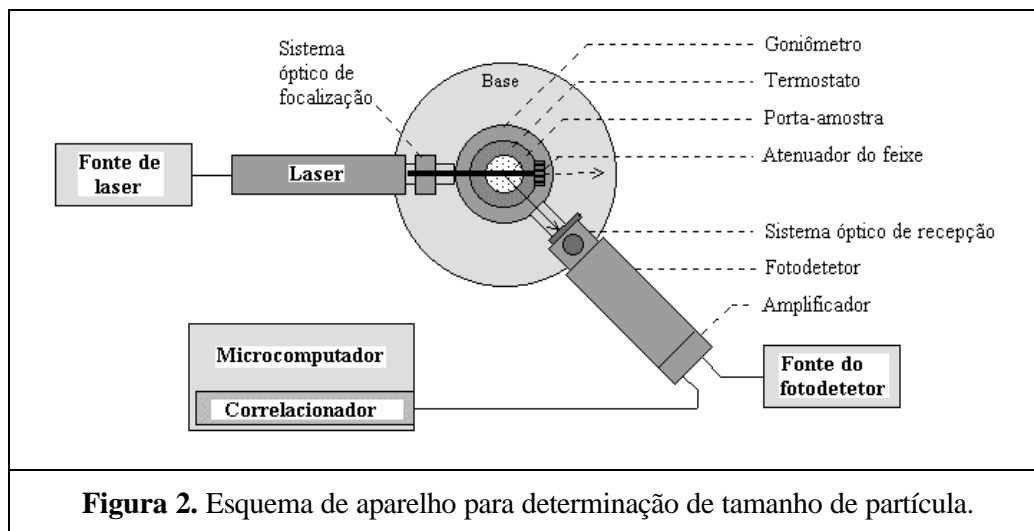
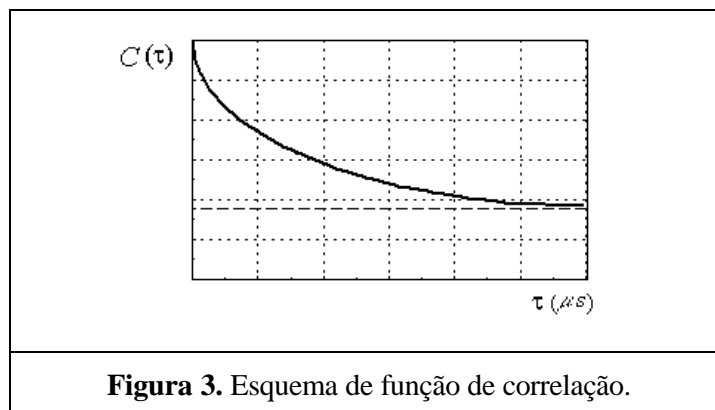


Figura 2. Esquema de aparelho para determinação de tamanho de partícula.

Sabe-se que o movimento browniano é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. A dependência da intensidade de flutuação em relação ao tempo é, portanto, função do tamanho da partícula. Partículas pequenas movem-se rapidamente e a luz espalhada mostra flutuações rápidas. Ao contrário, partículas grandes difundem-se vagarosamente de modo que o feixe de luz espalhada apresenta flutuações lentas. Portanto, variações no nível de luz carregam informações sobre o tamanho de partícula. Entretanto, para que informações úteis sobre o tamanho de partícula sejam obtidas, é necessário examinar as propriedades estatísticas das flutuações da luz, o que é feito através da função de correlação (Figura 3). Esta função descreve quão rápido o sinal varia e quanto tempo o mesmo leva para perder a “memória” do valor anterior, em decorrência do movimento browniano das partículas. A função de correlação é uma função exponencial e está diretamente relacionada com o tamanho de partícula da amostra.



Dois grupos de valores são necessários para se determinar uma distribuição do tamanho de partícula: uma medida de tamanho de uma partícula e uma medida da quantidade de partículas com aquele tamanho. O tamanho da partícula pode ser especificado pelo raio ou diâmetro. A medida da quantidade total de partículas de tamanho equivalente é uma função aditiva tal como volume, massa ou área superficial.

A distribuição de tamanhos de partículas pode ser expressa tanto na forma de um histograma (Figura 4(a)), ou seja, o número (ou massa) de partículas com tamanhos equivalentes dentro da mesma faixa, como na forma de função de distribuição (Figura 4(b)) de tal modo que a quantidade de partículas dentro de uma pequena faixa de tamanho é a área sob a curva de probabilidade para aquela faixa.

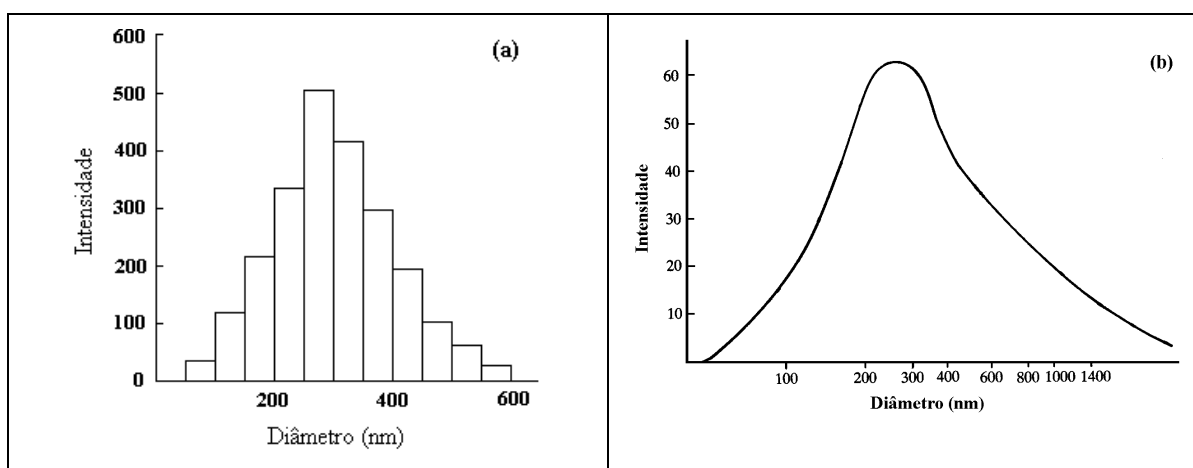
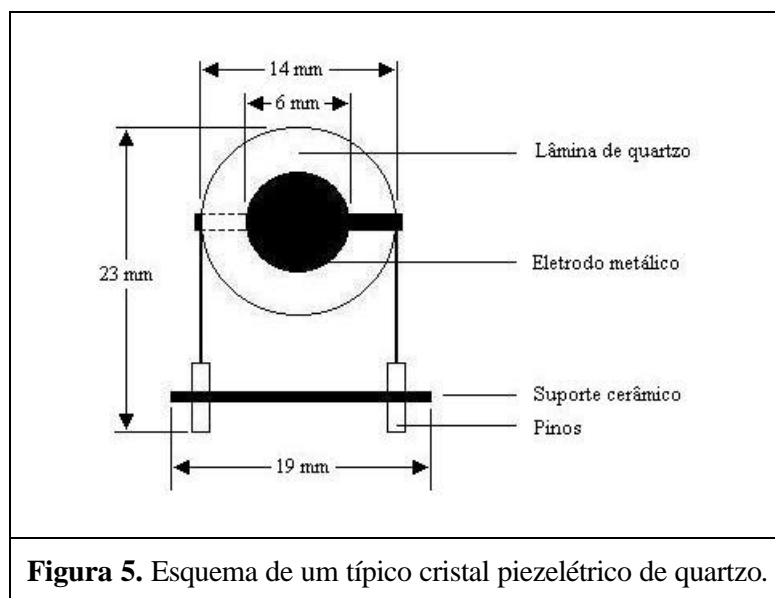


Figura 4. Esquema de (a) histograma de frequência e (b) função de distribuição.

VIII.3. Microbalança a Cristal de Quartzzo

O princípio da técnica de microbalança a cristal de quartzzo (MCQ) está relacionado com a proporcionalidade entre a variação de frequência de ressonância do cristal de quartzzo e a massa depositada sobre o mesmo [4]. A frequência de vibração diminui com pequena quantidade de material depositado sobre a superfície do cristal piezelétrico (Figura 5).



Os dispositivos piezelétricos usados como sensores químicos tiveram sua origem em medidas microgravimétricas na fase gasosa, sendo a mudança na frequência de oscilação relacionada com a mudança de massa adicionada ou removida da superfície do dispositivo.

Atualmente, o uso da microbalança a cristal de quartzzo como um sensor piezelétrico tem sido muito difundido, pois é baseado na medida de mudança de massa na superfície do cristal piezelétrico causada pela adsorção específica de um composto. A relação entre a mudança na frequência ressonante ΔF (Hz) resultante de uma mudança na massa ΔM (g) é dada por Sauerbrey [4] através da equação:

$$\Delta F = - 2,3 \times 10^6 F_0^2 \Delta M / A$$

onde: ΔF = variação na frequência devida ao recobrimento, Hz;
 F_0 = frequência fundamental do quartzo sem recobrimento, MHz;
 ΔM = massa da película depositada, g;
 A = área piezeletricamente ativa, cm²

VIII.4. Análise Térmica

O termo análise térmica (TA) é frequentemente usado para descrever um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas e/ou químicas de uma substância e seus produtos de reação são medidos em função da temperatura, com métodos que envolvem mudanças de massa e energia, a medida em que a substância é submetida a um programa de temperatura controlada [5].

As técnicas de análise térmica mais utilizadas compreendem (a) a análise termogravimétrica (TGA), (b) a análise térmica diferencial (DTA), (c) a calorimetria diferencial de varredura (DSC), (d) a análise termomecânica (TMA) e (e) a análise mecânica dinâmica (DMA).

No caso da análise termogravimétrica, a variação de massa resultante em função da temperatura fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica da amostra inicial, dos compostos intermediários que são formados bem como do composto final.

Pode-se dizer que a análise térmica possui como vantagem o fato de as amostras serem analisadas sobre ampla variação de temperatura. Além disso, todas as formas físicas de amostras podem ser acomodadas em cadinhos e pequenas quantidades de amostras (0,1 µg – 15 mg) são necessárias.

A atmosfera do forno pode ter um efeito significativo nos estágios de decomposição de uma amostra. Devido a isso, produtos gasosos que são despreendidos durante a análise térmica devem ser removidos a fim de que a natureza do gás ambiente permaneça constante durante todo o experimento. As atmosferas mais usadas são: (a) ar estático, ou seja, ar vindo do meio externo e que flui através

do forno; (b) ar dinâmico, consistindo na passagem de ar comprimido com certa velocidade de escoamento e (c) gás nitrogênio para o fornecimento de atmosferas redutoras.

O diagrama esquemático de um aparelho de termoanálise é apresentado na Figura 6. Os suportes onde a amostra e a referência são colocados situam-se no centro do forno. Termopares inseridos em cada suporte medem a diferença de temperatura entre a amostra e a referência a medida em que a temperatura do forno é controlada por um programador de temperatura. Se a amostra sofre uma alteração de fase, ocorre absorção ou liberação de energia e uma diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e a referência é detectada por um amplificador.

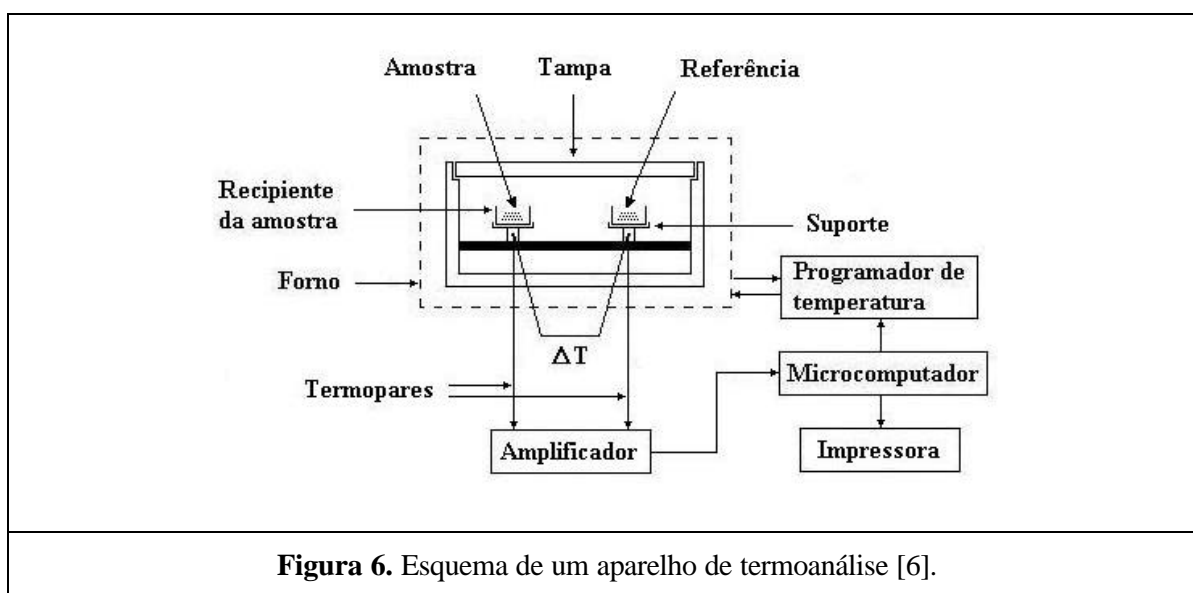


Figura 6. Esquema de um aparelho de termoanálise [6].

É válido lembrar que os resultados de análise térmica são indiretos e precisam ser complementados com dados provenientes de outras técnicas de análise, espectroscópicas ou não, para que haja uma melhor compreensão das etapas reacionais envolvidas.

VIII.5. Espectrometria por Dispersão de Energia

A análise química de uma região muito pequena de uma amostra é chamada de microanálise.

A microanálise eletrônica, rotineiramente efetuada em microscópios eletrônicos de transmissão e varredura, é baseada na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X características são específicas do número atômico da amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia) podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. A energia de uma linha particular aumenta lentamente com o número atômico do átomo emissor devido ao aumento de energia de ligação das camadas mais internas.

A grande vantagem da utilização da microanálise eletrônica em comparação à análise convencional é a possibilidade de análise de regiões da ordem de micrômetros, sem a necessidade de separação física das fases de interesse.

Dois tipos de espectrometria por raios X são utilizados [7]: por dispersão de energia (EDS) e por dispersão de comprimento de onda (WDS).

O principal objetivo do feixe de elétrons em um microscópio eletrônico é o de produzir uma imagem. Entretanto, espectrômetros por dispersão de energia estão normalmente acoplados aos microscópios e os elétrons que colidem com a amostra acabam por gerar raios X. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector do EDS quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. Os pulsos de voltagem são transferidos a um analisador multicanal, cada canal correspondendo a uma faixa de voltagem. Quando um pulso de voltagem atinge o detector, ele é alocado ao canal apropriado ao seu valor e o analisador armazena todo o espectro, que pode ser obtido em segundos ou minutos.

A Figura 7 apresenta um esquema de um detector EDS. O detector consiste de um cristal de silício dopado com lítio, que é polarizado por eletrodos em ambas as

superfícies. O espalhamento fotoeletrônico no silício cria pares elétron-buraco livres na estrutura de banda do semiconductor que são separados pela polarização aplicada através do detetor, sendo a carga coletada na superfície dos eletrodos. O detetor é mantido a nitrogênio líquido para que o cristal não se deteriore, e é isolado da coluna por uma janela de berílio capaz de suportar uma atmosfera de pressão.

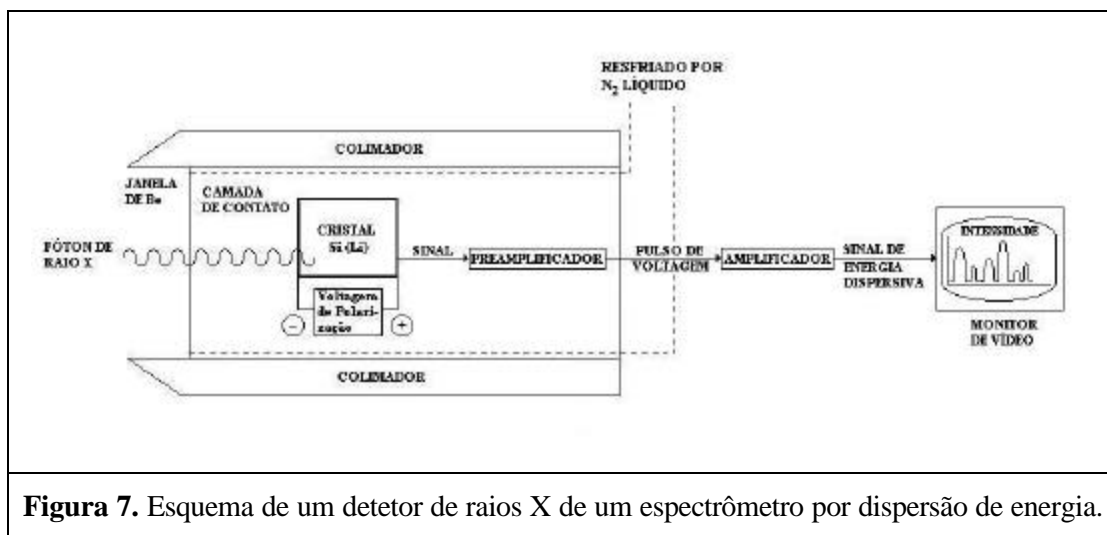


Figura 7. Esquema de um detetor de raios X de um espectrômetro por dispersão de energia.

A análise química obtida pela espectrometria de raios X pode ter caráter qualitativo, se vários comprimentos de onda no espectro obtido são identificados, ou quantitativo, se as intensidades destas radiações forem comparadas com padrões.

VIII.6. Microscopia de Força Atômica

Atualmente, várias técnicas estão disponíveis para o detalhamento de características de uma superfície. Os métodos para a magnificação destas características tiveram início com as lentes de aumento e os microscópios ópticos no século dezoito. Por outro lado, métodos para magnificação baseados em feixes de elétrons e íons foram desenvolvidos durante o século vinte. Hoje, as técnicas que usam uma sonda que varre a superfície têm passado por diferentes modificações e ampliações, de forma que temos as microscopias de varredura de tunelamento e microscopia de força atômica (AFM), esta última com um grande número de

variações dependendo da propriedade amostrada na superfície como, por exemplo, as propriedades magnéticas, elétricas ou mecânicas.

Um microscópio de força atômica [8] é formado por quatro componentes principais: (a) uma ponta montada sobre uma alavanca, (b) um microposicionador piezelétrico, (c) um sensor de deflexão da alavanca e (d) um mecanismo elétrico para o microposicionador. O modo mais comum de se detectar a deflexão da alavanca usa um sistema óptico e um fotodiodo quadrante sensível a posição (Figura 8). Este sistema de detecção pode ser usado para corrigir desajustes da alavanca.

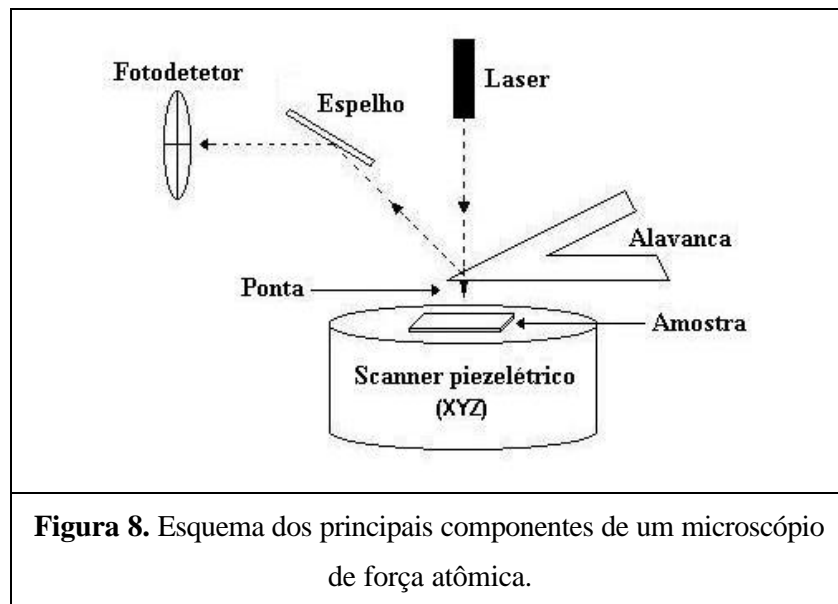


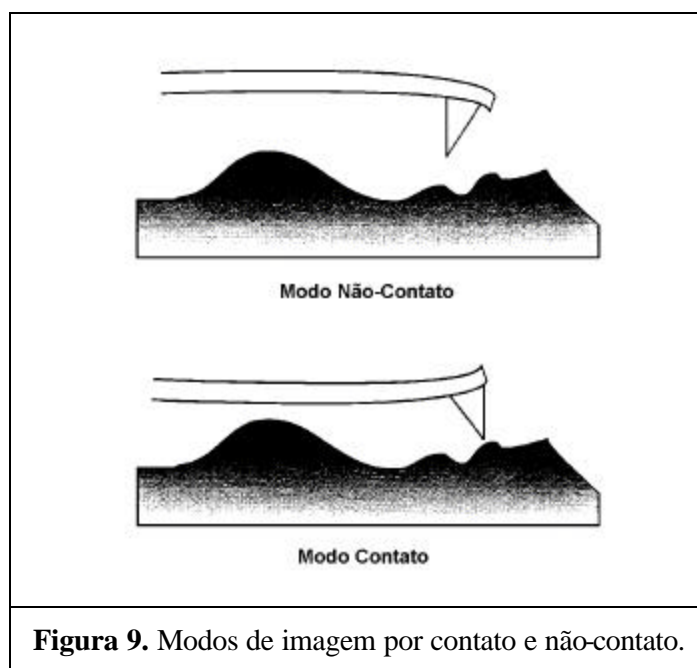
Figura 8. Esquema dos principais componentes de um microscópio de força atômica.

O princípio da microscopia de força atômica baseia-se nas interações fracas de van der Waals entre uma ponta de dimensões atômicas e uma amostra. Nesta técnica vários modos de operação estão disponíveis. Os modos de imagem, também conhecidos por modos de varredura ou modos de operação, são métodos usados para mover a ponta de prova do microscópio sobre a superfície da amostra e criar uma imagem e dependerão das diferentes interações entre a ponta de prova e a amostra.

Os modos de imagem podem ser classificados como contato e não-contato, dependendo das forças líquidas entre a ponta e a amostra e a sua escolha dependerá

da aplicação específica, tendo em vista a morfologia e o grau de dureza das amostras.

Quando o microscópio de força atômica opera na região atrativa, tem-se o modo de imagem obtido por não-contato. Neste caso, a alavanca é curvada em direção à amostra já que a mesma é puxada por forças atrativas tais como as de van der Waals. Operações realizadas na região repulsiva formam imagens obtidas por contato e a alavanca é distanciada da amostra devido às forças repulsivas (Figura 9).



A forma da ponta de prova é crítica para a obtenção de imagens, já que estas são o resultado da superfície da amostra e da forma da ponta. A geometria da ponta é também importante para os modos de imagem de microscopia de força atômica. Uma ponta que possua raio muito grande terá uma grande área interagindo com a camada contaminante, resultando em fortes forças atrativas. Já uma ponta de raio pequeno terá uma área muito menor de interação com a camada de contaminação.

A força é determinada pela medida da deflexão da alavanca. Existem duas propriedades importantes de uma alavanca: a constante de elasticidade (ou constante de mola) e a frequência de ressonância. A constante de mola determina a força entre

a ponta e a amostra quando ambas estão muito próximas uma da outra e é determinada pelo material usado para construir a alavanca. Quando uma alavanca é movida a partir de sua posição de equilíbrio, oscilará a uma frequência de ressonância que é determinada pelas propriedades mecânicas da mesma. Uma alavanca rígida (com alta constante de mola) ressonará a frequências mais elevadas do que uma alavanca fraca.

VIII.7. Espectroscopia de Luminescência

O termo luminescência foi introduzido em 1888 pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann, para todos os fenômenos de luz que não sofressem um aumento de temperatura [9].

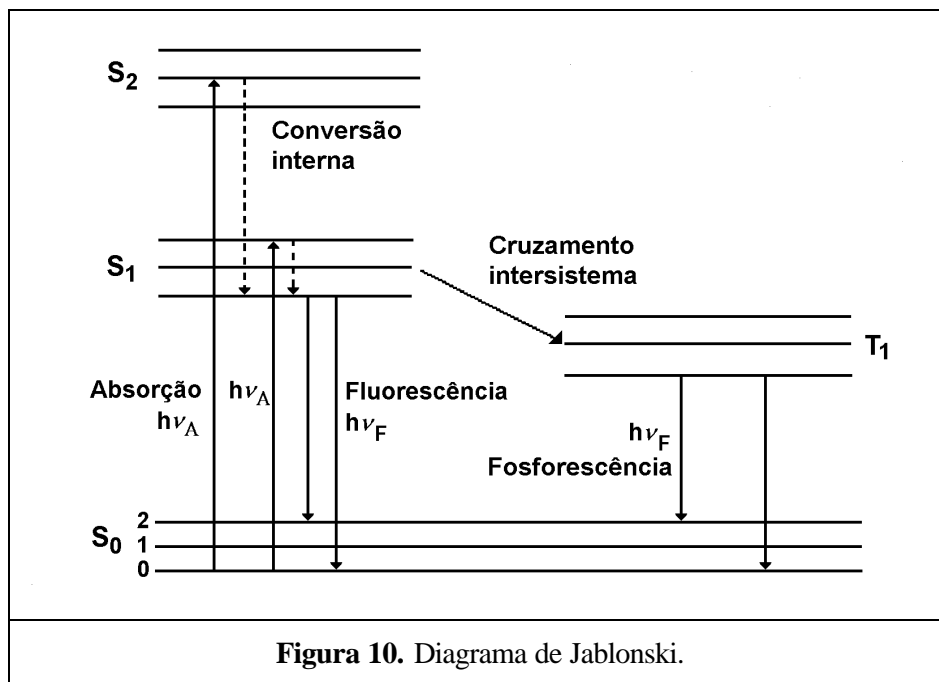
Luminescência é a emissão de fótons a partir de estados excitados. Dependendo da natureza dos estados fundamental e excitado, divide-se a luminescência em dois grupos: fluorescência e fosforescência.

Fluorescência é a emissão de luz devido a uma transição eletrônica “permitida” entre os estados excitado e fundamental que possuem a mesma multiplicidade de *spin*, geralmente singlete ($\uparrow\downarrow$). Em um estado excitado singlete, o elétron no orbital de maior energia possui *spin* com orientação oposta ao do segundo elétron no orbital inferior. Estes dois elétrons são ditos emparelhados. O retorno ao estado fundamental a partir de um estado excitado singlete não requer que um elétron mude a sua orientação de *spin*.

Fosforescência é a emissão de luz devido a transição eletrônica “proibida” entre os estados excitados e fundamental tendo diferentes multiplicidades de *spin*, usualmente triplete ($\uparrow\uparrow$) para singlete ($\uparrow\downarrow$). Portanto, uma mudança na orientação de *spin* é necessária para um estado triplete retornar ao estado fundamental singlete.

Como se observa no diagrama de Jablonski (Figura 10), uma molécula excitada pode perder a energia na forma de luminescência (perda radiativa) ou devido a relaxação vibracional (transição não radiativa). No estado triplete (T1) a

energia é menor que a do estado singlete excitado (S_1 e S_2) devido a repulsão eletrostática dos dois elétrons.



Os dados de um espectro de fluorescência são geralmente apresentados como espectros de emissão. Um espectro de emissão é representado pela intensidade da luz emitida versus o comprimento de onda.

VIII.8. Referências do Apêndice

- [1] Cullity, B.D.; Elements of X-Ray Diffraction. Second Edition. Addison-Wesley Publishing Company: Menlo Park (1978).
- [2] West, A.R.; "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons: Chichester (1987).
- [3] Hunter, R.J.; "Foundations of Colloid Science" Vol 1. Clarendon Press: Oxford (1992).
- [4] Sauerbrey, G.; *Z. Physik* **155** (1959) 206.
- [5] Wendlandt, W.W.; "Thermal Analysis". Third Edition. A Wiley Interscience

Publication: New York (1986).

- [6] Hatakeyama, T.; Quinn, F.X.; “Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science”. John Wiley & Sons: Chichester (1995).
- [7] Kestenbach, H.-J.; Filho, W.J.B.; “Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura”. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais: São Paulo (1994).
- [8] Manual de Informações Gerais do Microscópio Topometrix.
- [9] Bünzli, J.-C.G.; Choppin, G.R.; “Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice”, Elsevier Science Publishers: Amsterdam (1989).
-