

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

NICOLAU BARBOSA PALMA FILHO

Caracterização da superfície ($10\bar{1}4$) da calcita por espectroscopia
vibracional não linear

São Carlos
2022

NICOLAU BARBOSA PALMA FILHO

Caracterização da superfície da calcita ($10\bar{1}4$) por espectroscopia
vibracional não linear

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física de São
Carlos da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Física Biomolecular

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

Versão Corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Palma Filho, Nicolau Barbosa

Caracterização da superfície (101 ?4) da calcita por espectroscopia vibracional não linear / Nicolau Barbosa Palma Filho; orientador Paulo Barbeitas Miranda - versão corrigida -- São Carlos, 2022.

124 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Calcita. 2. Recuperação de petróleo. 3. Geração de soma de frequências. 4. Espectroscopia vibracional. I. Miranda, Paulo Barbeitas, orient. II. Título.

Dedico este meu trabalho aos meus pais Leila Silvia Apolinário Palma e Nicolau Barbosa Palma, pois em momentos em que nem eu mesmo acreditava na ciência brasileira me mantiveram firme em minha caminhada.

O incentivo de vocês foi essencial para a conclusão desse projeto e para que o meu sonho de me tornar um cientista continue existindo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Leila e Nicolau e aos meus irmãos Marcos e Alan que me apoiaram durante todo o mestrado com gestos e palavras. Esses anos em que passamos juntos em casa por conta da pandemia foram difíceis, mas teria sido pior sem a companhia de vocês. Minha querida Maria Beatriz tem uma grande parcela nessa caminhada também, obrigado pelo companheirismo, suporte emocional, incentivo e amor nas horas difíceis. Agradeço também a cada membro da minha família que me apoiaram também, com gestos, palavras e inúmeras mensagens de carinho.

Ao Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda, um orientador que me ensinou valores e atitudes que um bom cientista deve ter. Obrigado pela amizade que criamos, nossas viagens para Campinas e São Paulo com certeza contribuíram para isso. As reuniões de grupo que tínhamos me mostravam que eu realmente estava fazendo ciência com cientistas incríveis.

Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP) e seus funcionários pela oportunidade maravilhosa de fazer parte desse Programa de Pós-graduação marcado por sua excelência. Aos amigos e técnicos do Laboratório Bruno Torres e Débora Balogh pela ajuda e ensinamentos.

Aos amigos do Laboratório de Espectroscopia Não Linear em Interfaces (LENI): Carol, Anand, Rafael, Florian e Joaquim Brasil. Aos pesquisadores e amigos do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" pela amizade, pelos inúmeros almoços no restaurante universitário (mais do que eu gostaria de lembrar), entre eles estão: Rafael, Beatriz, Gustavo, German, Thaynã, etc.

Ao vôlei CAASO que desde a minha graduação se tornou a minha família em São Carlos e que fez com que minha experiência tenha sido a mais completa possível. Devo eterna gratidão a cada integrante das equipes masculina e feminina, técnicos e técnicas, amigos que vou levar para a vida toda, a família que eu escolhi. Não vou falar de nomes, pois facilmente ultrapassaria 50 deles.

Aos pesquisadores do grupo SAMPA/USP-SP e CEPETRO/Unicamp que colaboraram com diversas discussões nas quais esse projeto estava inserido.

À Repsol-sinopec Brasil que financiou esse projeto e o ajudou a torná-lo realidade.

[...] Quando vocês acham que as pessoas morrem?

[...] Elas morrem...quando são esquecidas.

Mesmo depois que eu for, meu sonho se tornará realidade, os corações dos doentes serão curados.

(Dr. Hiluluk)

RESUMO

PALMA FILHO, N.B. **Caracterização da superfície (10 $\bar{1}$ 4) da calcita por espectroscopia vibracional não linear**. 2022. 124 p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

As propriedades físico-químicas da calcita (CaCO₃) fazem com que esse mineral seja amplamente utilizado em diversas áreas, como dispositivos ópticos, agricultura, construção civil, indústrias farmacêutica e petrolífera, entre outros. Em diversas dessas aplicações a maneira como os íons Ca⁺² e CO₃⁻² estão organizadas na superfície e como interagem com outras moléculas ou íons desempenha um papel fundamental. Por exemplo, reservatórios de petróleo do pré-sal contêm predominantemente minerais carbonáticos, para os quais a calcita pode ser considerada como mineral modelo. O entendimento da interação desses minerais com íons da água do mar e com moléculas orgânicas pode contribuir para o desenvolvimento de estratégias para aumento da recuperação de petróleo. A espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências (SFG) permite uma investigação direta das moléculas em meios com quebra da simetria de inversão, que ocorre naturalmente em interfaces entre dois meios isotrópicos como gases, líquidos e muitos sólidos. Esta técnica pode trazer informações sobre a natureza química e o ordenamento médio das moléculas na camada interfacial por meio do seu espectro vibracional. Primeiramente realizamos um estudo detalhado da anisotropia e dependência com a polarização do espectro SFG da superfície de clivagem (10 $\bar{1}$ 4) da Calcita. Foram observadas três vibrações principais na faixa dos estiramentos dos grupos carbonato da superfície, cuja atribuição foi realizada com a ajuda de cálculos por DFT do espectro vibracional da superfície da calcita: o estiramento simétrico em 1069 cm⁻¹, o estiramento assimétrico das ligações CO que interagem com o cristal, e o estiramento CO da ligação que aponta para fora da superfície. A modelagem dos resultados obtidos baseada na resposta não linear dos íons carbonato e na simetria da superfície permitiu confirmar a atribuição dos modos vibracionais e obter informações importantes sobre a estrutura molecular da superfície da calcita, como a orientação dos íons carbonato na superfície, que servirão de referência para o entendimento de estudos futuros de interação de calcita com água, íons e petróleo. Em seguida, como prova de conceito, foram realizados experimentos preliminares de limpeza da superfície da calcita modificadas por ácido esteárico, óleo condensado e “óleo morto”, com o uso de água com baixa concentração salina (LSWI – do

inglês *low salinity water injection*). Através de nossos experimentos descobrimos que nem a limpeza com água do mar diluída e nem com água pura foram capazes de remover por completo (até a última monocamada) o óleo adsorvido na calcita. Isso explica o modesto efeito da LSWI e os baixos valores de recuperação total de petróleo (~30%) para os reservatórios do pré-sal. Estas informações importantes servirão de base para estudos posteriores que investigarão como obter uma solução salina capaz de remover completamente o óleo adsorvido sobre carbonatos, e desse modo aumentar a recuperação de petróleo nesse tipo de reservatório.

Palavras-chave: Calcita. Recuperação de petróleo. Geração de soma de frequências. Espectroscopia vibracional.

ABSTRACT

PALMA FILHO, N. B. **Characterization of the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface by non-linear vibrational spectroscopy**. 2022. 124 p. Dissertation (Master in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Calcite (CaCO₃) optical and chemical properties make this mineral valuable in different areas, such as optical devices, agriculture, construction, pharmaceutical and oil industries. The arrangement of the ions Ca²⁺ and CO₃²⁻ in the surface is key information to understand the interaction with other molecules and ions. One example is the Brazilian “pre-salt” oil reservoirs that are mainly composed of carbonatic rocks, where calcite can be used as a model rock for experiments. Understanding the interaction of these minerals and seawater ions and organic molecules may lead us to develop new strategies to enhance oil recovery. The SFG spectroscopy technique relies on broken inversion symmetry, which naturally occurs at interfaces between two isotropic media such as gases, liquids and a large number of solids. It is a nonlinear optical technique that can provide important information about the chemical nature of an interface by its vibrational spectrum, and about the average molecular orientation, with sub-monolayer sensitivity. Initially, a detailed study of the anisotropy and polarization dependence of the SFG spectrum for the cleavage calcite surface (10 $\bar{1}$ 4) was performed. Three main stretching vibrations were observed for the carbonate group at the surface. The peak assignment was done using DFT calculation of calcite surface vibrational spectrum, that consists of symmetric stretching at 1069 cm⁻¹, asymmetric stretching of CO bonds that interact with the crystal, and stretching of the CO bond that points out of the surface. The results obtained were modeled based on the nonlinear response of the carbonate ion and on the expected surface symmetry. This allowed the confirmation of the vibrational peak assignment and important information about the calcite surface molecular structure was obtained, as the surface carbonate ion orientation. These results will be used as reference in future studies by SFG spectroscopy of the interaction between calcite and water, ions and oil. Finally, as a proof of concept, studies of surface cleaning (up to the last monolayer) by low salinity water rinsing of the rock surfaces modified by stearic acid, condensed oil and “dead oil” have been performed with low salt concentration water (LSWI - low salinity water injection). We found that neither diluted sea water nor pure water rinsing were able to completely remove the adsorbed oil from calcite, so that a water-wet surface is not likely to occur in carbonate reservoirs upon LSWI. This explains the modest effect of LSWI and low

values of total oil recovery (~30%) for these “pre-salt” reservoirs. This information can be used to investigate different salt formulations for the injection water that may be capable of completely removing the organic contaminations from the rocks, thus enhancing oil recovery in these reservoirs.

Keywords: Calcite. Oil recovery. Sum-frequency generation. Vibrational spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1.1 -	Liberação de petróleo de um grão de areia em dois subprocessos; Deslocamento e separação.....	23
Figura 1.2 -	Birrefringência de um cristal de calcita.....	24
Figura 1.3 -	CaCO ₃ , estrutura da calcita. As superfícies indicadas pelas linhas sólidas são as superfícies de clivagem da calcita, correspondente à família de superfícies com a mesma estrutura da superfície (1014).	25
Figura 1.4 -	Arranjo relativo dos átomos da calcita (1014) no plano de clivagem (linha tracejada).....	26
Figura 1.5 -	Estrutura truncada da superfície (1014) da calcita e projeções em direções indicadas.....	27
Figura 1.6 -	Exemplos do contraste lateral L5 do experimento de NC-AFM em destaque em que o movimento total em z é de 47 pm e a amplitude do zigue-zague possui 64 pm.....	28
Figura 1.7 -	(a) Estrutura 2D calculada e (b) Estrutura 2D esperada do cristal de 17-m-diester obtida por medidas de SFG e imagens de STM.....	30
Figura 2.1 -	Resposta linear do meio.....	34
Figura 2.2 -	Resposta não linear do meio.....	34
Figura 2.3 -	Representação do processo de geração de soma de frequências.....	37
Figura 2.4 -	Esquema de um experimento de espectroscopia SFG na interface entre dois meios centrossimétricos de índices de refração n1 e n2. Os eixos z e x estão, respectivamente, ao longo da normal à superfície, e ao longo da superfície, no plano de incidência.....	39
Figura 2.5 -	Diagrama de energia que descreve o processo SFG ressonante.....	41
Figura 2.6 -	a) Representação dos feixes incidentes e refletidos em relação ao plano de incidência xz. Campo elétrico da onda incidente decomposto nas polarizações b) P e c) S.....	42
Figura 2.7 -	Polarizações experimentais possíveis e ordem de	

	significado.....	43
Figura 2.8 -	Referenciais para a transformação de coordenadas moleculares para coordenadas do laboratório. Os ângulos presentes na ilustração descrevem a orientação molecular.....	45
Figura 2.9 -	Espectro IR para a Calcita.....	46
Figura 2.10 -	Espectro Raman para a Calcita.....	47
Figura 2.11 -	Representação gráfica dos possíveis modos de vibração para o íon carbonato.....	49
Figura 3.1 -	Cristal de calcita polido.....	51
Figura 3.2 -	Laboratório de espectroscopia não linear de interfaces (LENI).....	54
Figura 3.3 -	Layout do sistema de SFG. Laser Nd ³⁺ :YAG de comprimento de onda de 1064 nm usado como bombeio uma unidade geradora de harmônicos e um gerador/amplificador paramétrico óptico OPA.....	55
Figura 3.4 -	Exemplo de amostra e suporte de rotação para o experimento.....	57
Figura 4.1 -	Imagens da superfície (1014) da calcita feita por AFM: (a) Superfície clivada; (b) Superfície limpa com isopropanol e plasma de oxigênio; (c) Superfície polida. 10 μm x 10 μm.....	62
Figura 4.2 -	Imagens (SEM) da superfície da calcita (clivada) em diferentes magnificações.....	65
Figura 4.3 -	Imagens (SEM) da superfície da calcita polida com solução de carbonato de sódio 5% com alumina 0,3 μm em uma matriz de cera de abelha em diferentes magnificações.....	67
Figura 4.4 -	Imagens (SEM) da superfície da calcita polida com solução de decano-alumina em diferentes magnificações.....	68
Figura 4.5 -	Espectros SFG característicos: (a) SSP, (b) SPS e (c) PPP para o pico em 1069 cm ⁻¹ para o ângulo azimutal Ω = 0°.....	71
Figura 4.6 -	Espectros SFG característicos: (a) SSP, (b) SPS e (c) PPP para o pico em 1439 cm ⁻¹ para o ângulo azimutal Ω = 90°.....	73
Figura 4.7 -	Espectros SFG característicos: (a) SSP e (b) SPS para o pico em 1484 cm ⁻¹ para o ângulo azimutal Ω = 0°.....	74
Figura 4.8 -	(A) Modo de execução do experimento de anisotropia; (B)	

	Definição dos eixos do cristal de calcita para o referencial do laboratório e do referencial do cristal para a definição do ângulo azimutal Ω	76
Figura 4.9 -	Gráfico que exemplifica o ajuste de dados realizado com a equação 16.....	77
Figura 4.10 -	Gráficos de dependência angular da amplitude ao quadrado: (a) SSP e (b) SPS para o pico em 1439 cm^{-1} , (c) SSP e (d) SPS para o pico em 1484 cm^{-1} e (e) SSP para o pico em 1069 cm^{-1}	78
Figura 4.11 -	Resultados da simulação da calcita com a superfície (1014) exposta ao vácuo, picos de baixa frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1049 cm^{-1}	81
Figura 4.12 -	Resultados da simulação da calcita com a superfície (1014) exposta ao vácuo, visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1056 cm^{-1}	82
Figura 4.13 -	Resultados da simulação da calcita com a superfície (1014) exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1337 cm^{-1}	84
Figura 4.14 -	Resultados da simulação da calcita com a superfície (1014) exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1482 cm^{-1}	85
Figura 4.15 -	Resultados da simulação da calcita com a superfície (1014) exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1532 cm^{-1}	86
Figura 4.16 -	Representação gráfica da simulação (a) CO simétrico e (b) CO assimétrico (c) CO isolado.....	87
Figura 4.17 -	Esquema para a visualização dos modos (A) em fase (B) fora de fase em que mostramos o dipolo IR dos grupos carbonato, para o modo de vibração do tipo estiramento CO isolado. O ângulo ϕ do	

	dipolo em relação ao eixo y por sua vez é dependente do tipo de vibração.....	88
Figura 4.18 -	Simulações dos plots de anisotropia utilizando as equações (45) a (48) para os modos: A) Em fase (IP) e B) Fora de fase (OP).....	90
Figura 4.19 -	Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($ A_q ^2$) em 1069 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície (1014) da calcita. O ângulo $\Omega = 0$ corresponde à direção [4261]. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as equações (41) e (42).....	92
Figura 4.20 -	Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($ A_q ^2$) em 1439 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície (1014) da calcita. O ângulo $\Omega = 0$ corresponde à direção [4261]. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as equações (41) e (42).....	94
Figura 4.21 -	Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($ A_q ^2$) em 1484 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície (1014) da calcita. O ângulo $\Omega = 0^\circ$ corresponde à direção [4261]. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as equações (41) e (42).....	97
Figura 4.22 -	Espectros SFG da calcita clivada antes (quadrados) e depois da modificação com ácido octanóico (AO - círculos) e posteriormente após o enxágue do AO com água do mar (SW) com a adição de CuCl_2 0,2 g/L por 35 s (triângulos): (A) Conjunto de polarização SSP na faixa de frequência $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$; (B) SSP e (C) SPS na faixa de frequência $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$	101
Figura 4.23 -	Espectros SFG da calcita clivada (quadrado) antes e depois da modificação com ácido octanóico (AO - círculos) e posteriormente após ao enxágue com água do mar (SW) com a adição de CuCl_2 2 g/L por 35 s (triângulos azuis) e 5 minutos (triângulos verdes) no conjunto de polarização SSP na faixa de frequência $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$	102
Figura 4.24 -	Imagens de SEM (a) e (b) duas amostras distintas de calcita clivada após 3 horas em UPW.....	103

- Figura 4.25 - Imagens de SEM de calcita clivada antes e depois da exposição à solução de SW com CuCl_2 (0,2 g/L): (a) e (b), depois de 3 horas em UPW; (c) e (d): depois de uma hora em solução SW com CuCl_2 ; (e) e (f) calcita clivada inicialmente coberta com ácido octanóico (do inglês Octanoic acid, OA) depois de 1 minuto em solução de SW com CuCl_2 104
- Figura 4.26 - Imagens de SEM de calcita clivada antes e depois da exposição à solução de SW com CuCl_2 (2 g/L): (a) e (b), depois de 3 horas em UPW; (c) e (d): depois de uma hora em solução SW com CuCl_2 ; (e) e (f) calcita clivada inicialmente coberta com ácido octanóico (do inglês Octanoic acid, OA) depois de 1 minuto em solução de SW com CuCl_2 105
- Figura 4.27 - EDS da imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra da figura 4.21-f (Calcita clivada + OA depois de 1 minuto em SW + CuCl_2 (2 g/L))..... 106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	Processos Interfaciais em Minerais.....	21
1.2	EOR, desafios e “low-salinity”	22
1.3	Calcita.....	24
1.4	Revisão de estudos prévios por espectroscopia SFG.....	29
1.5	Objetivos.....	31
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
2.1	Óptica Não Linear.....	33
2.2	Processos Ópticos Não Lineares de Segunda Ordem.....	35
2.3	Espectroscopia SFG.....	38
2.4	Espectroscopia SFG e orientações moleculares.....	41
2.5	Espectros Raman e IR da Calcita.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	Preparação das amostras (polimento, limpeza e modificação com óleo).....	51
3.1.1	Polimento.....	51
3.1.2	Limpeza.....	52
3.1.3	Modificação com óleo e procedimento de limpeza.....	52
3.2	AFM e microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	53
3.2.1	AFM.....	53
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	53
3.3	Espectroscopia SFG.....	54
3.4	Espectros SFG em função do ângulo azimutal.....	56
3.5	Simulação <i>ab initio</i>	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	Polimento e Limpeza.....	59
4.1.1	Estudo da superfície através de Microscopia de Força Atômica (AFM).....	59
4.1.2	Estudo da superfície da calcita através de Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	63
4.2	Espectros SFG experimentais.....	69
4.2.1	Espectroscopia SFG.....	69
4.2.2	Anisotropia da superfície de clivagem da calcita.....	75

4.3	Modelagem dos espectros SFG.....	78
4.3.1	Modos vibracionais.....	78
4.3.2	Modelo molecular.....	80
4.3.3	Ajustes com os modelos molecular e tensor Raman.....	91
4.4	Modificação da superfície da calcita com ácido octanóico e limpeza com solução salina de cobre.....	98
4.4.1	Espectroscopia SFG da superfície da calcita antes e após limpeza.....	99
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura da superfície da calcita antes e após a limpeza.....	102
5	CONCLUSÕES.....	107
	REFERÊNCIAS.....	109
	APÊNDICE A.....	115
	APÊNDICE B.....	123

1 Introdução

1.1 Processos Interfaciais em Minerais

Há muito tempo a importância dos fenômenos que ocorrem em superfícies tem sido reconhecida, mas os estudos a nível molecular tomaram certo tempo da humanidade até poderem ser explorados, mais especificamente apenas em 1960 com o desenvolvimento de equipamentos capazes de alcançar um vácuo elevado.¹ Os fenômenos físico-químicos que ocorrem na superfície são amplamente estudados por serem de interesse de diversas áreas como: tribologia, eletroquímica e processos em materiais.²

Os fenômenos de interação que ocorrerem em interfaces com diversos minerais são de extrema importância quando pensamos em processos ambientais como: nucleação de nuvens, erosão, armazenamento e poluição da água. Os processos envolvidos nesses fenômenos estão em constante estudo³ para que se possa evoluir nas técnicas aplicadas para a melhoria do ambiente no qual os seres humanos estão inseridos. Isso se dá porque a interferência direta da humanidade sob meio-ambiente fez com que este sofresse perdas drásticas no que diz respeito aos reservatórios de água potável, reservas florestais e terra propícia para plantio.

O estudo das interfaces líquido/sólido e vapor/sólido envolvendo minerais em condições ambientes são de extrema importância para a Biologia e a Ciência dos Materiais.⁴⁻⁵ O entendimento de como as interações se dão nessas interfaces possuem um interesse especial quando se trata formulação de novos Biomateriais.⁶⁻⁷ O desenvolvimento desses materiais depende da compreensão da interação do sólido inorgânico com o ambiente biológico. A adsorção de material biológico nessas superfícies pode resultar em filmes de diferentes espessuras, o que pode nos levar ao estudo de monocamadas que vão estar sujeitas às condições de contorno da superfície. Como exemplos de Biomateriais em estudo é possível citar estudos em que metais (*smart metals*) são combinados com hidroxiapatita em estudos teóricos que indicam que é possível uma melhor adaptação de próteses desse novo material em contato com o corpo humano. Um outro exemplo que pode ser observado é o uso de materiais sintéticos baseados em fosfato de cálcio que possuem uma boa biocompatibilidade quando utilizados como próteses ósseas.

Do ponto de vista industrial, técnicas como a flotação⁸ são importantes quando se trata da separação de misturas heterogêneas de minerais, e tal técnica depende da interação

superficial dos componentes adicionados com o material que se deseja separar. No caso da indústria petrolífera, constantemente são injetados gases e líquidos nas rochas porosas onde o petróleo se encontra, a fim de ajudar a remover o petróleo, que é um material que possui grande interesse econômico. A interação interfacial desses gases e líquidos com o petróleo e com a rocha é alvo de estudo constante,⁹⁻¹⁰ pois um aumento na recuperação deste óleo mineral natural significa um alto ganho econômico e até mesmo um ganho ambiental, pois menos poços deverão ser explorados para obtermos a quantidade desejada de petróleo e além disso, a técnica de LSWI nos traz o uso de materiais in situ, ou seja, muitas vezes encontrados próximos ao local de exploração. Dessa forma o balanço final acaba sendo favorável ambientalmente.

1.2 EOR, desafios e “low-salinity”

A demanda mundial por petróleo sofreu uma queda de 8,6 milhões de Barris por dia em 2020 devido à pandemia de covid-19, mas a demanda continua aumentando e em 2022 deve voltar aos patamares pré-pandemia.¹¹ Com isso é possível observar que o petróleo ainda é a principal fonte de energia utilizada no mundo, apesar dos esforços constantes para limitar o aquecimento do planeta.

Dado esse cenário, o desenvolvimento de novas técnicas para a recuperação de petróleo vem sendo amplamente fomentada. Existem três estágios para a recuperação de petróleo. Durante o primeiro estágio a pressão do reservatório ou a gravidade é capaz de trazer o petróleo até o poço perfurado e com o uso de bombas é possível trazê-lo até a superfície, mas tipicamente apenas 10% de tudo o que havia inicialmente no poço é recuperado. Durante o segundo estágio são utilizadas técnicas que aumentam a vida útil do poço, são injetados água ou gás para deslocar o petróleo e com isso é possível recuperar entre 20 e 40% do que havia no poço. Na fase terciária são injetados nos reservatórios fluidos modificados quimicamente, capazes de aumentar a recuperação de petróleo para 30 a 60% do que estava armazenado no poço, sendo tais processos conhecidos como recuperação aprimorada de petróleo.

A recuperação aprimorada de petróleo (do inglês: “Enhanced oil recovery ou EOR) envolve a aplicação de forças externas e substância capazes de manipular quimicamente e fisicamente as interações em reservatórios de hidrocarbonetos de forma que seja gerado um

ambiente com condições favoráveis para a recuperação¹², ou seja, ambientes em que há alteração na molhabilidade da rocha e que a liberação do óleo seja facilitada.

Existem diversas técnicas que estão sendo utilizadas como EOR, e entre tantas, as que se destacam são: injeção de água do mar com salinidade reduzida – *low salinity water injection* (LSWI),¹³⁻¹⁴ com nanopartículas,¹⁵ surfactantes,¹⁶ polímeros¹⁷ e pH ajustado.¹⁸ Todas essas técnicas dependem em certo grau de interação com a interface óleo/rocha e possuem um mecanismo que visa remover o petróleo da maneira mais eficiente possível. Na Figura 1.1 podemos observar um exemplo em que há o processo de separação do petróleo de uma rocha carbonática, nesse caso o que é proposto é a utilização de uma solução capaz de mudar as propriedades na superfície para que haja o desprendimento do óleo.

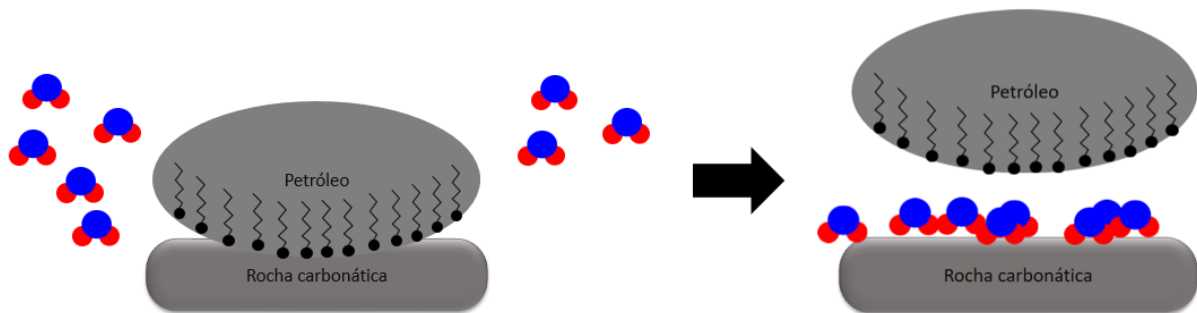


Figura 1.1 – Liberação de petróleo de uma rocha carbonática modelo (calcita ou dolomita).

Fonte: Adaptada de XU.¹⁹

Os métodos utilizados em EOR muitas vezes usam estratégias de alteração da molhabilidade, ou seja, modificar as interações do petróleo com a rocha, fazendo com que seja mais fácil deslocá-lo. Essa alteração da molhabilidade²⁰⁻²¹ é o que muitas vezes faz com que haja um aumento na recuperação de petróleo nesse estágio.

A estratégia que vai ser utilizada em EOR depende em grande parte da composição rochosa. O pré-sal brasileiro, por ser uma nova fonte desse recurso natural tão valioso que é o petróleo, gerou interesse da sociedade científica por novos estudos no que diz respeito à recuperação de petróleo. A composição de pré-sal é em sua grande maioria composta por rochas carbonáticas²² (calcita e dolomita), o que difere dos reservatórios usuais de arenito, que em sua maioria possuem sílica na composição. Essa composição, que difere dos reservatórios até então explorados no Brasil (mas já explorados no Oriente médio e Estados Unidos, por exemplo), fez com que novos estudos sobre recuperação de petróleo em tais minerais

carbonáticos (como a Calcita) fossem desenvolvidos.²³⁻²⁵ Esta é a motivação deste próprio trabalho, em que visamos inicialmente obter informações sobre as características da superfície da calcita, e depois investigar de forma preliminar o efeito de técnicas de EOR como a LSWI na interação do óleo com o mineral.

1.3 Calcita

A calcita (CaCO_3) é um mineral existente em abundância na natureza. Especificamente para este trabalho, ela está em grande presença nos reservatórios de petróleo do pré-sal. Sendo assim, servirá como rocha modelo para estudos de EOR. Esse mineral possui características físicas e químicas que o tornam especial. Primeiramente o que mais chama a atenção é a birrefringência do cristal²⁶ que é a propriedade do cristal de possuir dois índices de refração principais, que leva ao fenômeno de dupla refração, como podemos ver na figura 1.2.

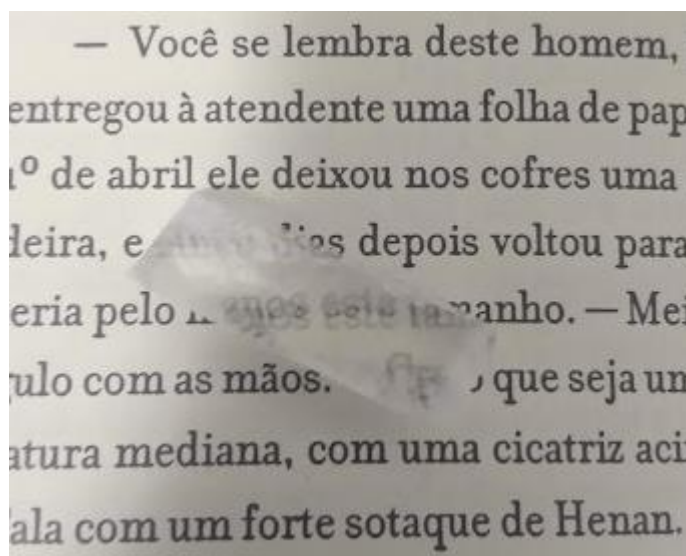


Figura 1.2 – Birrefringência de um cristal de calcita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As características estruturais da calcita são alvo de estudos em cristalografia, pois assim foi possível determinar a posição dos átomos em sua estrutura cristalina.

Tais características da Calcita puderam ser obtidas com a sua estrutura cristalina que foi obtida pelo método de difração de raio-x²⁷ de um monocristal de carbonato de cálcio e que nos mostra uma estrutura hexagonal com um grupo espacial $R\bar{3}c$ e com os seguintes parâmetros para 328 reflexões únicas mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Parâmetros cristalográfico da calcita

Parâmetro	Valor
Mr	100.09
a (Å)	4.991
c (Å)	17.062
V (Å³)	368.1
Z	6
Dx (Mg m⁻³)	2.709
μ(Mo Kα) (mm⁻¹)	2.134
F(000)	300
T (K)	293
R	0.017
R	0.023
S	4.52

Fonte: Adaptada de MASLEN; STRELTSOV; STRELTSOVA.²⁷

A figura 1.3 nos mostra como se arranjam os átomos no volume do cristal.

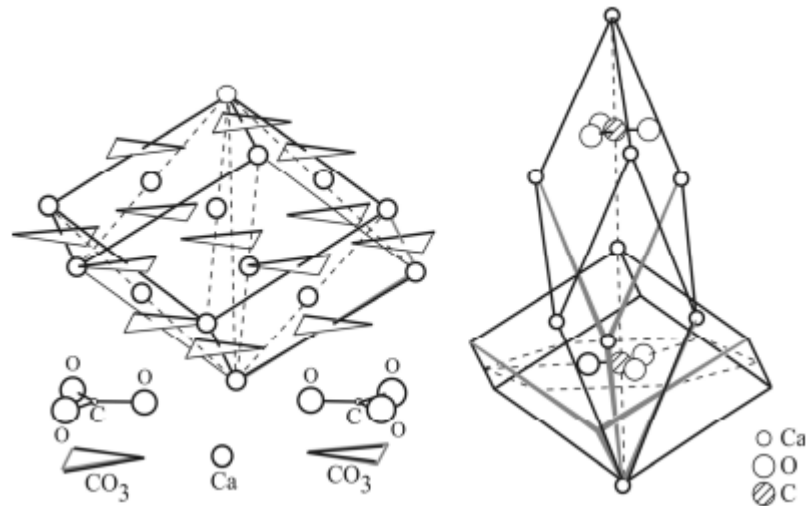


Figura 1.3 – CaCO₃, estrutura da calcita. As superfícies indicadas pelas linhas sólidas são as superfícies de clivagem da calcita, correspondente à família de superfícies com a mesma estrutura da superfície (10 $\bar{1}$ 4).

Fonte: POVARENYYKH.²⁸

Uma confusão comum entre os autores em trabalhos relacionados à estrutura da calcita é sobre a estrutura ser romboédrica ou hexagonal, mas devido à semelhança entre esses dois sistemas, alguns autores consideram o sistema romboédrico uma subdivisão (classe) do sistema hexagonal.²⁹

A figura 1.4 nos mostra o arranjo de átomos na superfície de clivagem ($10\bar{1}4$) que está representada pela linha tracejada e que é alvo de diversos estudos. Isso deve-se ao fato de ser a superfície de menor energia dentre as que o cristal possui.

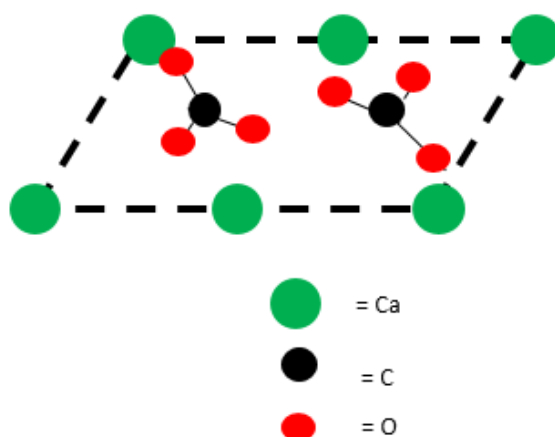


Figura 1.4 – Arranjo relativo dos átomos da calcita ($10\bar{1}4$) no plano de clivagem (linha tracejada)

Fonte: Adaptada de SKINNER *et al.*³⁰

Para cada grupo carbonato, uma ligação C-O fica alinhada com o plano e os demais oxigênios ficam equidistantes do plano, acima e abaixo respectivamente. Os átomos de cálcio por sua vez ficam todos no plano.³⁰ Tais informações são importantes para a caracterização que será feita, pois nos mostra como os átomos estão distribuídos pela superfície.

A superfície não relaxada da calcita (terminação ideal da estrutura do volume na superfície de clivagem) possui características que podem ser observadas analisando os dados de cristalografia. Analisando a figura 1.5 podemos obter informações importantes.

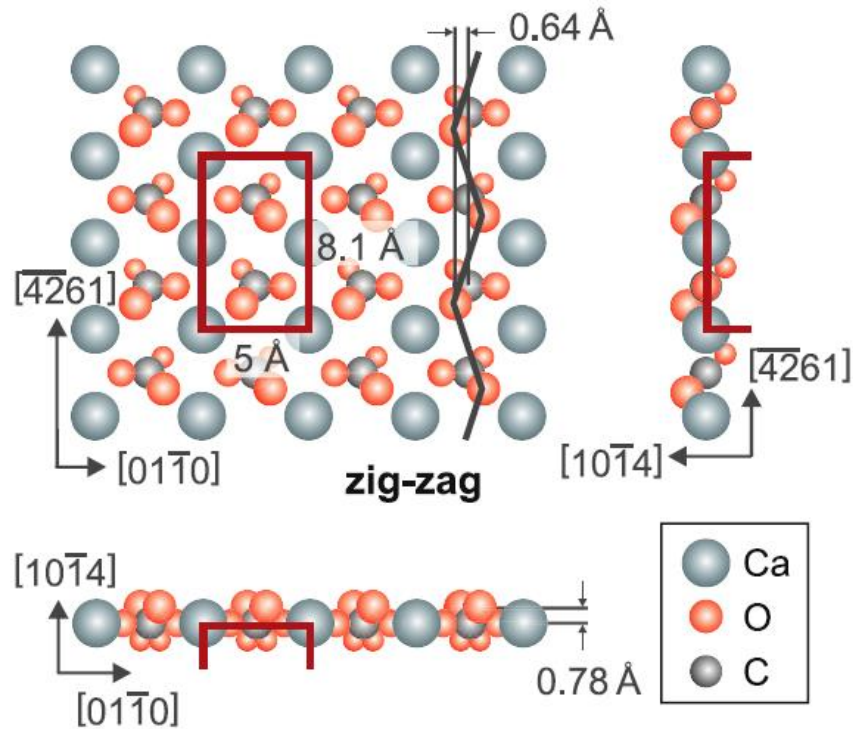


Figura 1.5 – Estrutura truncada da superfície $(10\bar{1}4)$ da calcita e projeções em direções indicadas.

Fonte: RAHE *et al.*³¹

As informações que podemos observar nessa representação são os dois carbonatos perfeitamente centrados entre dois íons de Cálcio. Ambos os grupos carbonatos possuem uma rotação de $44,63^\circ$ de seus planos em relação ao plano da superfície (resultado para o Bulk), com um dos três oxigênios projetando-se para fora do plano de forma inclinada, e uma ligação C-O ao longo do plano. Além disso, os dois grupos carbonatos na célula unitária estão dispostos de forma oposta, ou seja, invertidos ao longo da direção $[10\bar{1}4]$. Com isso fica aparente uma linha em zigue zague da posição do O mais externo, e a amplitude calculada dessa linha característica é de $0,64 \text{ \AA}$.³¹ Os carbonos por sua vez estão igualmente espaçados ao longo da direção $[\bar{4}261]$.

Estudos de microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscopy*, AFM) também corroboram a visualização dessas características estruturais do volume da calcita³¹ como pode ser visto na figura 1.6. Nela é possível observar um experimento em que se usa o modo sem contato do experimento de AFM, ou seja, NC-AFM (do inglês *non contact AFM*).

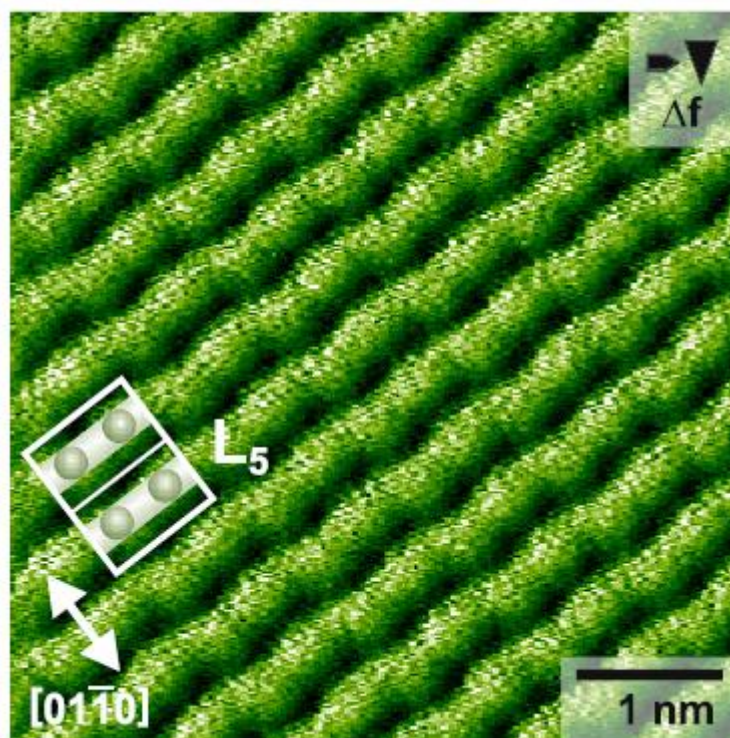


Figura 1.6 – Exemplos do contraste lateral L_5 do experimento de NC-AFM em destaque em que o movimento total em z é de 47 pm e a amplitude do zigue-zague possui 64 pm.

Fonte: RAHE *et al.*³¹

Esse experimento de NC-AFM traz uma resolução atômica que é capaz de confirmar os dados cristalográficos obtidos anteriormente e como a estrutura da calcita se dá de forma característica. Como é a face mais facilmente obtida por clivagem, e a mais abundante em cristais naturais, a $(10\bar{1}4)$ teve diversos estudos com o uso de AFM.³²⁻³⁵ A maioria dessas investigações foram feitas em ambiente líquido e tiveram foco na dissolução e crescimento de calcita dependendo da força iônica e do valor do pH.³⁶⁻⁴⁰ Além da técnica de AFM outras técnicas sensíveis à superfície foram aplicadas em calcita como difração de elétrons de baixa energia (do inglês *Low-energy electron diffraction*, ou LEED) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*).⁴¹

Uma informação interessante de se notar sobre a superfície da calcita são estudos sobre a exposição da superfície $(10\bar{1}4)$ a ambientes secos ou húmidos⁴² e também em contato com a água líquida,⁴³ pois tais resultados são contraditórios. O primeiro afirma que há uma rotação do plano do grupo carbonato, com relação à superfície não relaxada (terminação ideal), para fora do plano em direção à normal ($13,1^\circ \pm 0,1^\circ$), mas o segundo indica uma rotação em direção ao plano ($-11,3^\circ \pm 0,5^\circ$). Resultados de estudos computacionais⁴⁴⁻⁴⁵ e de

AFM⁴⁶ que estudam a influência de um ambiente aquoso, parcial ou completo, na superfície da calcita corroboram com os resultados citados anteriormente indicando uma relaxação da superfície, mas nesse caso não há informação quantitativa e nem de da direção de rotação dos grupos CO fora do plano.

1.4 Revisão de estudos prévios por espectroscopia SFG

Apesar de espectroscopia vibracional ser uma ferramenta ideal para identificar moléculas e explorar suas interações, técnicas tradicionais de espectroscopia como absorção de infravermelho (IR) e espectroscopia Raman não são capazes de diferenciar sinais interfaciais de sinais vindos do restante do volume do material. Entretanto, processos ópticos não-lineares de segunda ordem como a geração de soma de frequências (SFG) podem ocorrer apenas em materiais não-centrossimétricos e são, por conta disso, proibidos no volume de materiais centrossimétricos. Além disso, espectroscopia SFG permite o estudo de interfaces (que são necessariamente não-centrossimétricas) entre dois meios centrossimétricos sem a contribuição do volume dos materiais.⁴⁷ SFG envolve a mistura de um laser no comprimento de onda de luz visível e outro no comprimento de onda do infravermelho sintonizável (IR), permitindo assim a obtenção do espectro vibracional de moléculas em uma superfície ou interface.

Em espectroscopia SFG, dois feixes de laser de alta intensidade de frequências ω_1 e ω_2 são sobrepostos em uma interface e nós detectamos a intensidade do terceiro feixe gerado com a soma de frequência $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. A intensidade da soma de frequência é proporcional às intensidades dos dois feixes de entrada e de uma propriedade do material, a susceptibilidade óptica não-linear de segunda ordem, $\chi_{eff}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)$. Neste projeto, uma das frequências é fixada na região do visível (532 nm) e a segunda frequência é sintonizável no infravermelho médio: quando é ressonante com transições vibracionais de moléculas interfaciais há um aumento da intensidade gerada, levando a um espectro vibracional de superfície. Apenas vibrações que aparecem simultaneamente no espectro de IR e Raman serão ativas no espectro SFG. Maiores detalhes sobre a técnica serão apresentados no Capítulo 2.

Os estudos em interfaces de sólidos com líquidos possuem uma certa dificuldade quando se trata de técnicas capazes de realizarem análises a nível molecular. Entre tais técnicas existem a microscopia de varredura por tunelamento⁴⁸ (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*, STM) e AFM como mostrado na seção anterior. Tais técnicas podem ser aplicadas em filmes finos de líquidos sobre substratos sólidos, mas o problema é que sofrem

com o movimento molecular do líquido. Espectroscopia de raio-X⁴⁹ e refletometria de nêutrons⁵⁰ podem ser mais efetivas e informativas, mas não são altamente específicas para superfícies. O método de espectroscopia IR por reflexão total atenuada⁵¹ (ATR) também já foi utilizado, mas não é específico para superfícies, pois é capaz de penetrar cerca de 100 nm do volume do líquido. A técnica de SFG tem se tornado nos últimos anos a mais recomendada para o estudo em interfaces líquidas.⁵²⁻⁵⁵

Existem estudos em diferentes tipos de interfaces entre líquidos e sólidos em que é possível utilizar a espectroscopia SFG, inclusive para obter a estrutura em 2D de cristais com resolução atômica.⁵⁶ Na figura 1.7 é possível verificar os resultados de um experimento em que foi investigada uma monocamada de 17-m-diester na superfície de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). Com a espectroscopia SFG foi possível observar a orientação fora do plano do grupo C=O da molécula de 17-m-diester, e combinando essa informação com as imagens de STM obteve-se a estrutura 2D completa da monocamada cristalina na superfície do HOPG.

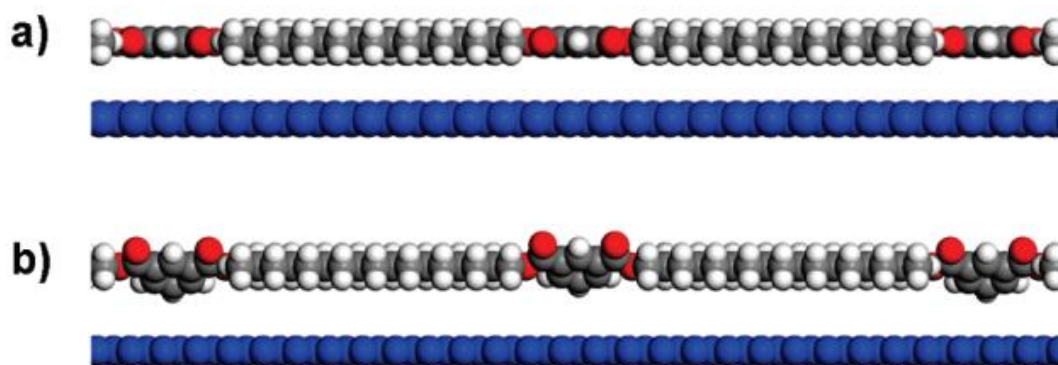


Figura 1.7 – (a) Estrutura 2D calculada e (b) Estrutura 2D esperada do cristal de 17-m-diester obtida por medidas de SFG e imagens de STM.

Fonte: MCCLELLAND. *et al.*⁵⁶

Em estudos de interfaces sólido/líquido por espectroscopia SFG na literatura, é possível que o líquido em contato com a superfície seja água, mas também pode ser uma solução orgânica.⁵⁷ Há estudos em que o líquido interagente é petróleo ou um óleo modelo,⁵⁸⁻⁶¹ mas os estudos que encontramos são realizados em sua maioria em contato com a Sílica, que é um dos minerais presentes nos reservatórios usuais de petróleo. A descoberta do pré-sal, por sua vez, é recente e com isso os estudos em rochas carbonáticas como a Calcita são inéditos, mas o interesse vem aumentando nos últimos anos já que as técnicas usuais de para

recuperação de petróleo não utilizam todo o potencial que os poços oferecem. Entretanto, não há qualquer estudo da superfície de clivagem da Calcita por meio da espectroscopia SFG, tanto da superfície livre quanto em contato com líquidos, de modo que este presente trabalho é inédito na literatura e deve contribuir para o entendimento da estrutura superficial da Calcita, e eventualmente também para estudos futuros da sua interação com fluidos.

1.5 Objetivos

Este trabalho está inserido em projeto maior cujo objetivo principal é obter uma solução salina capaz de aumentar a extração de petróleo em poços do pré-sal, nos quais há uma presença elevada de rochas carbonáticas como a calcita. Com a informação de como as moléculas da superfície da calcita estão organizadas será possível prosseguir e investigar o mecanismo de interação com outras moléculas como petróleo (ou óleo modelo) e soluções salinas para EOR.

Apesar da vasta literatura que podemos encontrar sobre a estrutura e a superfície da calcita, não temos evidências diretas sobre as interações no sistema trifásico (rocha-óleo-salmoura). A principal motivação desse trabalho é oferecer uma caracterização da superfície utilizando espectroscopia SFG para fornecer tal informação para os estudos de interação da superfície da calcita com o petróleo.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é utilizar a espectroscopia SFG para fazer uma caracterização minuciosa da superfície de clivagem da calcita, pois com o entendimento dos espectros obtidos e com as informações de como as moléculas estão organizadas, será possível observar e interpretar as mudanças nos espectros SFG em experimentos de interação de calcita e petróleo (e soluções salinas, posteriormente).

A protocolo adotado para os nossos experimentos foi o que segue:

- a) Desenvolver procedimento de preparação de uma superfície limpa de calcita;
- b) Caracterizar as superfícies de clivagem da calcita por técnicas de superfície (molhabilidade, AFM e microscopia eletrônica de varredura);
- c) Obter espectros SFG da superfície de clivagem da calcita;
- d) Modelagem dos espectros obtidos para caracterização da estrutura superficial.

2 Fundamentos Teóricos

Nessa seção serão introduzidos os conceitos de interação da luz com a matéria que geram fenômenos ópticos e fundamentos de óptica não linear (ONL) para compreensão e análise dos resultados. A princípio serão expostos os conceitos do regime de ONL e com isso como serão geradas novas frequências a partir da polarização não linear. O processo de geração de soma de frequências (SFG) será apresentado para que possamos introduzir os princípios básicos da técnica de espectroscopia de SFG.

2.1 Óptica Não Linear

Para que possamos compreender como são gerados os fenômenos no regime da óptica não linear precisamos compreender como se dá a polarização em um material. Quando um campo elétrico $\vec{E}_i(\omega_i)$ interage com as moléculas da superfície ou do volume há uma resposta do meio que induz ou orienta os momentos de dipolo dos átomos ou moléculas, resultando na polarização do meio $\vec{P}(\omega)$, e a grandeza que relaciona essas duas propriedades é a susceptibilidade elétrica χ . Quando o campo elétrico possui uma baixa intensidade comparada ao campo interatômico ($|\vec{E}_{at}| \approx 5,14 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$) há uma resposta linear do meio (Eq. 1).

$$\vec{P}(\omega_i) = \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E}_i(\omega_i) \quad (1)$$

Com isso temos ε_0 que é a permissividade elétrica no vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem do material, que é o termo característico para fenômenos lineares (refração, reflexão e absorção). Essa resposta linear está ilustrada na figura 2.1.

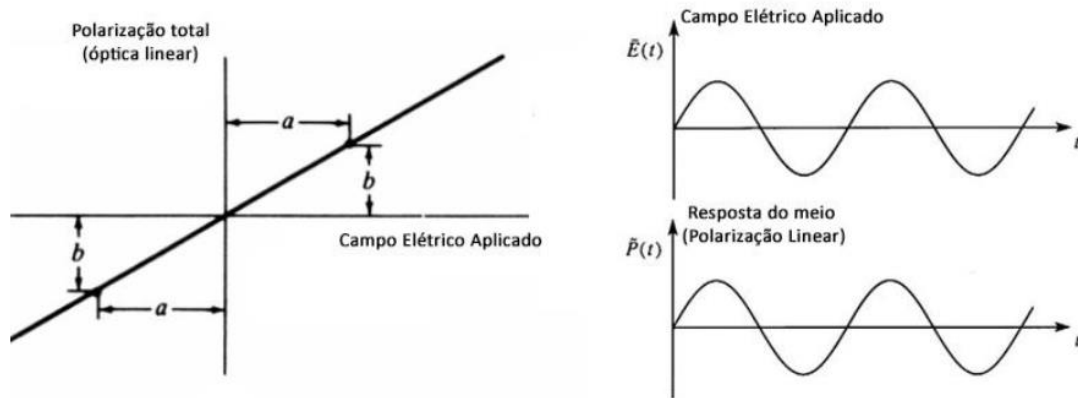


Figura 2.1 – Resposta linear do meio

Fonte: Adaptada de BOYD.⁶²

Neste regime, a polarização do meio $\vec{P}(\omega)$ oscila com a mesma frequência do campo incidente, o que significa que não há alteração da frequência (cor) da radiação incidente. Desse modo não há alteração da frequência, apenas da amplitude e da velocidade de propagação da onda.

Conforme a intensidade do campo elétrico aumenta (tipicamente com o uso de lasers pulsados) o material passa a não responder de maneira linear (Figura 2.2).

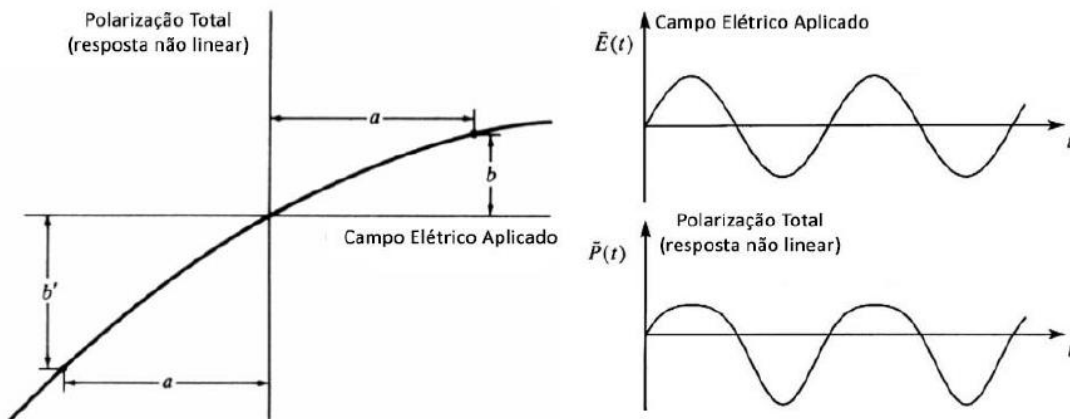


Figura 2.2 – Resposta não linear do meio

Fonte: Adaptada de BOYD.⁶²

Como a polarização do material não acompanha linearmente as oscilações do campo incidente é preciso representar essa grandeza matematicamente por uma série de potências em função do campo elétrico aplicado (aproximação de dipolo elétrico).⁶²⁻⁶³

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E}_i + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_i \vec{E}_j + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}_i \vec{E}_j \vec{E}_k + \dots] = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (2)$$

Deste modo fica observável que as polarizações de ordens superiores não precisam ter necessariamente a mesma frequência que os campos elétricos incidentes. Além disso, as susceptibilidades elétricas com índices diferentes $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$,... são denominadas susceptibilidades elétricas não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Para termos uma noção de escala, em meios transparentes (não ressonantes) os valores típicos para $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são de $1,94 \cdot 10^{-12}$ m/V e $3,78 \cdot 10^{-24}$ m²/V², respectivamente. Esses valores são pequenos em relação a $\chi^{(1)}$, que é da ordem da unidade, e analisando a equação fica evidente que o campo elétrico incidente deve ser extremamente intenso. A observação de fenômenos dessa ordem só foi possível com o desenvolvimento de lasers pulsados, e com isso as pesquisas em óptica linear tornaram-se possíveis. Para os experimentos que serão realizados nesse trabalho a polarização de segunda ordem $\vec{P}^{(2)}$ é de nosso interesse.

2.2 Processos Ópticos Não Lineares de Segunda Ordem

Nos processos ópticos não lineares, a resposta do meio pode gerar uma nova polarização com uma frequência diferente que não estava presente nos campos incidentes. Dessa forma essa nova polarização atua como uma fonte de um novo campo elétrico, que por sua vez são representados por exponenciais complexas $\vec{E}_1 = [E_1(\vec{r})e^{-i\omega_1 t} + E_1^*(\vec{r})e^{-i\omega_1 t}] \cdot \hat{e}$ e $\vec{E}_2 = [E_2(\vec{r})e^{-i\omega_2 t} + E_2^*(\vec{r})e^{-i\omega_2 t}] \cdot \hat{e}$ em que $E_1(\vec{r})$ e $E_2(\vec{r})$ são as amplitudes complexas do campo 1 e 2, o asterisco (*) por sua vez corresponde ao complexo conjugado (c.c.). Podemos escrever a magnitude do campo elétrico da seguinte forma:

$$\vec{E}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c \quad (3)$$

O meio por sua vez gera a seguinte resposta quando consideramos o termo que nos interessa da Equação 2 que é o de segunda ordem:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^{(2)}(t) \quad (4)$$

Dessa forma a polarização resultante de segunda ordem é dada por:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \left[\begin{aligned} & E_1^2 \cdot e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 \cdot e^{-2i\omega_2 t} + \\ & 2E_1 E_2 \cdot e^{-2i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* \cdot e^{-2i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \end{aligned} \right] \\ + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \end{aligned} \quad (5)$$

Com a Equação 5 fica possível observar que a incidência de dois campos elétricos pode dar origem a 5 valores novos e possíveis para a frequência ($0, 2\omega_1, 2\omega_2, \omega_1 + \omega_2, \omega_1 - \omega_2$), ou seja, são gerados campos com frequência nula (campo DC), campos que oscilam com o dobro da frequência, campos correspondentes à soma das frequências (SFG) e a subtração das frequências (DFG do inglês *Difference-Frequency Generation*). Em geral, apenas uma dessas situações pode ser observada por vez em um experimento, pois a onda gerada precisa se propagar junto com as ondas incidentes, o que é conhecido como condição de casamento de fase.

Os campos elétricos que incidem na amostra e a polarização gerada possuem um caráter vetorial, mas a equação 5 não o representa. A susceptibilidade elétrica de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é o que relaciona os dois campos elétricos com a polarização de segunda ordem no material, e portanto $\chi^{(2)}$ tem que ser descrito matematicamente por um tensor de posto 3 (com 3 índices $\vec{\chi}_{i,j,k}^{(2)}$, tendo assim 27 elementos em um espaço tridimensional).⁶²⁻⁶³

$$P_i^{(2)} = \sum_{j,k} (\varepsilon_0 \chi_{i,j,k}^{(2)} E_j E_k) \quad (6)$$

No caso em que os elementos da equação 6 são calculados é possível obter o seguinte resultado:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} \end{pmatrix} : \begin{pmatrix} E_{1x}E_{2x} \\ E_{1x}E_{2y} \\ E_{1x}E_{2z} \\ E_{1y}E_{2x} \\ E_{1y}E_{2y} \\ E_{1y}E_{2z} \\ E_{1z}E_{2x} \\ E_{1z}E_{2y} \\ E_{1z}E_{2z} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Técnicas de espectroscopia SFG e SHG só foram possíveis após o desenvolvimento de lasers em 1960, por conta da inerente necessidade de fontes de alta energia para a ocorrência de tais processos. Os fenômenos de SHG e SFG só foram observados em certos experimentos logo após a criação dos primeiros lasers. O SHG foi observado em 1961 em que foi utilizado um cristal de quartzo⁶⁴ e SFG por sua vez só foi demonstrado em 1962.⁶⁵ Décadas depois esses fenômenos foram aplicados no estudo de interfaces e com isso foi possível a criação da espectroscopia SHG em 1974⁶⁶ e posteriormente a espectroscopia SFG em 1987⁶⁷. Com o decorrer dos anos novos sistemas foram criados⁶⁸⁻⁷⁰ para a aplicação dessas técnicas e várias possibilidades para novos experimentos foram criadas, por exemplo o estudo de monocamadas de DNA.⁷¹

A susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ é o que guia todos esses processos ópticos não lineares de segunda ordem (e o que nos interessa para esse trabalho é a geração de soma de frequências SFG). O processo de geração de soma de frequências num meio não linear está representado a seguir:

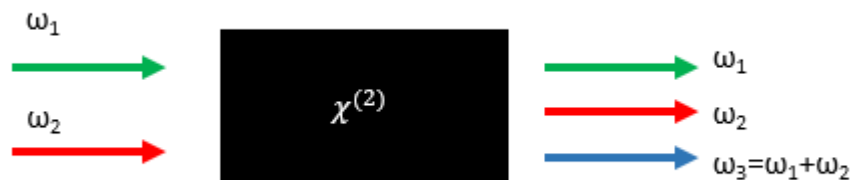


Figura 2.3 – Representação do processo de geração de soma de frequências.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, para que seja observado tal efeito é preciso conhecer o material e suas propriedades, pois quando analisamos o tensor $\chi_{i,j,k}^{(2)}$, sabemos que ele possui a seguinte propriedade:

$$\chi_{-i,-j,-k}^{(2)} = -\chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (8)$$

O que nos mostra quando os sentidos dos eixos no qual a amostra está inserida são invertidos, então há uma mudança de sinal dos elementos desse tensor. Entretanto, existem materiais na natureza que possuem simetria de inversão e essa mudança de sinal não ocorre. Tais materiais centrossimétricos são descritos da seguinte forma:

$$\chi_{-i,-j,-k}^{(2)} = +\chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (9)$$

Desse modo, fica evidente que para materiais centrossimétricos os fenômenos ópticos de segunda ordem (que é o nosso interesse) são proibidos (o mesmo para todas as ordens pares). Assim fica demonstrado que para interfaces, onde há a quebra da simetria de inversão, esses processos ópticos podem ocorrer e serem aplicados ao estudo de superfícies e interfaces entre meios centrossimétricos. Portanto, a técnica de espectroscopia SFG é uma técnica seletiva e intrinsecamente sensível a interfaces.

2.3 Espectroscopia SFG

A espectroscopia SFG é uma técnica óptica não linear em que se utiliza dois feixes pulsados originários de um laser e estes dois feixes possuem frequências distintas. A incidência desses dois feixes na amostra gera um terceiro feixe que é a soma das frequências dos feixes incidentes, como discutido na seção anterior essa técnica é altamente recomendada para o estudo de interfaces por conta das condições de simetria. Um dos feixes utilizados é sintonizável na região do infravermelho médio (IR), e o segundo por sua vez é uma frequência fixa na região do visível. Nas situações ressonantes é possível detectar o sinal SFG.⁷²

A intensidade do feixe gerado ω_{SFG} tem uma razão de proporcionalidade com as intensidades dos feixes incidentes e com o módulo ao quadrado da susceptibilidade de segunda ordem efetiva do meio:

$$\omega_{SFG} = \omega_{Vis} + \omega_{IR} \quad (10)$$

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{eff}^{(2)} \right|^2 I_{Vis} I_{IR} \quad (11)$$

O processo SFG em si apenas ocorre se as condições de casamento de fase ao longo da superfície forem atingidas, e essas condições dependem dos ângulos dos feixes incidentes (θ_{IR} e θ_{Vis}) com relação à normal da superfície:

$$k_{SFG} \sin \theta_{SFG} = k_{IR} \sin \theta_{IR} + k_{Vis} \sin \theta_{Vis} \quad (12)$$

Onde k_i é o vetor de onda do feixe de frequência ω_i . Assim, o sinal SFG é gerado como um feixe emitido na direção dada pela Equação (12).

Na figura 2.4 podemos observar um esquema que ilustra um experimento típico de espectroscopia SFG no referencial do laboratório:

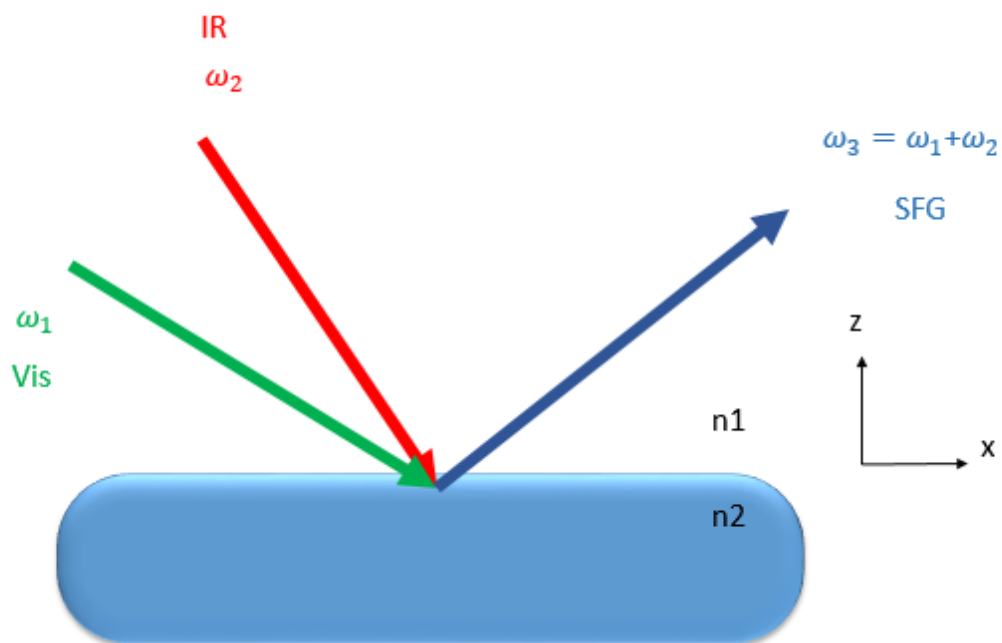


Figura 2.4 -Esquema de um experimento de espectroscopia SFG na interface entre dois meios centrossimétricos de índices de refração n_1 e n_2 . Os eixos z e x estão, respectivamente, ao longo da normal à superfície, e ao longo da superfície, no plano de incidência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas descrições que foram feitas até agora, os resultados são para situações em que não há uma contribuição ressonante, ou seja, quando as frequências dos campos incidentes (ω_1 e ω_2) são bem diferentes das frequências ressonantes do material (ω_q):

$$\chi^{(2)} \approx \chi_{NR}^{(2)} \quad (13)$$

Onde $\chi_{NR}^{(2)}$ é a descrição de cada elemento do tensor $\tilde{\chi}_{i,j,k}^{(2)}$ na situação Não Ressonante.

Para obter as condições ressonantes é preciso que a frequência de um dos feixes incidentes varie (vamos tomar como exemplo \vec{E}_2), fazendo com que ω_2 fique próximo de ω_q (que no caso da espectroscopia SFG são ressonâncias vibracionais) e assim a probabilidade de um fenômeno óptico não linear (como o SFG) torna-se maior. Com isso podemos separar das contribuições não ressonantes o termo que se amplifica na ressonância, e a equação 13 muda de forma:

$$\chi^{(2)} = \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \quad (14)$$

Em que $\chi_R^{(2)}$ é a componente ressonante da susceptibilidade elétrica de 2ª ordem que pode ser descrita da seguinte forma:

$$\chi_R^{(2)} = \sum_q \frac{A_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (15)$$

Nos quais A_q é a amplitude de $\chi_R^{(2)}$ na ressonância q , ω_q é a frequência de vibração do modo q e Γ_q é a largura do pico, e com isso é possível reescrever a equação 14 como

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_2 - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (16)$$

$\chi^{(2)}$ por sua vez é o que nos dá o espectro SFG. A equação 16 também é interessante, pois mostra um aspecto característico da espectroscopia SFG: das expressões microscópicas

para $\chi^{(2)}$, pode-se mostrar que o termo A_q é o produto dos momentos de transição Raman e IR $\left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q}\right)$ e $\left(\frac{\partial\mu_c}{\partial Q}\right)$, onde abc são as coordenadas moleculares (equação 18). Isso nos indica que para um modo vibracional ser ativo em espectroscopia SFG, então é necessário que este seja ativo tanto em espectroscopia Raman quanto em absorção IR.⁷²

$$\alpha_{abc}^{(2)} = \frac{1}{2\hbar} \left(\frac{\partial\alpha_{ab}}{\partial Q}\right) \left(\frac{\partial\mu_c}{\partial Q}\right) \quad (17)$$

Outra informação implícita na equação 16 é o caráter Lorentziano dos espectros SFG próximos às ressonâncias vibracionais, que é observado se o alargamento inhomogêneo dos picos não for dominante. O $\chi_{NR}^{(2)}$ em geral também é uma grandeza complexa.

Quando o laser infravermelho sintonizável atinge uma frequência que coincide com uma transição vibracional há um favorecimento ao fenômeno SFG (figura 2.5), isso se deve ao fato de $\chi^{(2)}$ sofrer um aumento ressonante.

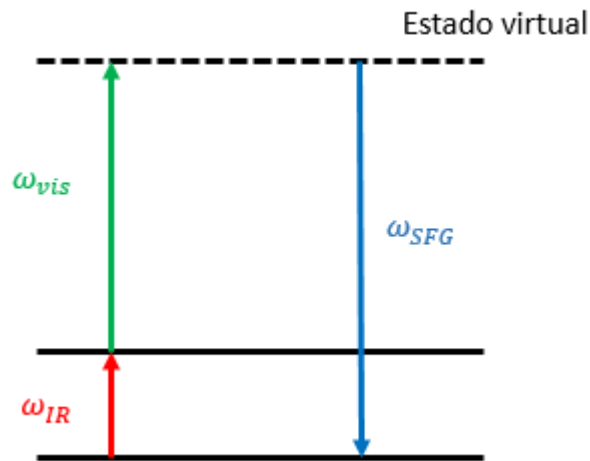


Figura 2.5 – Diagrama de energia que descreve o processo SFG ressonante.

Fonte: Elaborada pelo autor

2.4 Espectroscopia SFG e orientações moleculares

O sistema de coordenadas do laboratório no qual está inserido o experimento de espectroscopia SFG está representado na figura 2.6-a e o que as figuras 2.6-b e c mostram são

as polarizações dos campos elétricos incidentes que podem ser paralelas (P) ou perpendiculares (S) ao plano de incidência.

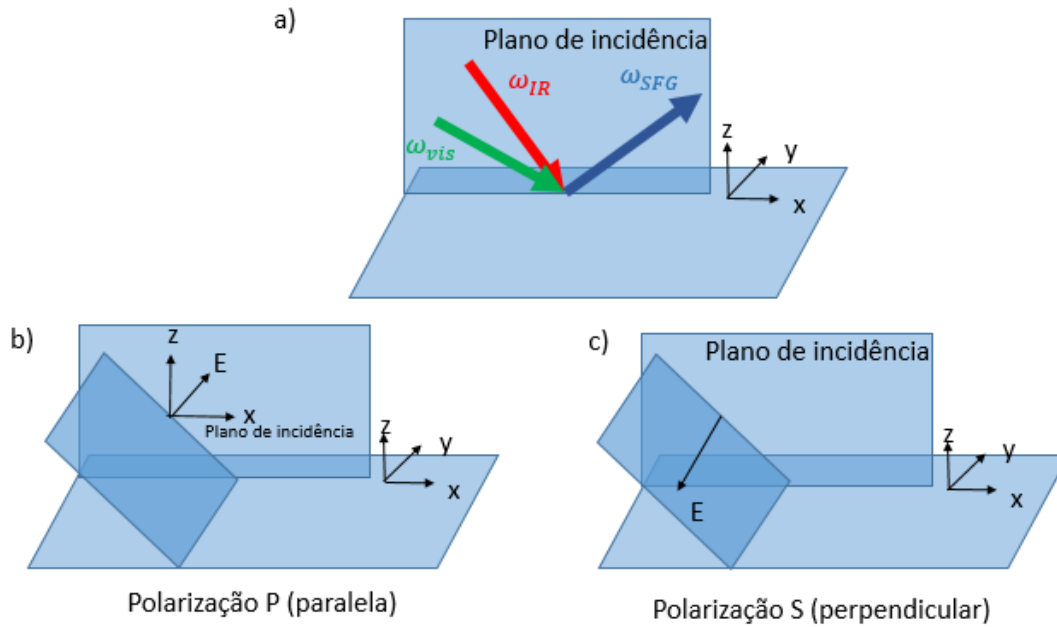


Figura 2.6 – a) Representação dos feixes incidentes e refletidos em relação ao plano de incidência xz. Campo elétrico da onda incidente decomposto nas polarizações b) P e c) S.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme sugerido pelas Equações (6) e (7), utilizando diferentes combinações de polarizações para os feixes incidentes e detectados mediremos combinações diferentes dos diversos elementos do tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ da superfície. Para uma superfície isotrópica, com simetria C_{∞} , pode-se mostrar que as possíveis combinações de polarização que podem ser obtidas e os respectivos elementos do tensor $\chi_{zxx}^{(2)}$ que contribuem para a susceptibilidade não linear efetiva, $\chi_{eff}^{(2)}$, da superfície são aqueles mostrados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Conjuntos de possíveis polarizações que podem contribuir para o espectro SFG em uma superfície com simetria C_{∞}

Possíveis combinações de polarização	Elementos do tensor $\chi_{i,j,k}^{(2)}$
PSS	$\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$
SPS	$\chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}$
SSP	$\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$
PPP	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$

Fonte: Adaptada de LAMBERT.⁷²

Entretanto, no caso em que no experimento as frequências SFG e Vis estão longe de frequências de ressonância eletrônica é possível reduzir o número de combinações de quatro para três, pois SSP trará a mesma informação que PSS.⁷³ Desse modo os três possíveis conjuntos de polarização estão representados na figura 2.7 a seguir:

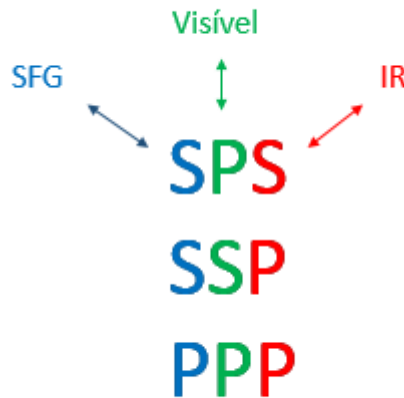


Figura 2.7 – Polarizações experimentais possíveis e ordem de significado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura 2.7 também traz a informação importante de qual a ordem das polarizações apresentadas na notação das combinações de polarizações: a primeira é referente a detecção do sinal SFG, a segunda é a polarização do espectro Visível e por último o Infravermelho (IR).

Cada uma dessas combinações de polarizações nos traz informações diferentes e auxilia no entendimento de diferentes características da amostra, pois diferentes componentes do tensor $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ podem ser acessadas. No caso do conjunto SSP a informação que é fornecida no espectro SFG é sobre os elementos yyz como consta na tabela 2.1. Isso indica que apenas a componente z do feixe IR contribui para a geração do sinal, então para os experimentos nessa combinação a sensibilidade é maior quando as moléculas na interface possuem momentos de dipolo IR orientados ao longo do eixo z .

A combinação SPS por sua vez acessa os elementos zyz do tensor e analogamente ao que foi explicado para SSP, nesse caso o sinal detectado é proporcional ao momento de dipolo IR ao longo eixo y . Só que existe uma peculiaridade nessa explicação: como a superfície em

que está sendo feita a medida é isotrópica, não é possível obter o sinal SFG se o dipolo infravermelho estiver ao longo do plano xy , por isso o que é detectado com maior eficiência são as vibrações com dipolos bastante inclinados em relação à normal, mas não exatamente ao longo do eixo y . O conjunto de polarizações PPP por sua vez é um pouco mais complicado, pois possui contribuições de SSP e SPS, além do elemento zzz do tensor que também tem relação com vibrações ao longo do eixo z .

O que é capaz de gerar os picos é a variação da frequência do feixe IR, pois assim com a variação da componente ressonante há a possibilidade de atingir a excitação de grupos moleculares de interesse na interface. A componente $\chi_R^{(2)}$ pode ser descrita como a média sobre as distribuições de orientações moleculares de uma transformação de coordenadas do tensor de hiperpolarizabilidade de segunda ordem $\alpha_{abc}^{(2)}$ do referencial molecular (a,b,c) para o referencial do laboratório (X,Y,Z) como mostra a equação (18). Os elementos desse tensor podem ser calculados a partir das espectroscopias lineares IR e Raman,⁷⁴⁻⁷⁵ conforme descrito na equação (17), ou então de modelos baseados na simetria molecular.⁷⁶ Como já citado anteriormente, umas das vantagens de se usar a espectroscopia SFG é que ela pode trazer informações sobre a orientação polar e o grau de ordenamento de grupos moleculares em interfaces.

$$\begin{aligned} & \chi_{R,ijk}^{(2)} \\ &= \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{abc} \langle (\hat{i} \cdot \hat{a})(\hat{j} \cdot \hat{b})(\hat{k} \cdot \hat{c}) \rangle \alpha_{abc}^{(2)} \end{aligned} \quad (18)$$

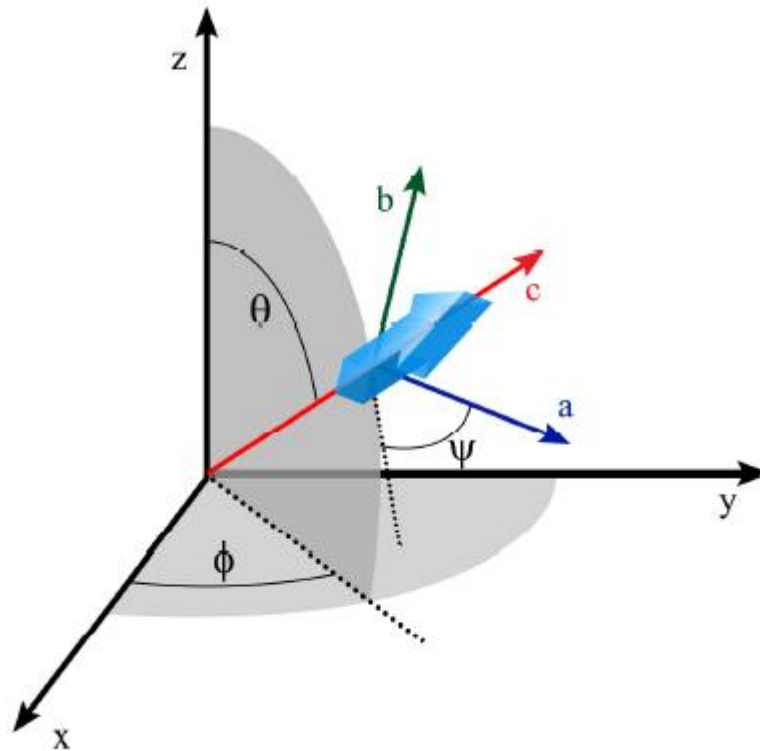


Figura 2.8 – Referenciais para a transformação de coordenadas moleculares para coordenadas do laboratório. Os ângulos presentes na ilustração descrevem a orientação molecular.
Fonte: MOTTI.⁷⁷

Em geral, o sistema de coordenadas do laboratório XYZ, definido pelo plano de incidência XZ e o plano da amostra XY, não coincide com o sistema de coordenadas moleculares *abc*, conforme ilustrado na Figura 2.8. É necessária então uma relação entre o sistema de coordenadas moleculares (o sistema de coordenadas ao longo das direções de simetria das moléculas) e o sistema de coordenadas do laboratório. Esta análise será realizada no Capítulo 4 para o caso específico dos grupos carbonato da superfície da calcita.

2.5 Espectros Raman e IR da Calcita

Como comentado nas seções anteriores, uma vibração só é ativa para espectroscopia SFG se ela for ativa nos espectros Raman e IR simultaneamente. A calcita, por ser um mineral amplamente utilizado para os mais diferentes fins, já possui os espectros Raman e IR bem estudados. Infelizmente não existem estudos anteriores sobre o espectro SFG deste material, o que torna os resultados deste projeto inéditos. Entretanto, sabendo dessa regra de seleção, é

possível ao menos tentar prever as regiões espectrais mais prováveis para observar picos nos espectros SFG.

Na figura 2.9 podemos observar o espectro IR para a calcita⁷⁸:

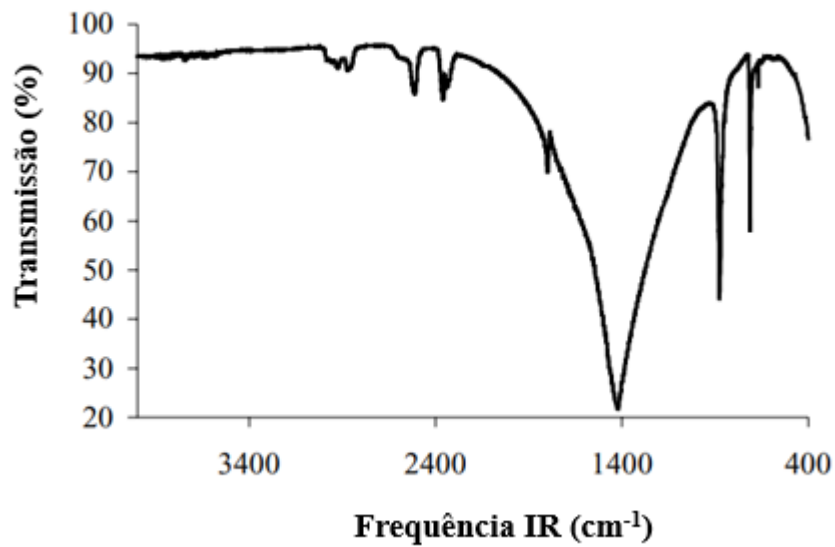


Figura 2.9 – Espectro IR para a Calcita.

Fonte: Adaptada de TATZBER..⁷⁸

Os picos mais expressivos para nosso estudo, que são descritos e reproduzidos em diversos trabalhos,⁷⁹⁻⁸¹ são: 718 cm^{-1} , 877 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} .

Na figura 2.10, por sua vez, temos o espectro Raman da Calcita⁸⁰:

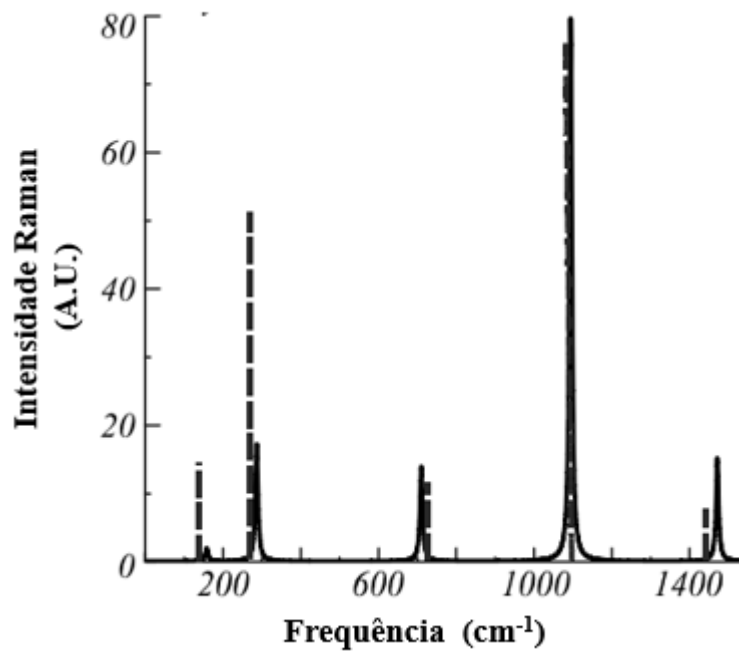


Figura 2.10 – Espectro Raman para a Calcita.

Fonte: Adaptada de KALININ. *et al.*⁸⁰

Neste caso os picos descritos para a calcita são: 153 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 711 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} e 1437 cm^{-1} . Os picos descritos também puderam ser reproduzidos em diversos trabalhos.⁸²⁻⁸⁴

Tabela 2.2 - Número de onda ($\bar{\nu}$) das bandas de Raman e infravermelho para o calcário

Raman		Infravermelho			
$\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (artigo)	$\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (ref. artigo)	$\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (artigo)	$\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ (ref. artigo)	CO ₃ livre $\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuição
89	86	-	-	-	R(CO ₃)
162	155	-	-	-	T(Ca, CO ₃)
288	281	-	-	-	T(Ca, CO ₃)
716	711	712	712	680	ν_4 -Deformação simétrica do CO ₃
-	-	874	879	879	ν_2 - Deformação assimétrico do CO ₃

(continua)

(conclusão)

1092	1085	-	1063	1063	ν_1 -Estiramento simétrico do CO_3
1437	1435	1425	1415	1415	ν_3 -Estiramento assimétrico do CO_3
1754	1748	1798	-	-	$\nu_1 + \nu_4$
-	-	2514	-	-	$2\nu_2 + \nu_4$
-	-	-	-	-	$2\nu_3$
R, modo de rotação em rede; T, modo de translação em rede					

Fonte: Adaptada de GUNASEKARAN.⁸⁵**Tabela 2.3** - Frequências de vibração normal (cm^{-1}) do íon carbonato na forma amorfa e em três formas cristalinas do carbonato de cálcio

Modos normais	Forma amorfa ^b	Vaterita		Aragonita		Calcita	
		a	b	a	b	a	b
ν_1	1067	1089	1088	1083	1085	-	-
ν_2	864	877	878	854	854	877	876
		873	873				
ν_{3a}	1490	1487	1498	1488	1490	1420	1423
ν_{3b}	1425	1445	1443	1440	1442		
ν_{4a}	725	746	750	713	714	713	713
ν_{4b}	690	738	743	700	700		
^a KBr em pellets sem resfriamento. ^b KBr em pellets resfriados por nitrogênio líquido							

Fonte: Adaptada de ANDERSEN.⁸⁶

Os modos vibracionais do íon carbonato isolado podem ser observados na figura 2.11. As tabelas 2.2 e 2.3 mostram destacado em amarelo as possíveis frequências que satisfazem o fato de que para o modo vibracional apareça em SFG ele deverá ser ativo em infravermelho e Raman, assim se houver um ambiente simétrico como no volume da calcita, apenas os modos ν_3 e ν_4 serão ativos. Entretanto, se houver um ambiente assimétrico como na superfície da calcita, os modos ν_1 e ν_2 também poderão ser ativos no IR e Raman, respectivamente, e portanto no espectro SFG.:

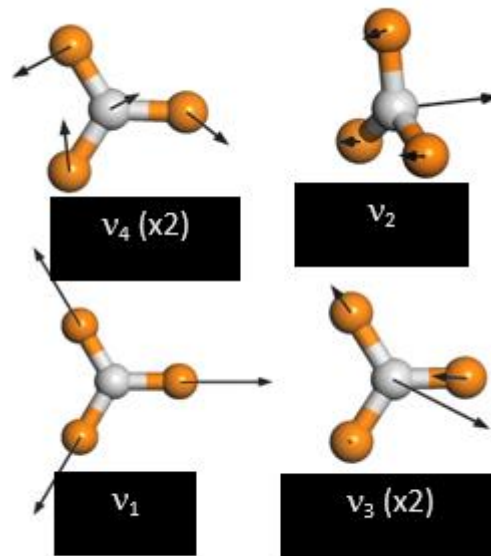


Figura 2.11 – Representação gráfica dos possíveis modos de vibração para o íon carbonato.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como será descrito no Capítulo 3, nosso aparato experimental está limitado a frequências do IR na faixa entre 1000 e 4000 cm^{-1} , e, portanto, apenas a faixa de frequências em torno de 1450 cm^{-1} seria possível investigar. Entretanto, na superfície é possível que a simetria C_{3v} do grupo carbonado seja quebrada devido às interações assimétricas na interface cristal-ar, fazendo com que o seu estiramento simétrico em torno de 1090 cm^{-1} se torne ativo também no espectro IR, e conseqüentemente seja observado no espectro SFG.

3 Materiais e métodos

3.1 Preparação das amostras (polimento, limpeza e modificação com óleo)

A calcita (monocristal natural) adquirida para o presente trabalho foi fornecida por um colecionador de rochas em Campinas onde o projeto tem parceria com o CEPETRO-UNICAMP. O cristal é transparente e de boa qualidade óptica, apresentando apenas algumas fraturas internas, conforme mostrado na Figura 3.1. A metodologia de preparo da superfície da amostra será descrita a seguir, e sofreu algumas modificações ao longo do trabalho até que fosse atingido um método eficaz que trouxesse reprodutibilidade aos resultados.

3.1.1 Polimento

O processo de polimento foi inicialmente aplicado na amostra de calcita para remover degraus macroscópicos resultantes do processo de clivagem, melhorando assim a sua refletividade, pois a princípio acreditávamos que isso poderia aumentar a reprodutibilidade dos espectros gerados. O polimento testado foi com Alumina 0,3 μm da marca Sigma Aldrich™ em uma solução de carbonato de sódio o polimento foi feito em uma matriz de cera de abelha.⁸⁷

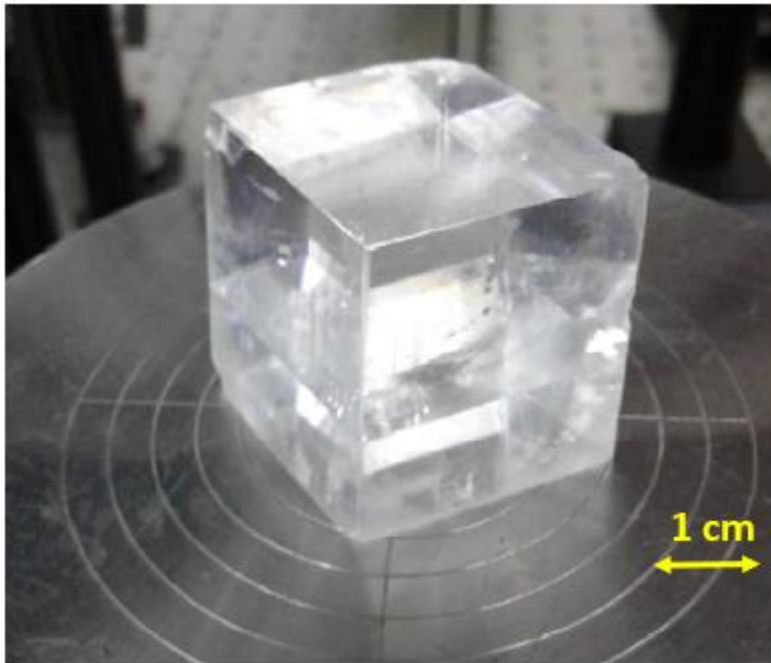


Figura 3.1 – Cristal de calcita polido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Infelizmente com esse tipo de polimento o sinal obtido era muito fraco e até mesmo perdido nas faces de clivagem. Foi testada uma outra metodologia de polimento substituindo a solução aquosa de carbonato de sódio por Decano anidro da marca Sigma Aldrich™. Sendo assim, os processos de polimento foram deixados de lado, pois havia modificação na superfície da calcita (ver Capítulo 4) e com isso os espectros SFG não eram reproduzíveis.

3.1.2 Limpeza

Para os experimentos de caracterização da superfície da calcita a limpeza poderia ser um problema devido à contaminação com moléculas na superfície. Para a detecção do espectro, tanto na ausência quanto na presença de óleo, a amostra não poderia estar contaminada com material orgânico algum, pois a espectroscopia SFG é sensível a monocamadas e isso influenciaria no resultado final.

Com isso a metodologia adotada foi realizar uma lavagem com um solvente orgânico, Isopropanol da marca Synth® e após a secagem com jato de nitrogênio a amostra foi colocada no equipamento Plasma Etch modelo PE-50 de plasma de oxigênio em potência máxima por cerca de 10 minutos.

Entretanto, pelos mesmos motivos apresentados para o polimento, esse processo de limpeza não foi aplicado nas amostras medidas. Conforme descrito no Capítulo 4, a melhor metodologia de preparação da superfície foi simplesmente a clivagem do cristal utilizando um impacto com lâmina de estilete, imediatamente antes dos experimentos para evitar contaminações.

3.1.3 Modificação com óleo e procedimento de limpeza

Para os estudos de modificação com óleo e subsequente limpeza por enxágue com soluções salinas, a superfície da calcita foi coberta com uma gota de óleo (foi utilizado ácido octanóico como óleo modelo) e o excesso foi removido esfregando com papel de lente e um cotonete. Depois a amostra foi aquecida (50°C) para a evaporação de excessos que poderiam atrapalhar na reflexão da amostra. A metodologia de remoção do óleo consistia de enxágue utilizando CuCl_2 (0.2 g/L ou 2 g/L) em água do mar sintética (SW, do inglês *sea water*) por 35 s e 5 minutos. O principal propósito foi identificar possíveis mudanças no espectro SFG da superfície da calcita devido à interação com o óleo ou com os íons da água do mar, ou ao uso

de Cobre (II). As concentrações dos componentes da água do mar (SW) sintética que foi utilizada estão descritos na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Composição da água do mar sintetizada em laboratório

Solução de água do mar (SW)							
Componente	NaCl	KCl	MgCl ₂ 6 H ₂ O	CaCl ₂ 2 H ₂ O	SrCl ₂ 6 H ₂ O	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
Molaridade (Mol/L)	0,4012	0,0097	0,0519	0,0100	0,0001	0,0276	0,0023

Fonte: Adaptada de FRANKLIN.⁸⁸

3.2 AFM e microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Essas técnicas em conjunto foram utilizadas para verificar se estava acontecendo alguma modificação na superfície das amostras de calcita que passavam pelo processo de limpeza e polimento anteriormente descritos.

3.2.1 AFM

O experimento de Microscopia de Força Atômica foi realizado em um equipamento “Bruker Dimension ICON nanoscope” (ponta de silício, cantilever com constante de mola 40 N m⁻¹) no laboratório de Microscopia de Força Atômica do Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC-USP). O experimento foi realizado em algumas amostras de calcita polidas e/ou limpas com os procedimentos apresentados na seção 3.1. O modo de funcionamento do equipamento foi o de contato intermitente em que o cantilever oscila na sua frequência de ressonância tocando suavemente na superfície da amostra a cada ciclo de oscilação.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O experimento de Microscopia eletrônica de varredura foi realizado em um Microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons

por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio no laboratório de Microscopia eletrônica do Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC-USP). Mais uma vez as amostras que foram analisadas por esse método foram as que passaram pela metodologia de limpeza e polimento.

3.3 Espectroscopia SFG

No laboratório de espectroscopia não linear de interfaces (LENI) representado na figura 3.2 é onde foram feitas as medidas de caracterização da calcita por meio de espectroscopia SFG.



Figura 3.2 – Laboratório de espectroscopia não linear de interfaces (LENI)

Fonte: Acervo do laboratório.

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro comercial (Ekspla, Lituânia) equipado com um laser *mode locked* Nd³⁺:YAG (Figura 3.3). Esse equipamento é necessário, pois apenas com um laser de alta intensidade é possível acessar a susceptibilidade não linear de uma monocamada, que é muito baixa, mesmo no caso em que se atinge a condição de ressonância.

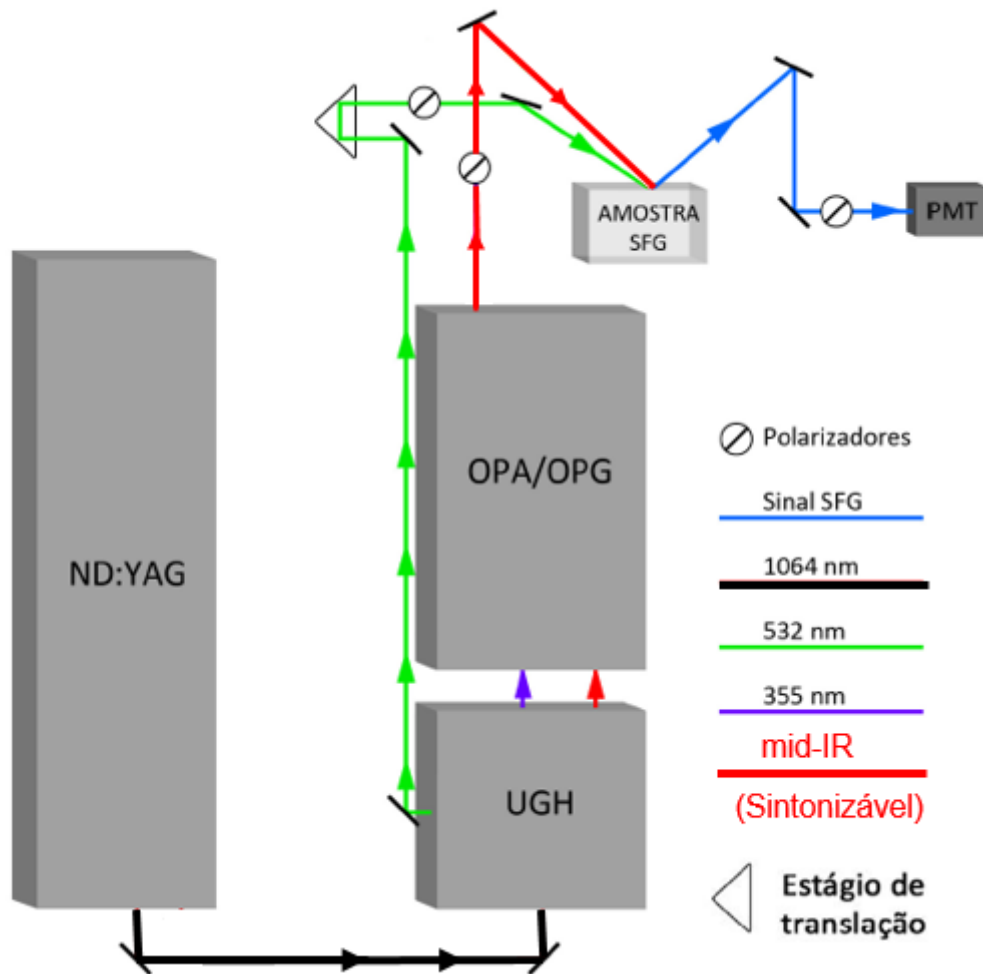


Figura 3.3 – Layout do sistema de SFG. Laser Nd³⁺:YAG de comprimento de onda de 1064 nm usado como bombeio uma unidade geradora de harmônicos e um gerador/amplificador paramétrico óptico OPA.

Fonte: Adaptada de MOTTI.⁷⁷

O funcionamento do equipamento se dá da seguinte forma: um laser pulsado da alta potência de aproximadamente 30 ps de duração do pulso, comprimento de onda 1064 nm, com energia do pulso de 32 mJ e taxa de repetição de 20 Hz. O feixe fundamental de 1064 nm entra na unidade geradora de harmônico onde são gerados o segundo (532 nm) e terceiro harmônicos (355 nm). O feixe fundamental de comprimento de onda 1064 nm e o terceiro harmônico de 355 nm bombeiam um gerador/amplificador paramétrico óptico produzindo o feixe de saída no infravermelho médio com comprimento de onda sintonizável de 2,3 a 10 μm . O feixe visível e o feixe infravermelho sintonizável são direcionados à amostra onde atingem a superfície da mesma, com sobreposição espacial e temporal. O sinal SFG é filtrado espacialmente e espectralmente, e detectado por um tubo fotomultiplicador de elétrons (PMT – *photomultiplier tube*). Os ângulos de incidência medidos em relação ao eixo normal são de

$\approx 65,1^\circ$ para o feixe visível e $\approx 54,8^\circ$ para o feixe infravermelho. Pela relação de casamento de fase dada, o sinal SFG é gerado no ângulo $\theta_{\text{SFG}} = 60,5^\circ$ (para frequências de IR entre $10000 \text{ cm}^{-1} > \tilde{\nu} > 1000 \text{ cm}^{-1}$). Os valores típicos de energia dos feixes utilizados foram $150 \mu\text{J}$ para o feixe infravermelho e $700 \mu\text{J}$ para o visível. O ponto de incidência dos feixes na amostra tem área de aproximadamente $0,22 \text{ mm}^2$ para o feixe IR e $0,99 \text{ mm}^2$ para o visível. Os espectros SFG foram todos obtidos sintonizando ponto-a-ponto o feixe IR, com 100 aquisições por ponto e intervalo entre dois pontos de 3 cm^{-1} . A resolução espectral do espectrômetro SFG é também de 3 cm^{-1} . Todo o aparato é montado em uma mesa óptica com sistema de isolamento pneumático de vibrações.

Para que o experimento ocorra da melhor forma possível, ao iniciar a rotina laboratorial é feita uma verificação do alinhamento do sistema óptico e maximização do sinal SFG em uma amostra de referência (altamente não linear). Essa maximização serve para que os feixes cheguem na amostra ao mesmo tempo e que haja então uma sobreposição espacial e temporal. O estágio de translação mostrado na figura 3.3 é o que ajuda a garantir essa sobreposição temporal.

Para que possamos comparar as diferentes medidas realizadas no que diz respeito à intensidade, é feita uma normalização dos espectros obtidos pelo espectro da amostra e referência. Para isso, após a maximização do sistema óptico é feita uma medida do espectro SFG da amostra de referência que para o projeto foi uma amostra de quartzo- α (*z-cut*, ou seja, eixo óptico perpendicular à superfície): esse sinal por sua vez é normalizado pelo produto das intensidades dos feixes incidentes IR e visível. A seguir finalmente são realizadas as medidas nas amostras que também são divididas pela intensidade dos feixes incidentes IR e visível, e então dividido pelo sinal normalizado da amostra de referência. Com isso, efeitos do aparato experimental (variação da sobreposição dos feixes, sensibilidade do detector, etc) são removidos e os espectros assim normalizados são comparáveis entre si.

3.4 Espectros SFG em função do ângulo azimutal

As medidas são realizadas em um cristal de calcita na superfície de clivagem ($10\bar{1}4$), que não é isotrópica, e portanto o espectro obtido em uma certa combinação de polarizações depende da rotação azimutal do cristal em torno da normal. Para que pudéssemos ter uma referência, utilizamos $\varphi=0^\circ$ como sendo a direção $(\bar{4}\bar{2}61)$ como pode ser visto na figura 1.5. Na figura 3.4 é possível observar a vista por cima de como a amostra fica posicionada no suporte que permite a rotação do cristal, sendo a aquisição dos espectros realizada de 15 em

15° no sentido horário. Após a metodologia de limpeza e polimento se mostrarem ineficazes, o procedimento para cada experimento era clivar uma nova amostra e usá-la apenas para o experimento do dia.

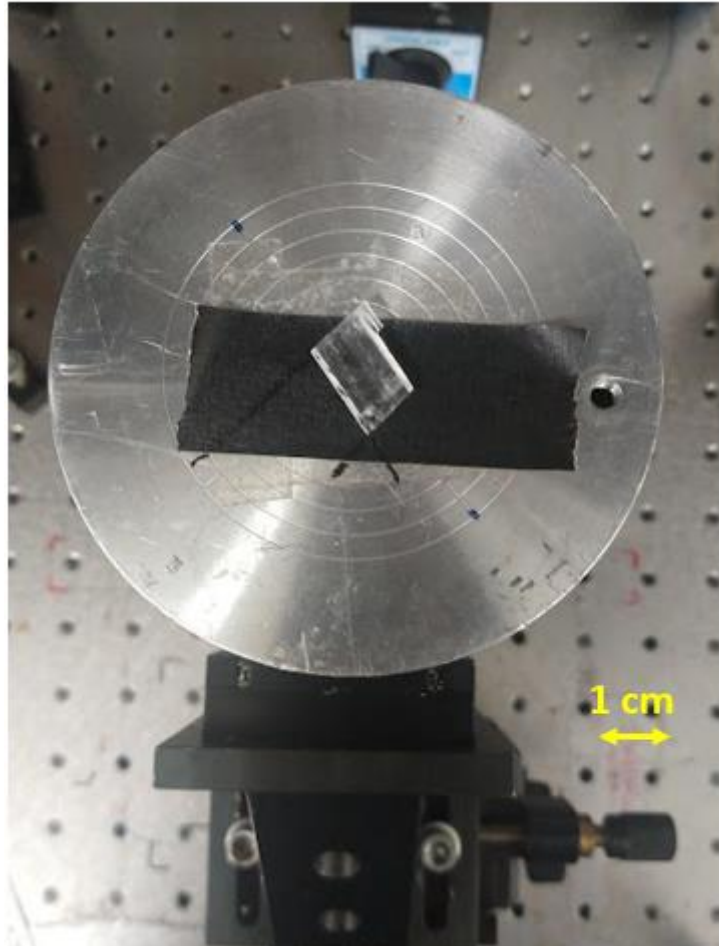


Figura 3.4 – Exemplo de amostra e suporte de rotação para o experimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 Simulação *ab initio*

Foi feita uma colaboração com professores Caetano Rodrigues Miranda, do Instituto de Física da USP, e James Moraes de Almeida, da Universidade Federal do ABC. Foram realizadas simulações computacionais de primeiros princípios da calcita em sua forma massiva (*bulk*) e a superfície de clivagem ($10\bar{1}4$). Cálculos de fônons foram realizados como descritos no parágrafo a seguir.

Os cálculos de primeiros princípios utilizaram a teoria do funcional da densidade (*DFT* do inglês: *Density Functional Theory*). Foi utilizado o código VASP para a realização de todos os cálculos de energia total e forças, utilizando-se o funcional de troca e correlação

vdW-DF, que leva em conta as interações de van der Waals de maneira auto-consistente. Foram utilizados os pseudopotenciais PAW fornecidos pelo VASP. Para o cálculo de fônons, os resultados do VASP foram acoplados ao código Phonopy, para se obter as matrizes dinâmicas de cada sistema e com isso as frequências e modos vibracionais. Então, acoplamos o Phonopy ao plugin Phonopy-Spectroscopy, para obtermos o espectro de infravermelho e Raman, bem como os dipolos de infravermelho.

A célula utilizada para a calcita *bulk* foi inicialmente relaxada com os seguintes parâmetros de rede sendo obtidos: $a=5.0564 \text{ \AA}$, $b=5.0564 \text{ \AA}$ e $c=17.23201 \text{ \AA}$, sendo os ângulos da rede: $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$. Estão para o cálculo de fônons a célula foi replicada por um fator 2 tanto em “a” como em “b”. Com tal célula relaxada foi construída uma camada de superfície clivada na direção $(10\bar{1}4)$, que ficou com uma célula ortogonal para a simulação de dimensões: $a=8.064 \text{ \AA}$, $b=9.998 \text{ \AA}$ e $c=30.672 \text{ \AA}$ (como pode ser visto nas figuras 4.10-14), sendo que quatro camadas foram consideradas e uma distância de 20 \AA de vácuo na direção do vetor de rede c.

4 Resultados e Discussão

Primeiramente serão apresentados os resultados para as metodologias de limpeza e polimento da amostra, que ao final nos levaram a metodologia em que a calcita é apenas clivada no momento da realização do experimento. Em seguida serão mostrados os resultados de Espectroscopia SFG para uma amostra de calcita clivada, bem como sua modelagem através de diferentes modelos para a resposta não linear dos grupos carbonato na superfície: um modelo molecular para as hiperpolarizabilidades dos grupos carbonato individuais, e outro modelo em que utilizamos diretamente o tensor Raman da superfície da calcita. Será feita uma breve discussão das limitações das simulações *ab initio* que seriam utilizadas inicialmente na modelagem.

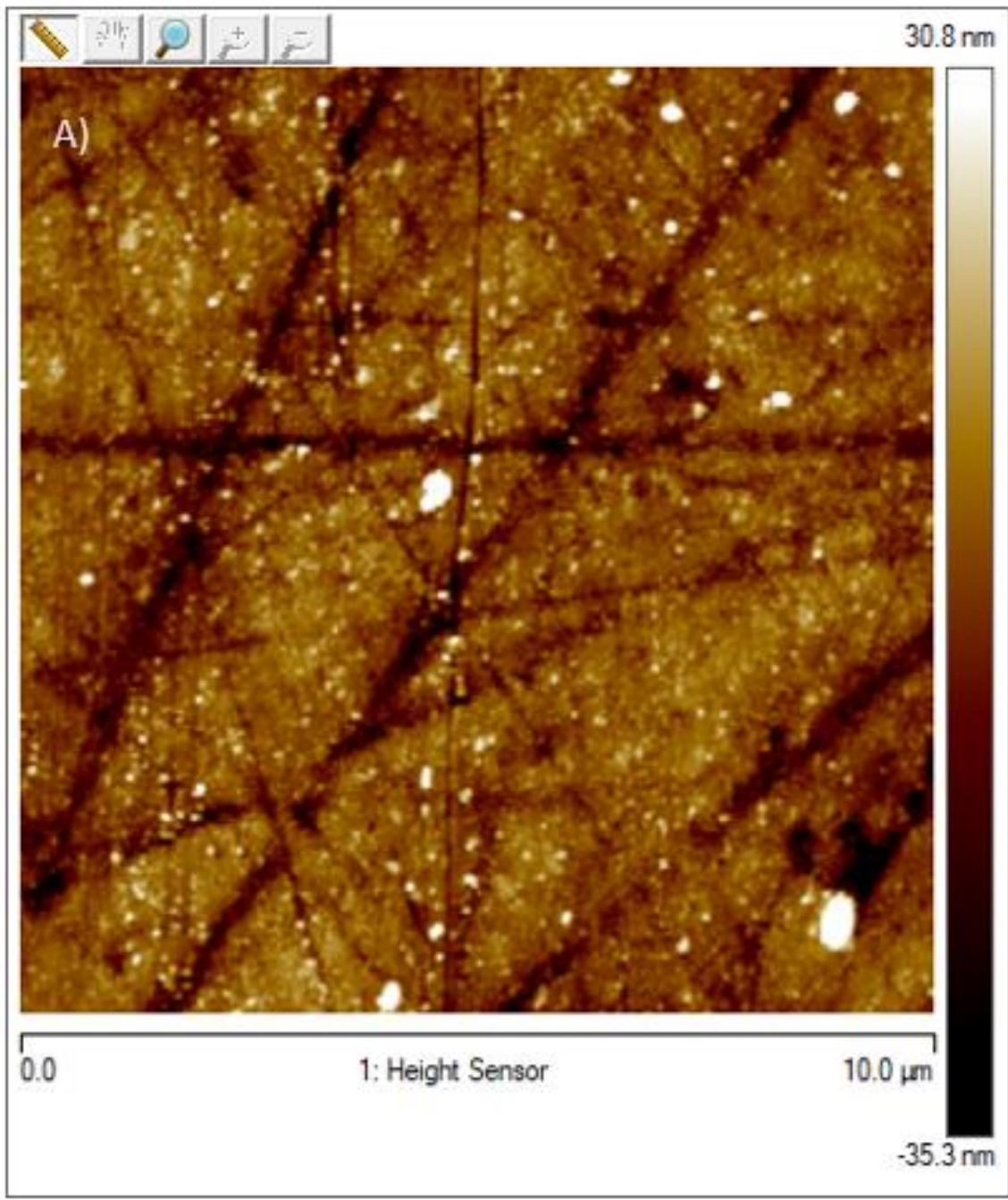
Os resultados de estudos preliminares para limpeza do óleo depositado sobre a calcita clivada utilizando as duas metodologias detalhadas (baixa salinidade e limpeza com água do mar adicionada de cloreto de cobre) serão mostrados ao final.

4.1 Polimento e Limpeza

Os procedimentos de polimento e limpeza foram investigados de maneira minuciosa para que os resultados da espectroscopia SFG pudessem ser reproduzidos em diferentes experimentos. O polimento com alumina (0,3 μm) e solução aquosa de carbonato de sódio (5%) em matriz de cera de abelha, que era feito para aumentar a refletividade da superfície, e a limpeza com isopropanol e plasma de oxigênio, que visava a remoção de orgânicos na superfície da calcita, faziam com que o sinal SFG dos grupos carbonato desaparecesse, ou que houvesse uma variabilidade significativa em diversos experimentos. Entretanto, quando se utilizou a calcita apenas clivada foi possível obter espectros e padrões de anisotropia reprodutíveis.

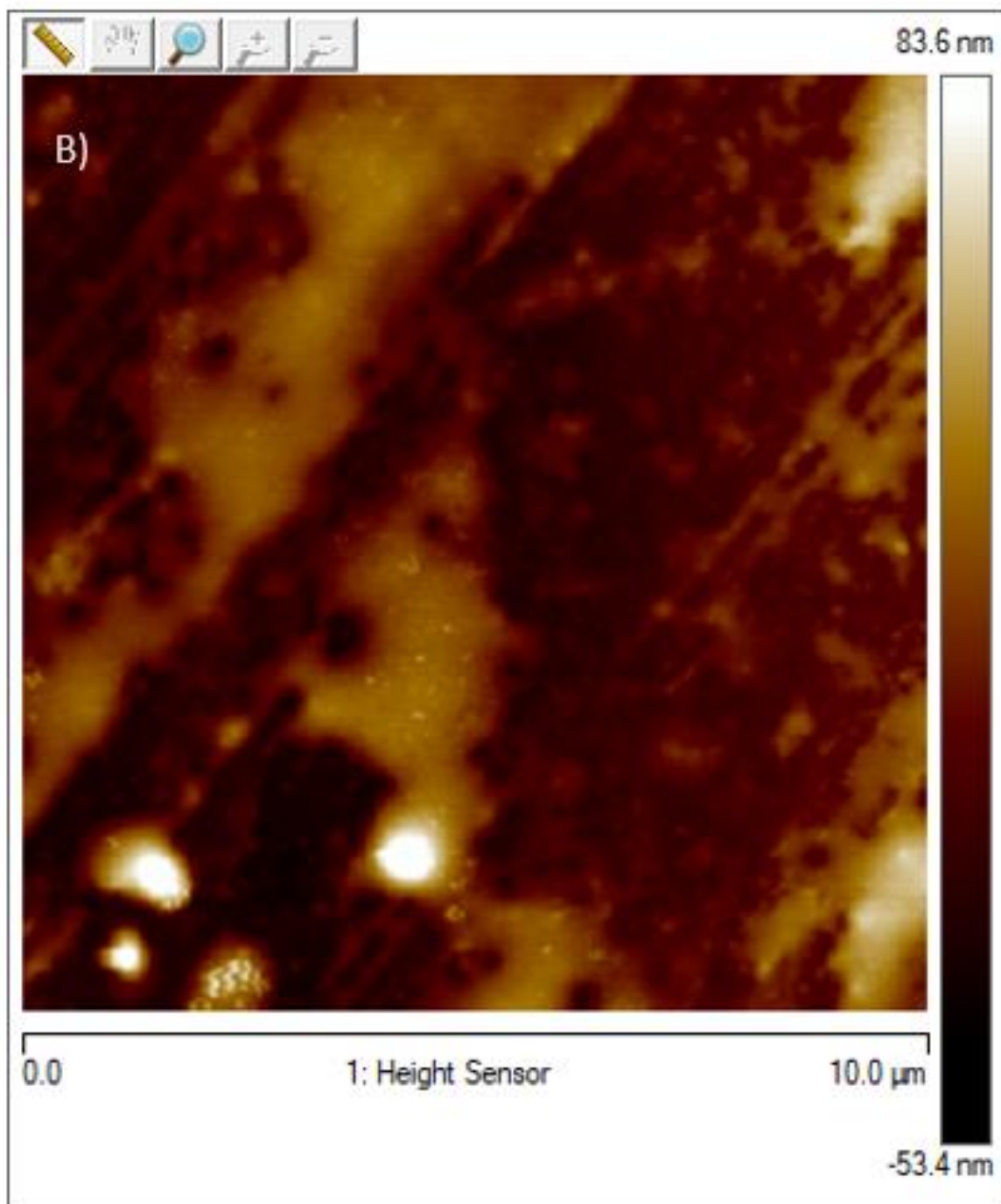
4.1.1 Estudo da superfície através de Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para entender o que levava a modificação do sinal após o polimento, um estudo da superfície da calcita foi feito com AFM.



(continua)

(continuação)



(continua)

(conclusão)

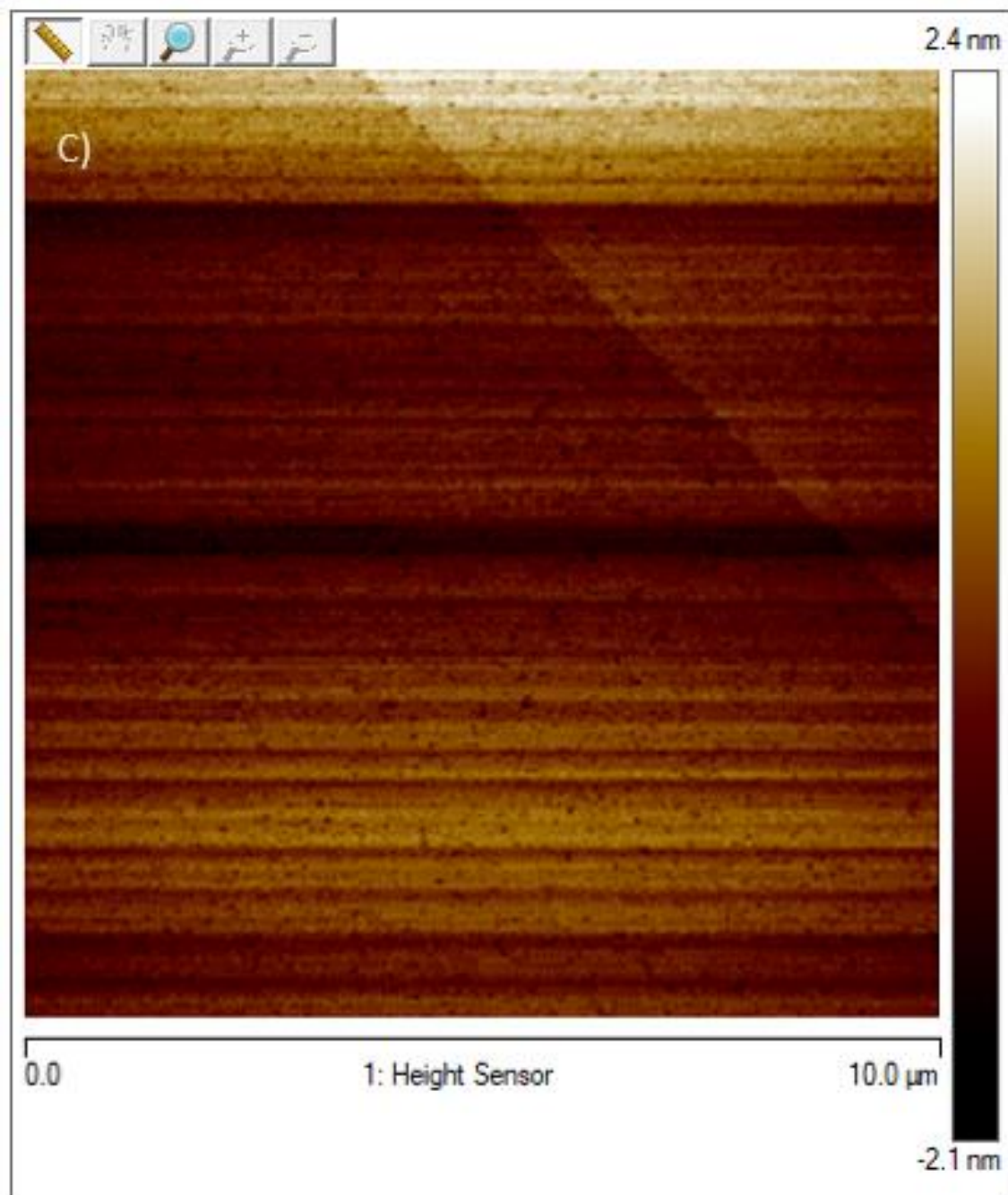


Figura 4.1 – Imagens da superfície ($10\bar{1}4$) da calcita feita por AFM: (a) Superfície clivada; (b) Superfície limpa com isopropanol e plasma de oxigênio; (c) Superfície polida. $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

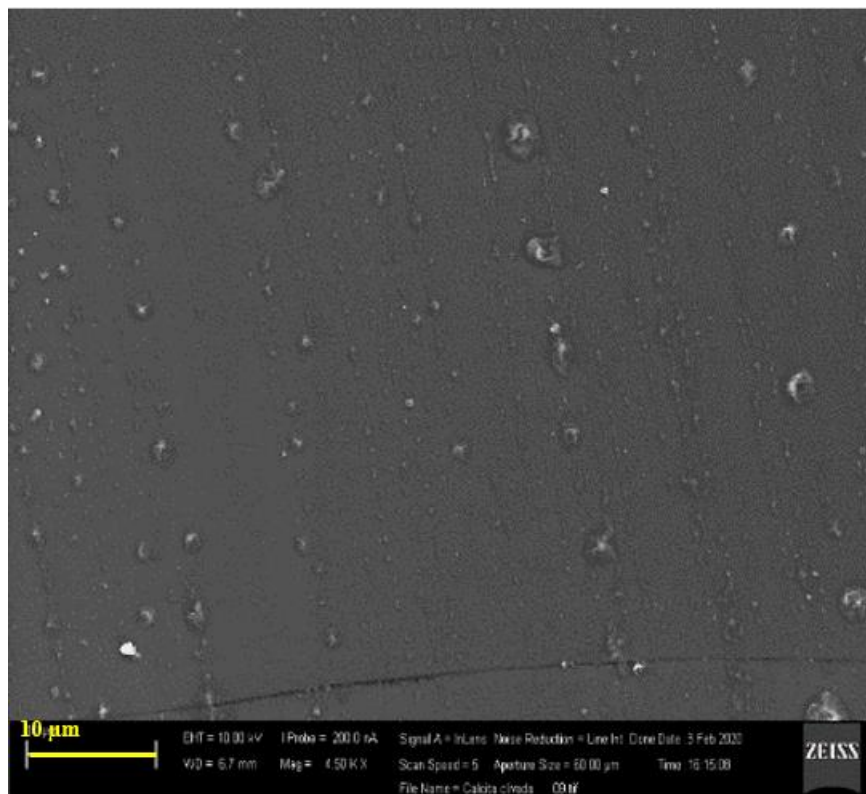
Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 4.1 mostra imagens da superfície ($10\bar{1}4$) da calcita preparadas pelas metodologias descritas na seção 3. É possível ver na figura 4.1 (a) que a superfície da calcita após a clivagem apresenta vários degraus, mas é atômica e plana nos diversos terraços. No entanto, a figura 4.1 (b) mostra que após a limpeza com isopropanol e plasma de oxigênio

a superfície torna-se mais rugosa, o que pode indicar uma dissolução parcial durante o processo de limpeza. O polimento por sua vez, como mostrado na figura 4.1 (c), diminui a rugosidade média, mas deixa algumas ranhuras submicrométricas na superfície devido à abrasão. Embora do ponto de vista óptico a superfície seja de melhor qualidade, do ponto de vista microscópico é provável que ela seja bem mais desordenada.

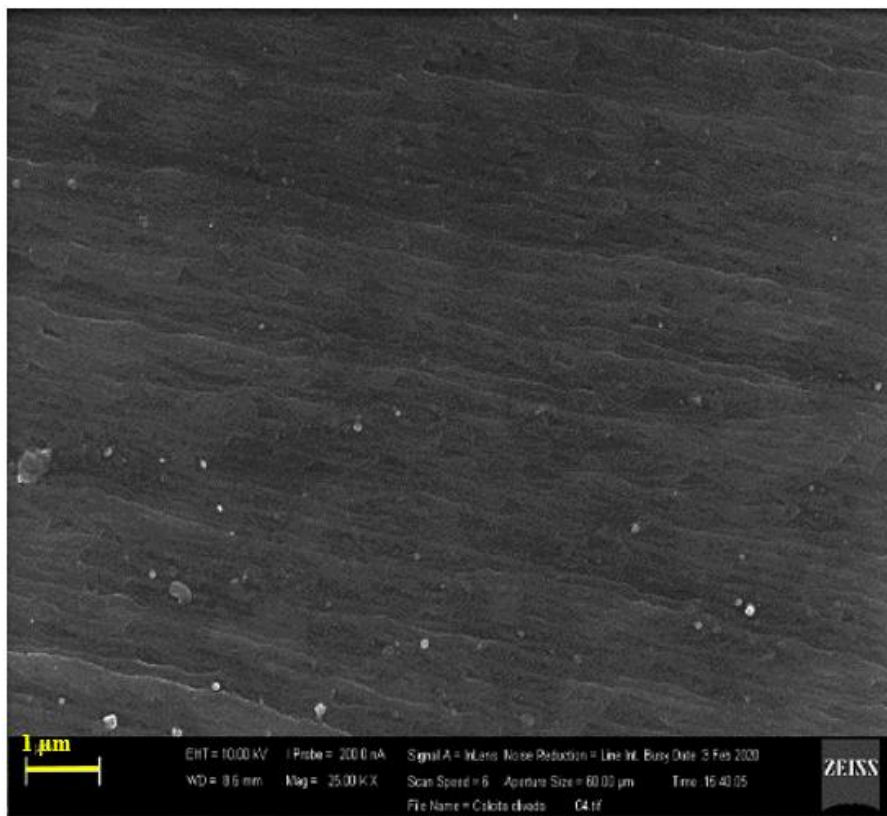
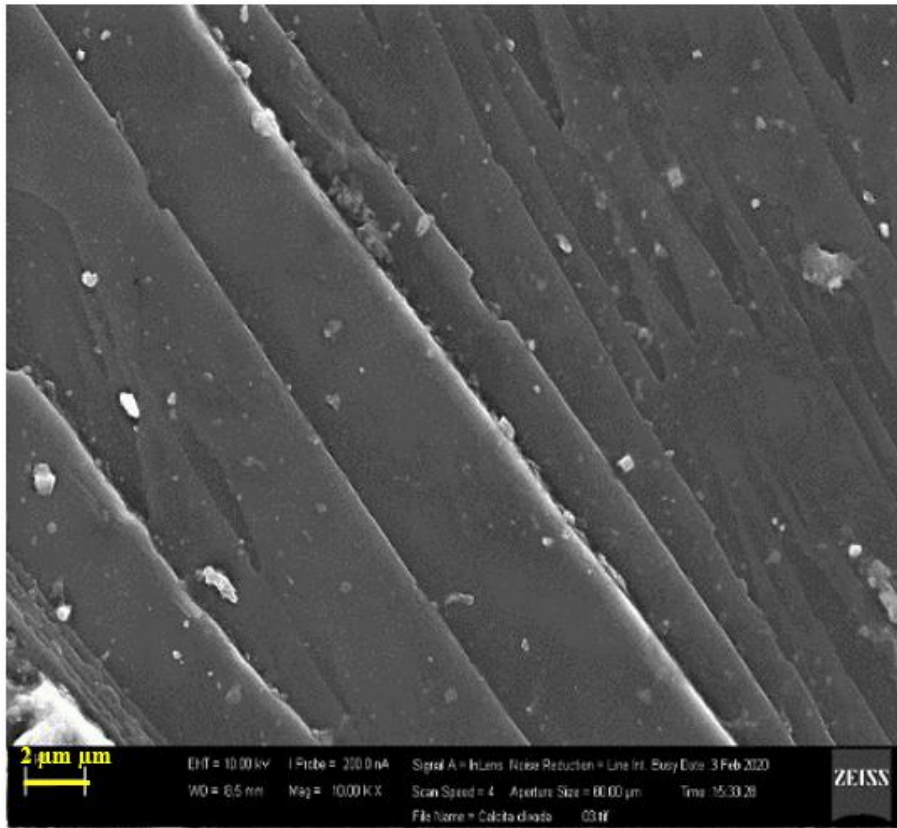
4.1.2 – Estudo da superfície da calcita através de Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para entender de maneira sucinta o que ocorre com a morfologia da superfície da calcita antes (i.e. clivada) e após o polimento com solução de carbonato de sódio 5% com alumina 0,3 μm em uma matriz de cera de abelha foi feita também uma análise de microscopia eletrônica de varredura.



(continua)

(continuação)



(continua)

(conclusão)

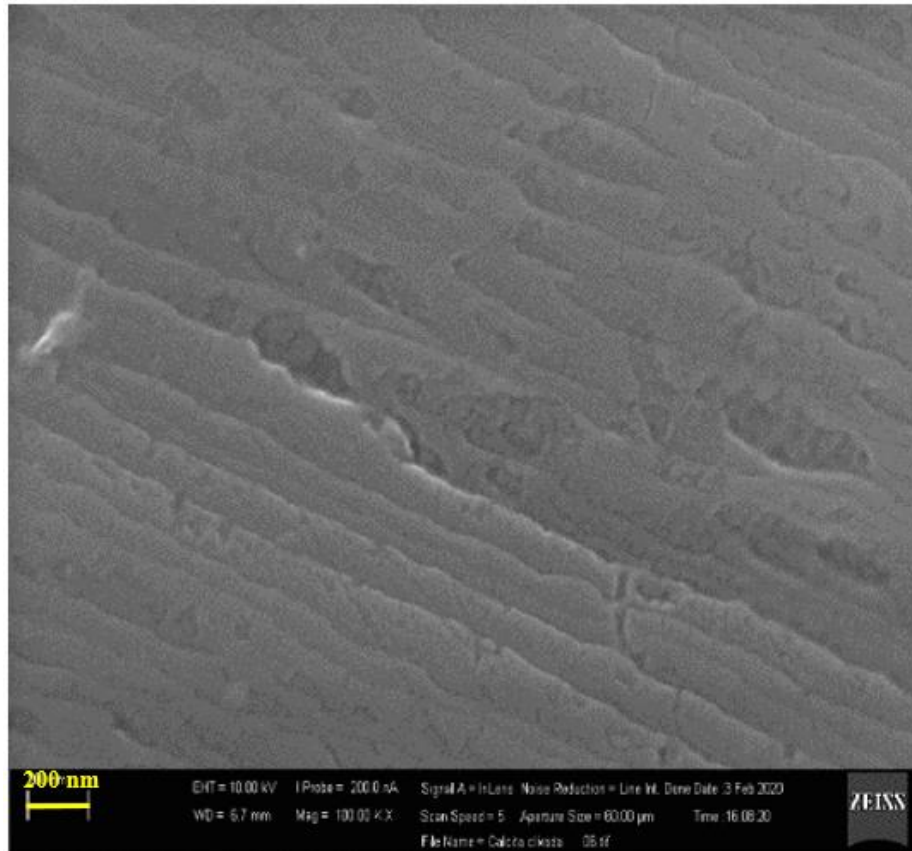
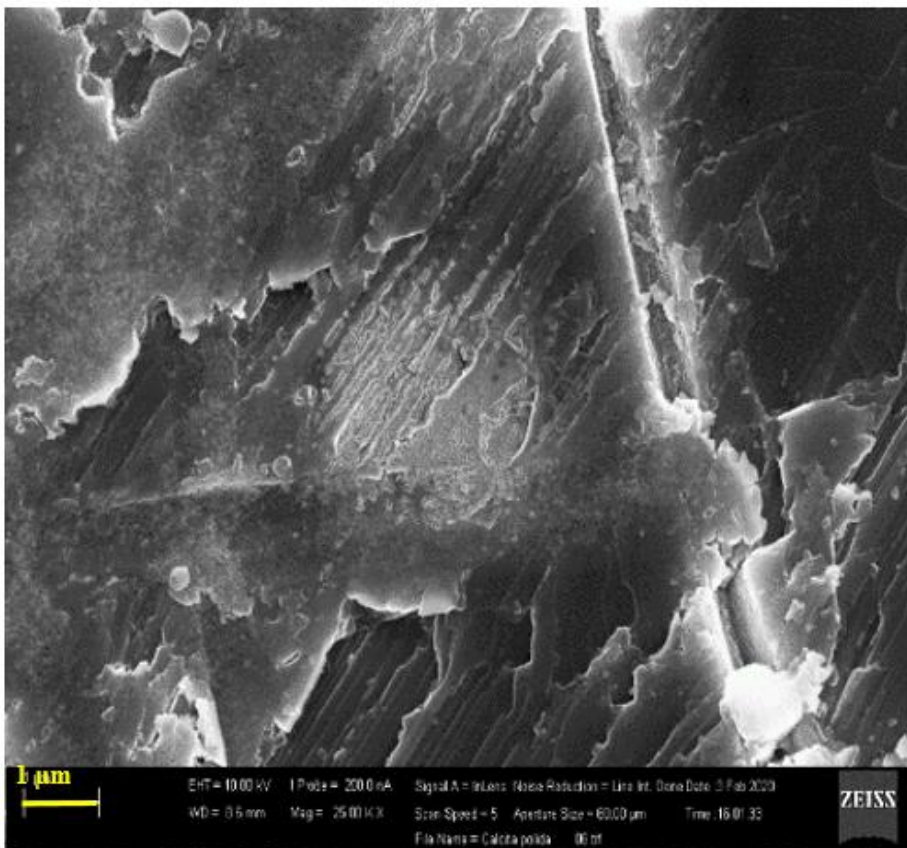
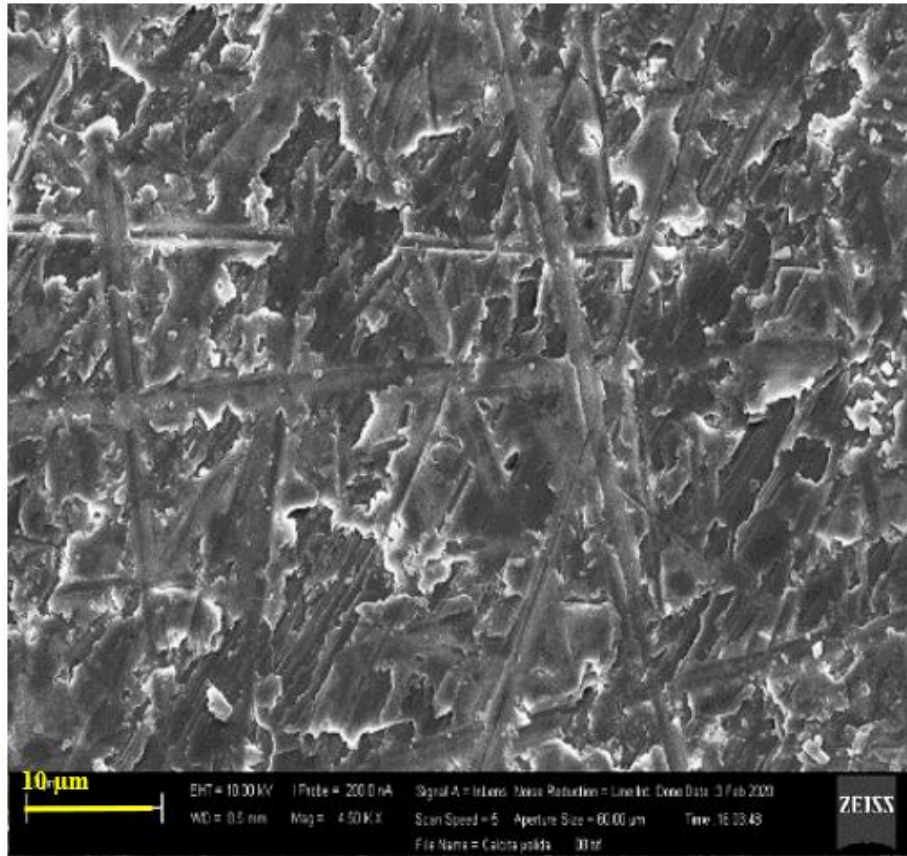


Figura 4.2 – Imagens (SEM) da superfície da calcita (clivada) em diferentes magnificações.

Fonte: Elaborada pelo autor



(continua)

(conclusão)

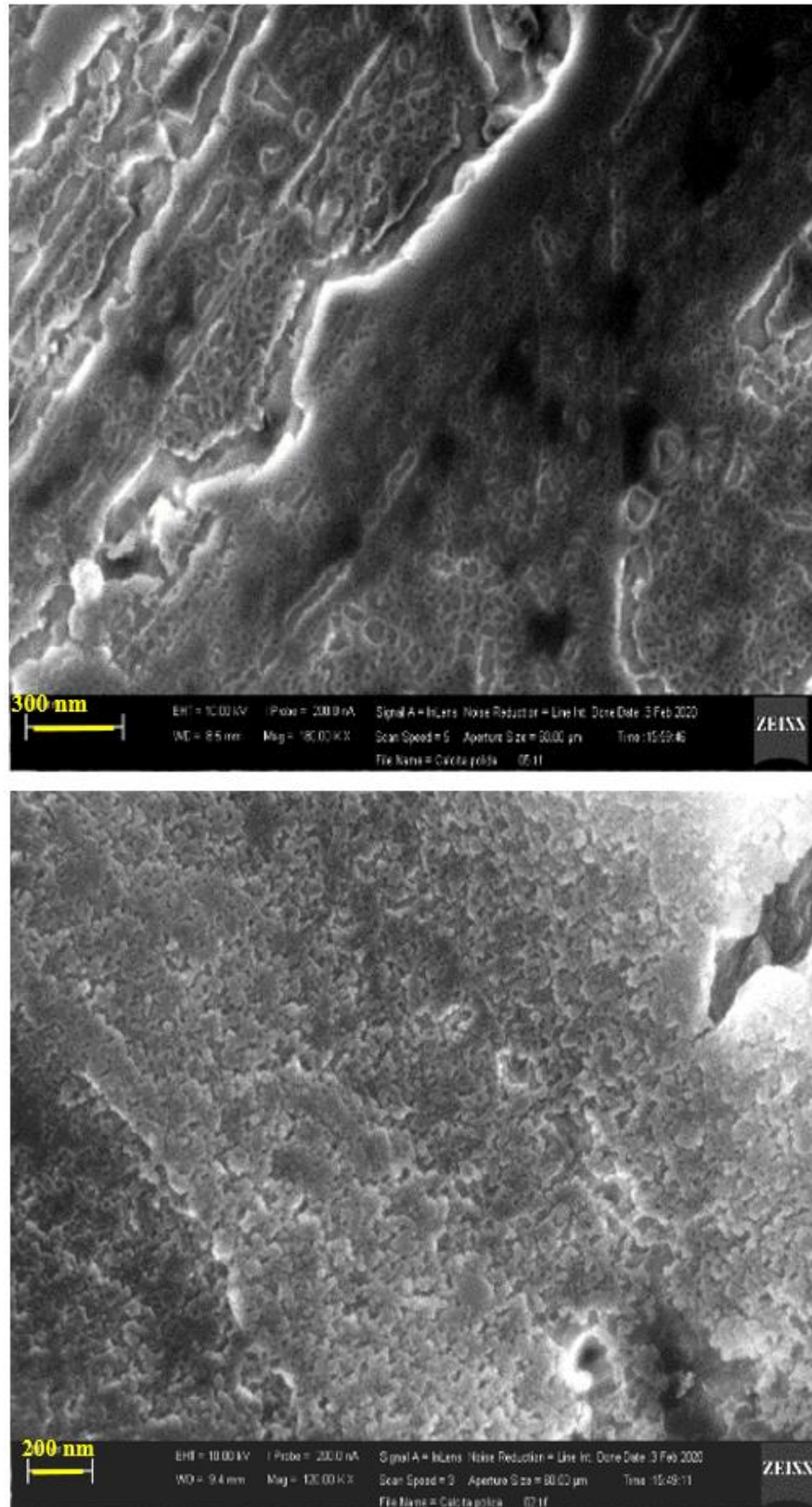


Figura 4.3 – Imagens (SEM) da superfície da calcita polida com solução de carbonato de sódio 5% com alumina 0,3 μm em uma matriz de cera de abelha em diferentes magnificações.
Fonte: Elaborada pelo autor

Na figura 4.2 pode-se observar uma superfície plana ou com degraus, para magnificações baixas e altas, o que concorda com os resultados de AFM, mostrando que a superfície clivada é atômica plana nos terraços. No entanto, na figura 4.3 é possível observar na amostra polida uma superfície rugosa, com várias ranhuras e estruturas porosas, inclusive na escala submicrométrica. O surgimento de tais estruturas pode ter sido ocasionado por duas razões: (i) o polimento com alumina é capaz de gerar as ranhuras na superfície da calcita e (ii) a solução de carbonato de sódio foi preparada em água, levando à dissolução parcial do carbonato de cálcio presente na superfície. Após esses estudos iniciais e com as conclusões tomadas, foi feita uma nova tentativa com a substituição da suspensão de alumina em meio aquoso por suspensão em decano, um solvente não aquoso que poderia levar a menor dissolução da superfície da calcita.

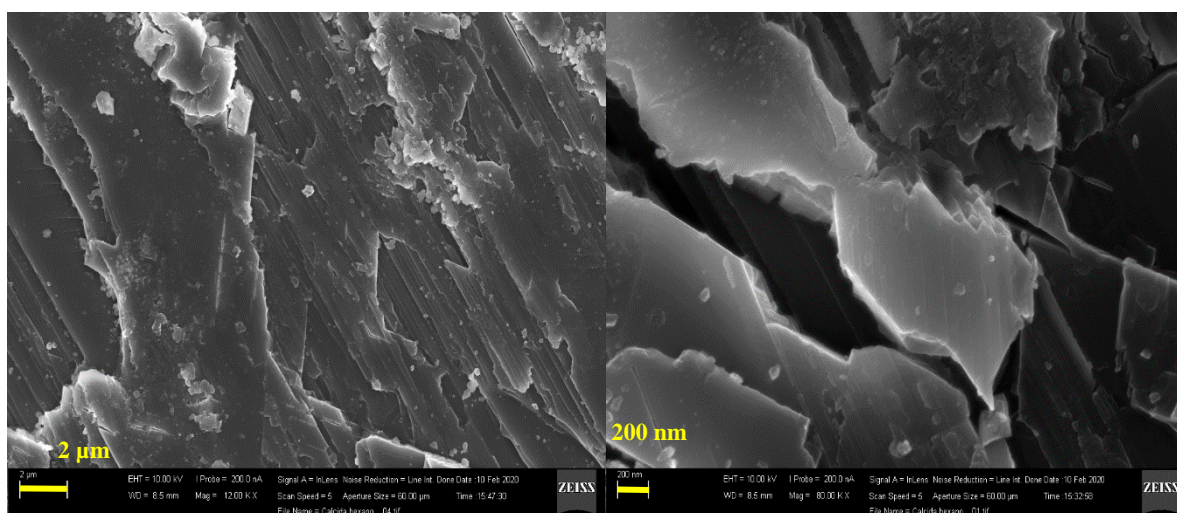


Figura 4.4 – Imagens (SEM) da superfície da calcita polida com solução de decano-alumina em diferentes magnificações.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser visto na figura 4.4, apesar da superfície da calcita não sofrer tantas modificações na escala submicrométrica quanto ocorria com a superfície polida com suspensão aquosa, a suspensão em decano também gerava modificações nos espectros da calcita, assim como a metodologia anterior.

Através desses resultados obtidos por essas duas técnicas, foi possível concluir que a melhor metodologia para a realização dos demais experimentos, tanto de caracterização da superfície da calcita quanto de modificação por óleo e limpeza, foi apenas a clivagem da

amostra de calcita no momento do experimento para evitar a contaminação por impurezas presentes no ar. Os defeitos macroscópicos existentes na superfície da calcita clivada levavam a dificuldades em encontrar pontos na superfície com uma boa qualidade da reflexão óptica.

Portanto, os motivos que nos levaram a utilizar uma amostra clivada no momento do experimento são os que seguem:

- Os espectros obtidos experimentalmente não eram reproduzíveis;
- Polimento e limpeza alteram a superfície a nível molecular;
- Superfície clivada garante que a amostra não terá contaminações orgânicas.

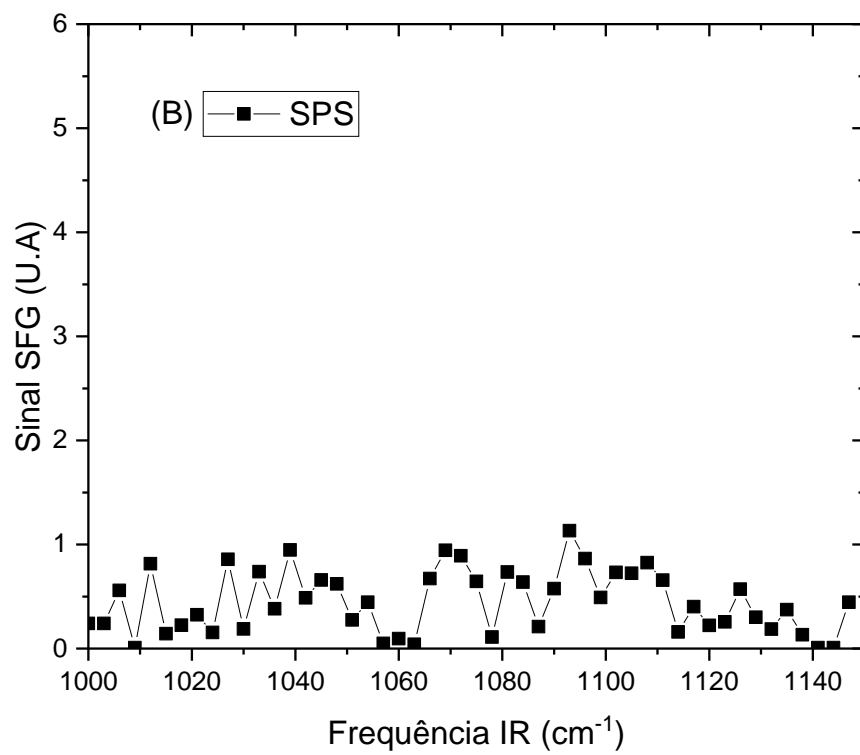
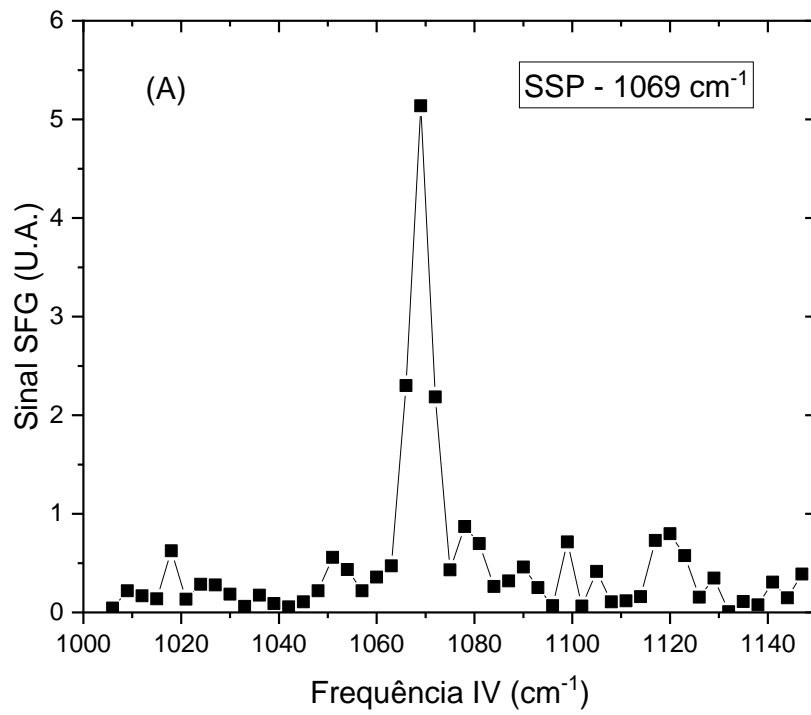
4.2 Espectros SFG experimentais

Nesta seção serão apresentados os espectros SFG da superfície ($10\bar{1}4$) da calcita clivada, variando-se tanto a combinação de polarizações (seção 4.2.1) quanto o ângulo azimutal da amostra em relação ao plano de incidência (seção 4.2.2), o que revela a anisotropia da superfície para cada modo normal de vibração. Para atribuir os picos observados nos espectros SFG a certo tipo de vibração foram inicialmente utilizados os cálculos *ab initio* dos espectros vibracionais da superfície da calcita, mas foi também necessário realizar uma modelagem da anisotropia dos espectros SFG na superfície da calcita (seção 4.3) para se obter uma atribuição definitiva dos espectros SFG.

4.2.1 Espectroscopia SFG

Inicialmente foram investigadas duas faixas espectrais ($1050-1150\text{ cm}^{-1}$ e $1400-1500\text{ cm}^{-1}$) correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétricos da superfície ($10\bar{1}4$) da calcita. Foram feitos experimentos levando em conta a direção cristalográfica ($\bar{4}\bar{2}61$) como o nosso ângulo azimutal $\varphi = 0^\circ$, como será definido na próxima seção, e o conjunto de polarizações SPS, SSP e PPP.

Através do experimento de espectroscopia SFG foi possível obter espectros em que ficam evidentes os seguintes picos:



(continua)

(conclusão)

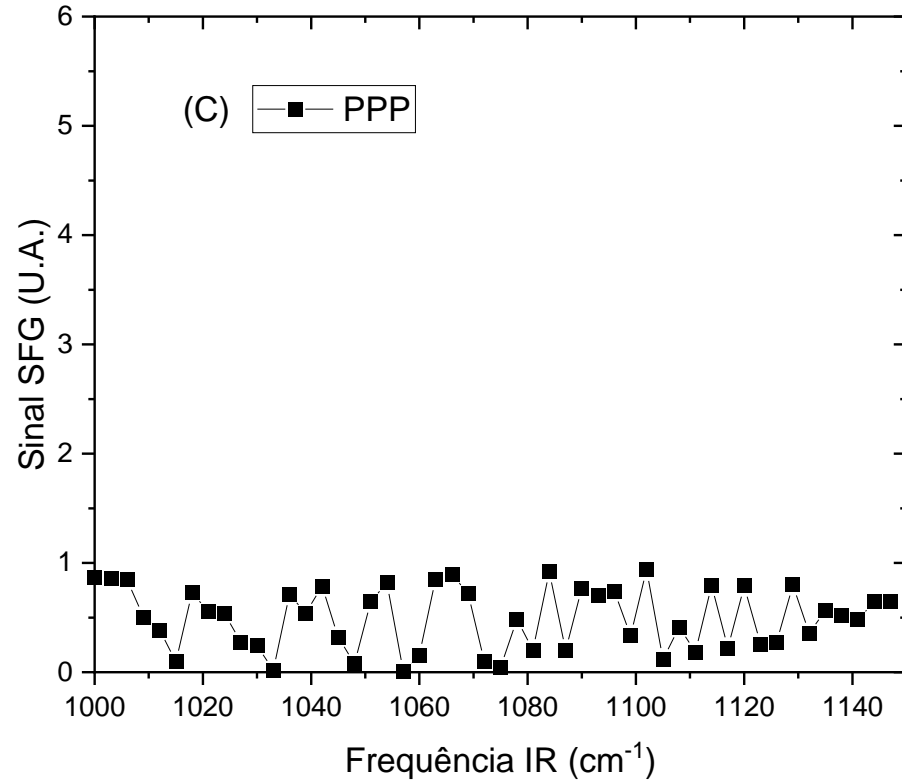
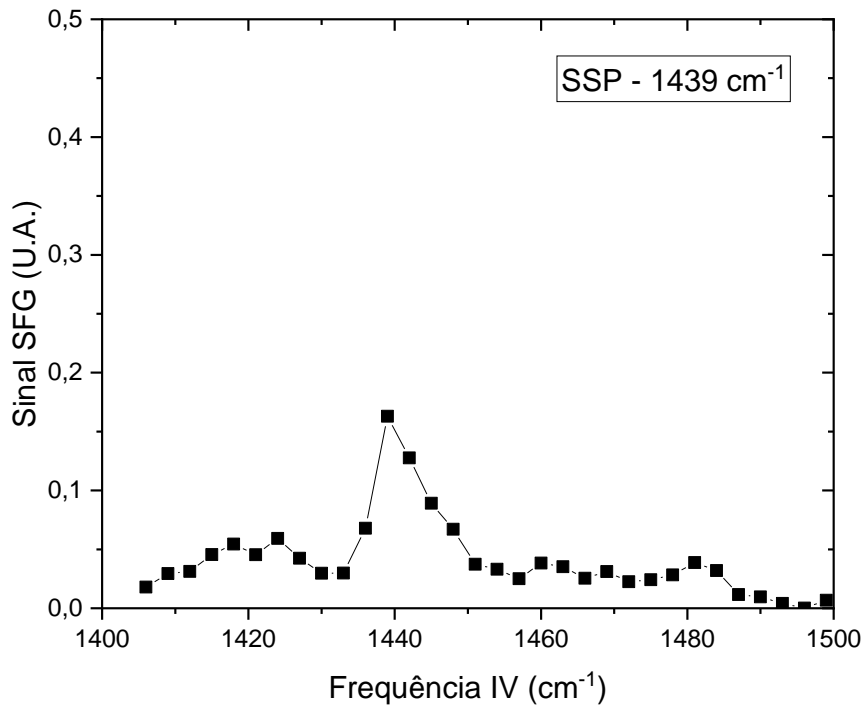
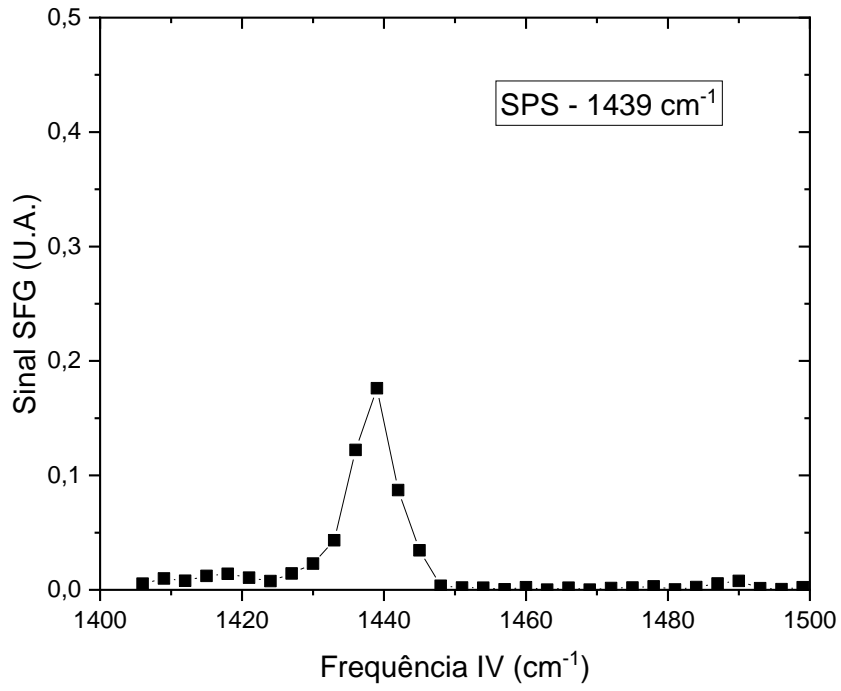


Figura 4.5 – Espectros SFG característicos: (a) SSP, (b) SPS e (c) PPP para o pico em 1069 cm⁻¹ para o ângulo azimutal $\Omega = 0^\circ$.

Fonte: Elaborada pelo autor

O pico em 1069 cm⁻¹ na polarização SSP (figura 4.5 A) deve ser o modo de estiramento simétrico, que se tornou ativo no IR pela quebra de simetria dos grupos na superfície, pois a camada que poderia conferir estabilidade ao carbonato não existe acima da superfície. Inicialmente não era esperado nenhum pico nessa região dos experimentos devido ao caráter simétrico da vibração.



(continua)

(conclusão)

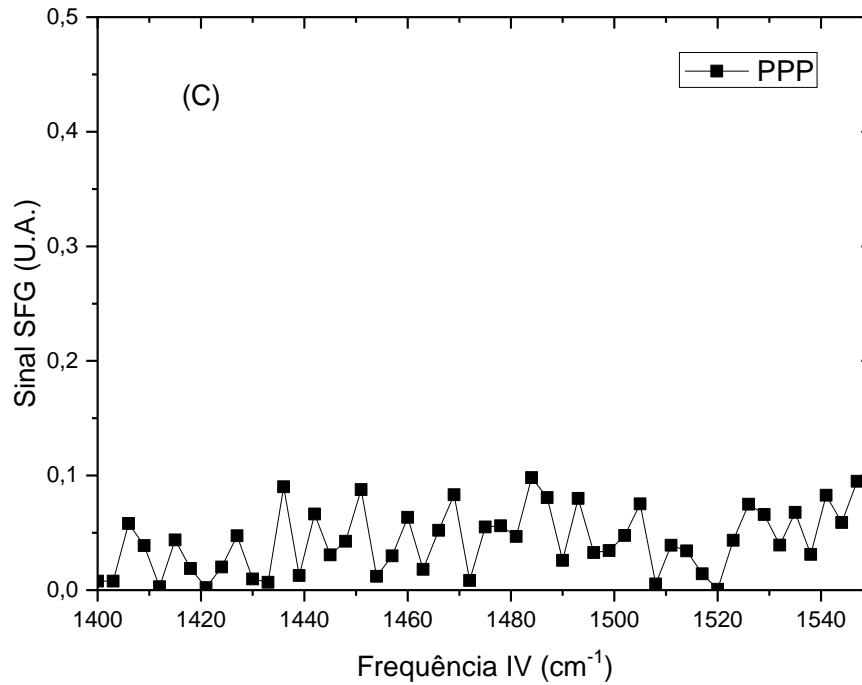


Figura 4.6 – Espectros SFG característicos: (a) SSP, (b) SPS e (c) PPP para o pico em 1439 cm⁻¹ para o ângulo azimutal $\Omega = 90^\circ$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nesse caso, os picos para o modo em 1439 cm⁻¹ para as polarizações SSP e SPS (figuras 4.6 A e B) deve ser um dos modos de estiramento assimétrico, cuja degenerescência foi também quebrada pelas interações assimétricas na superfície, que levam à não equivalência dos 3 Oxigênios do grupo carbonato.

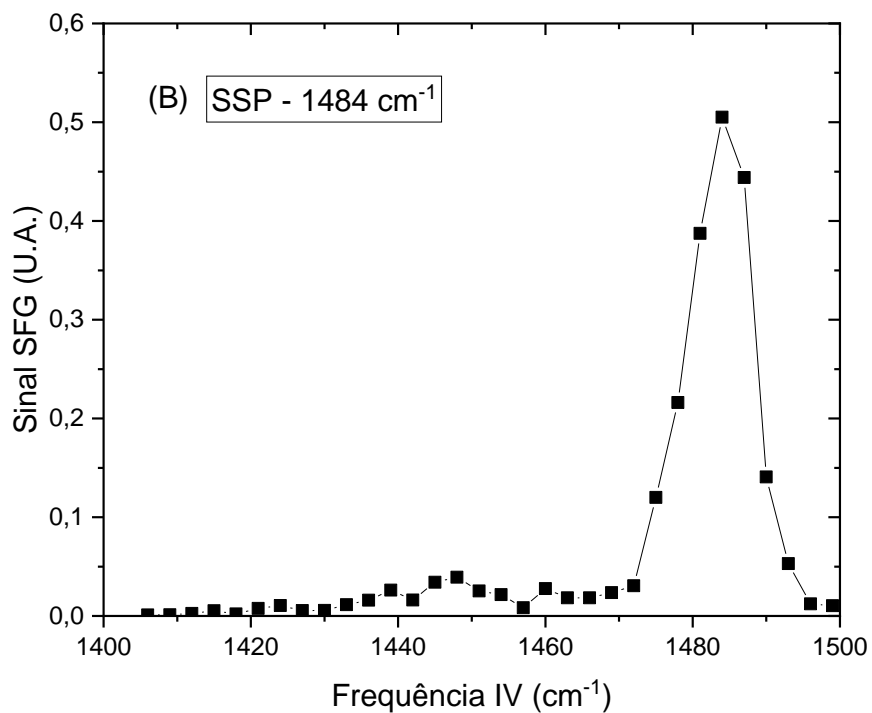
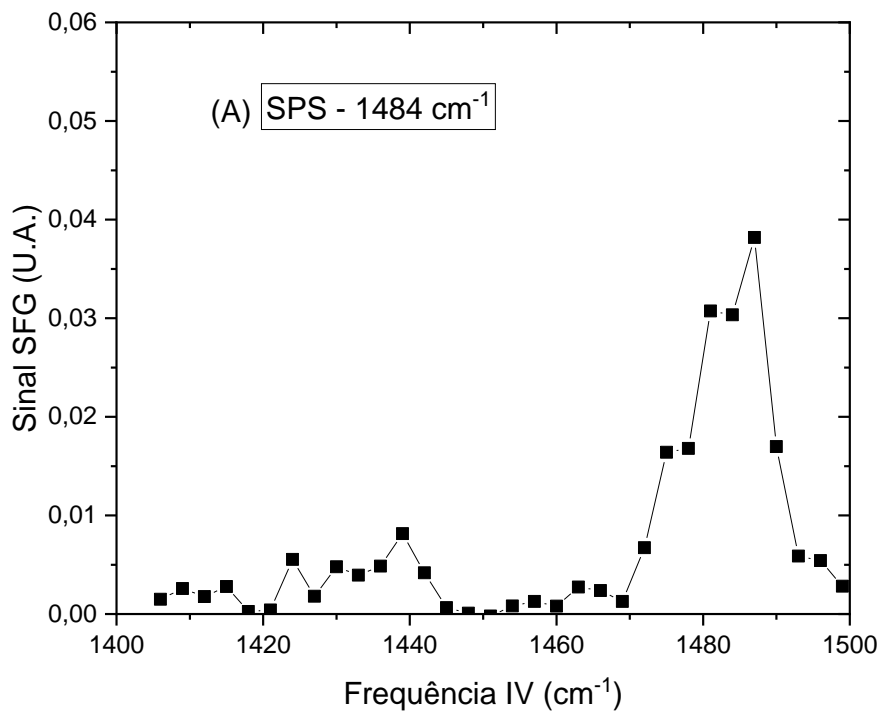


Figura 4.7 – Espectros SFG característicos: (a) SSP e (b) SPS para o pico em 1484 cm⁻¹ para o ângulo azimutal $\Omega = 0^\circ$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Similar ao caso anterior, os picos para o modo em 1484 cm^{-1} para as polarizações SSP e SPS (figuras 4.7 A e B) deve ser o outro modo de estiramento assimétrico, cuja degenerescência foi também quebrada pelas interações assimétricas na superfície, que levam à não equivalência dos 3 Oxigênios do grupo carbonato.

Sendo assim temos uma atribuição de picos inicial para o projeto que será melhor discutida com o auxílio da modelagem feita na seção 4.3.3.

4.2.2 Anisotropia da superfície de clivagem da calcita

Nos primeiros experimentos de observação do sinal da calcita por espectroscopia SFG foi possível identificar que havia uma dependência do sinal com relação ao ângulo azimutal do cristal em relação ao plano de incidência dos feixes. Com isso foi feito um estudo mais detalhado dessa dependência angular, mas para a apresentação dos resultados foi decidido referenciar os ângulos azimutais com relação ao eixo $(\bar{4}\bar{2}61)$ como mostra a figura 4.8 A a seguir. As “linhas visíveis” indicadas na Fig. 4.8 A são degraus macroscópicos resultantes da clivagem do cristal.

Além disso, foi necessário entender a correlação entre os eixos da calcita em relação à célula unitária (x ao longo de $(\bar{4}\bar{2}61)$ e y ao longo de $(01\bar{1}0)$) e os eixos X, Y em relação ao laboratório, conforme ilustrado na Fig 4.8 B, para que fosse possível definir o ângulo de rotação azimutal para os experimentos seguintes.

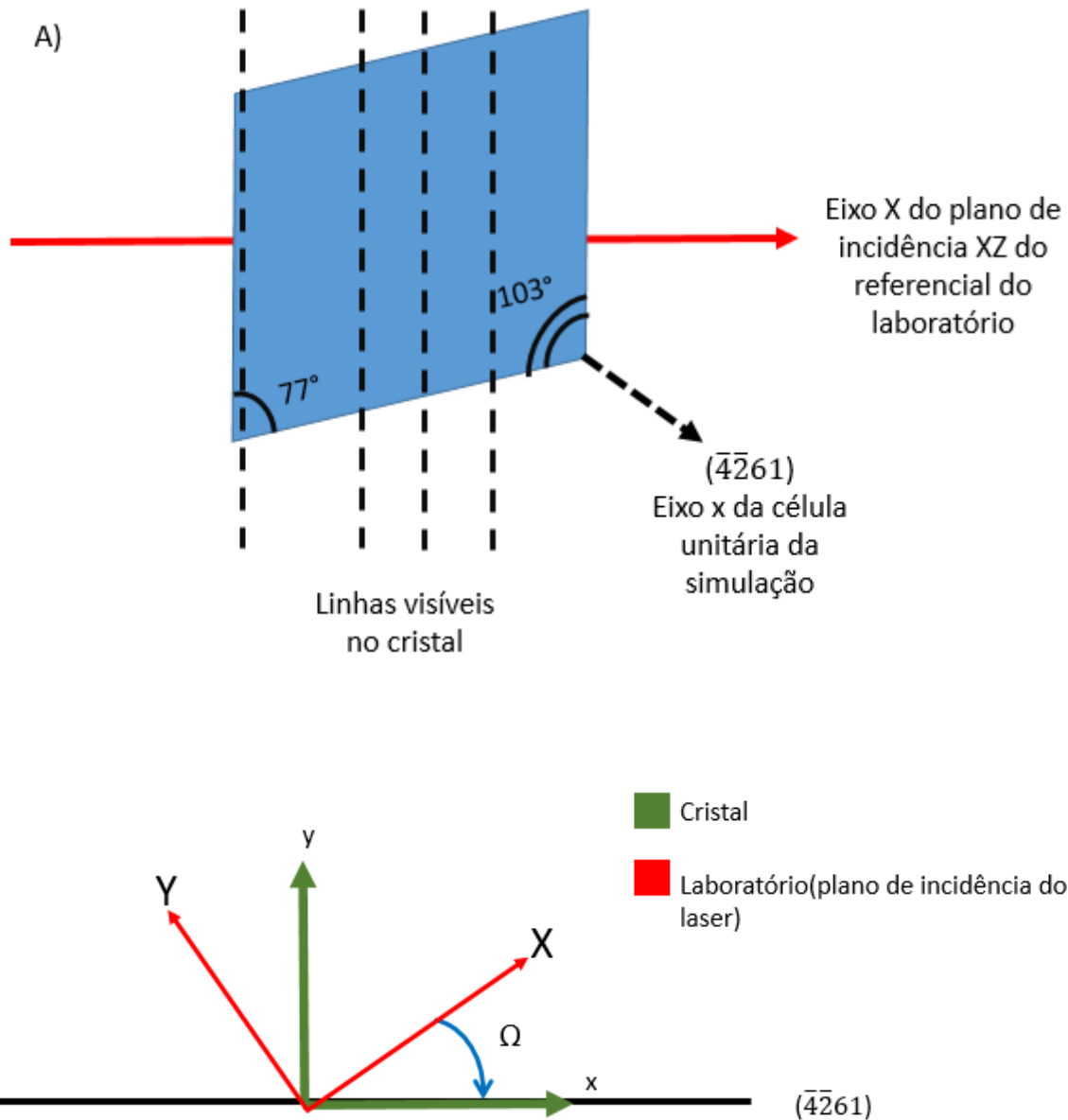


Figura 4.8 – (A) Modo de execução do experimento de anisotropia; (B) Definição dos eixos do cristal de calcita para o referencial do laboratório e do referencial do cristal para a definição do ângulo azimutal Ω .
Fonte: Elaborada pelo autor

Foram obtidos espectros para cada ângulo $\hat{\Omega}$, que foram então ajustados pela eq. (16) para se obter as amplitudes A em cada espectro (com ω e γ constantes – determinados no ajuste dos espectros mais intensos). O que é plotado (figura 4.10) é $|A|^2$ obtido do ajuste feito como mostrado na figura 4.9, representando assim só a contribuição das vibrações, sem contribuição do background não ressonante.

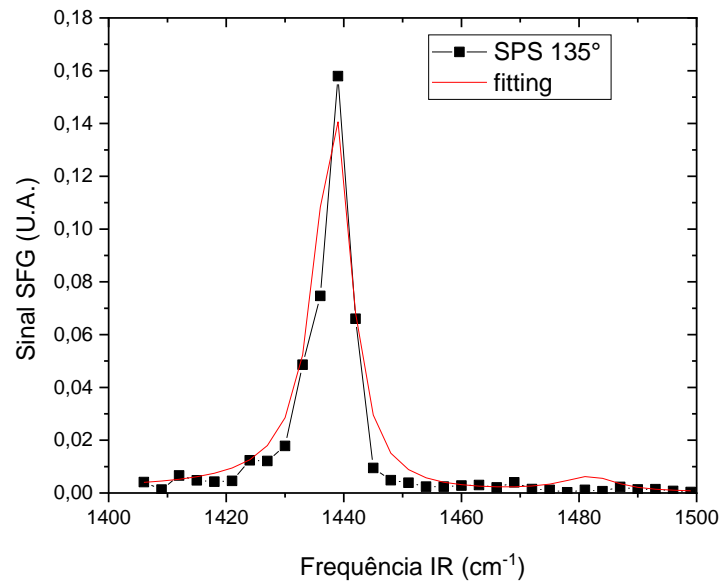
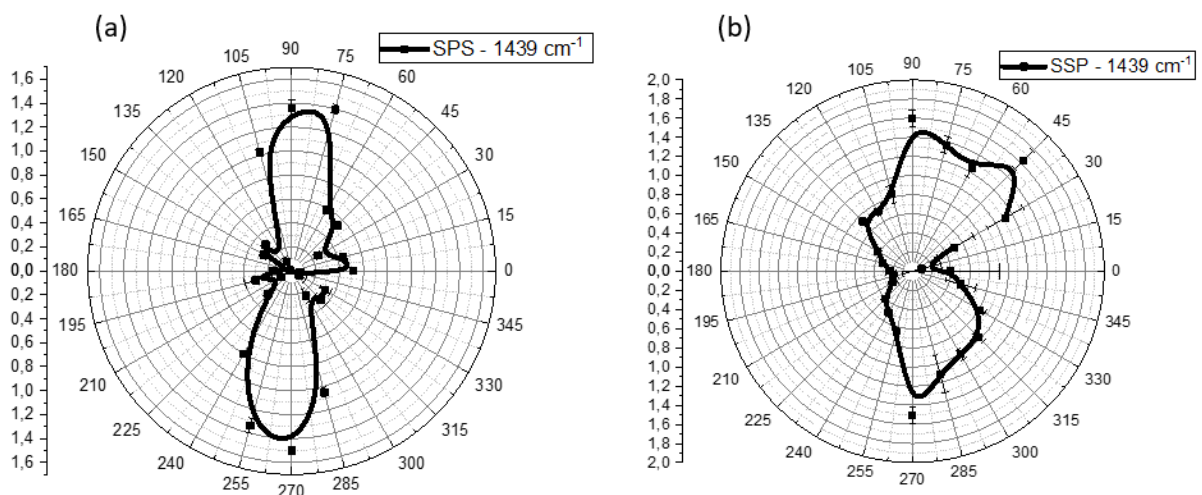


Figura 4.9- Gráfico que exemplifica o ajuste de dados realizado com a equação 16.
 Fonte: Elaborada pelo autor

Além disso é possível verificar que os pontos final e inicial da medida de anisotropia da superfície da calcita não coincidem entre si. Isso deve-se ao fato do cristal ter degraus e/ou defeitos macroscópicos que durante a medida tiveram que ser evitados para evitar o espalhamento excessivo de luz. Com isso, ao final do experimento não chegávamos exatamente ao mesmo ponto do início.



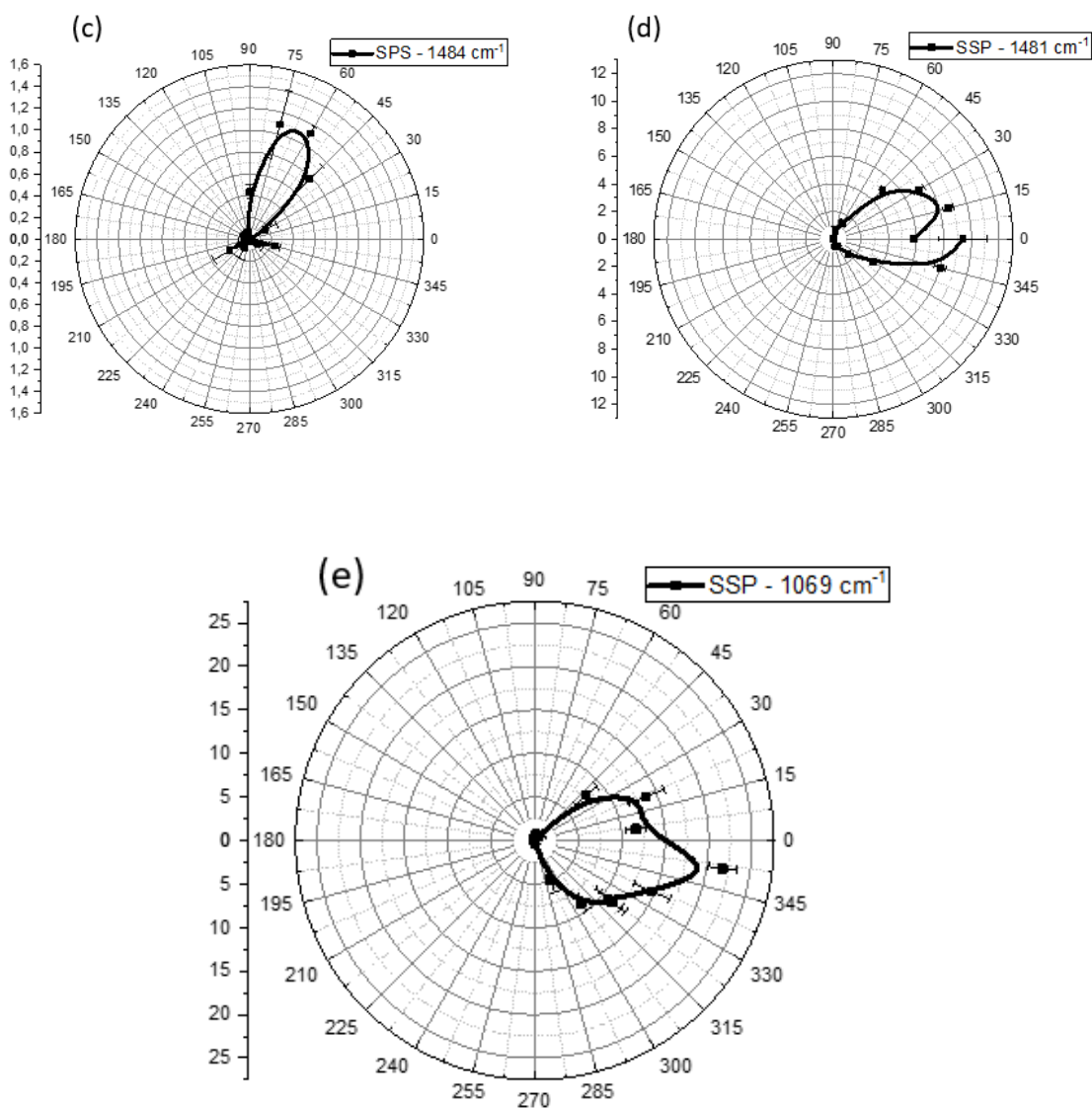


Figura 4.10 – Gráficos de dependência angular da amplitude ao quadrado: (a) SSP e (b) SPS para o pico em 1439 cm⁻¹, (c) SSP e (d) SPS para o pico em 1484cm⁻¹ e (e) SSP para o pico em 1069 cm⁻¹.

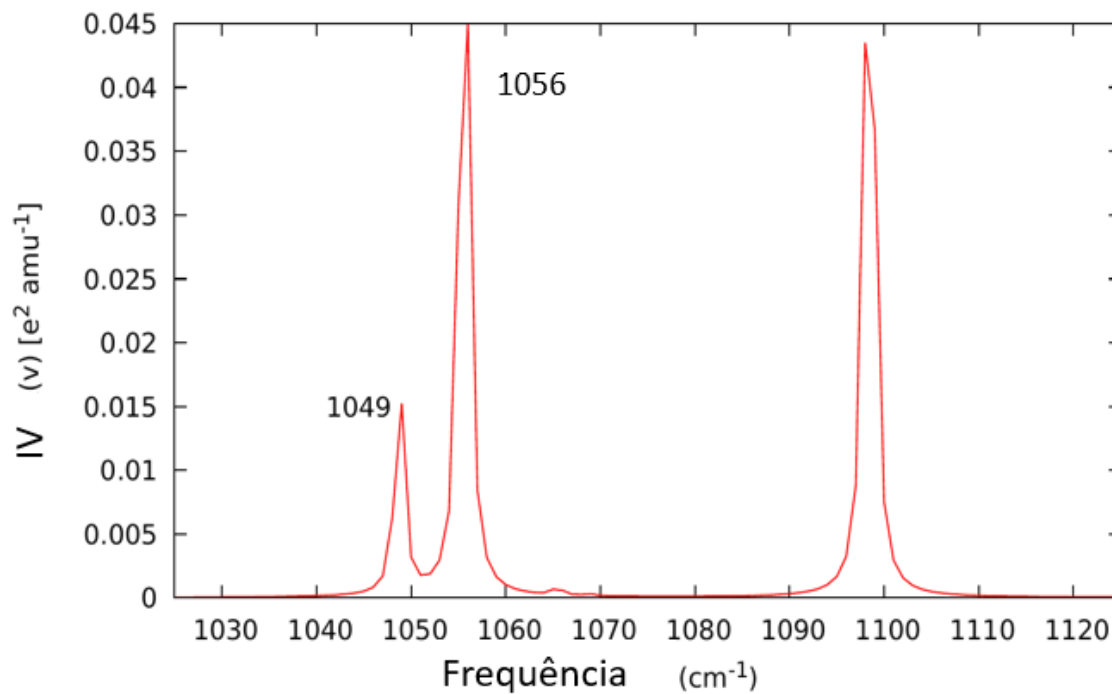
Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 Modelagem dos espectros SFG

4.3.1 Modos vibracionais

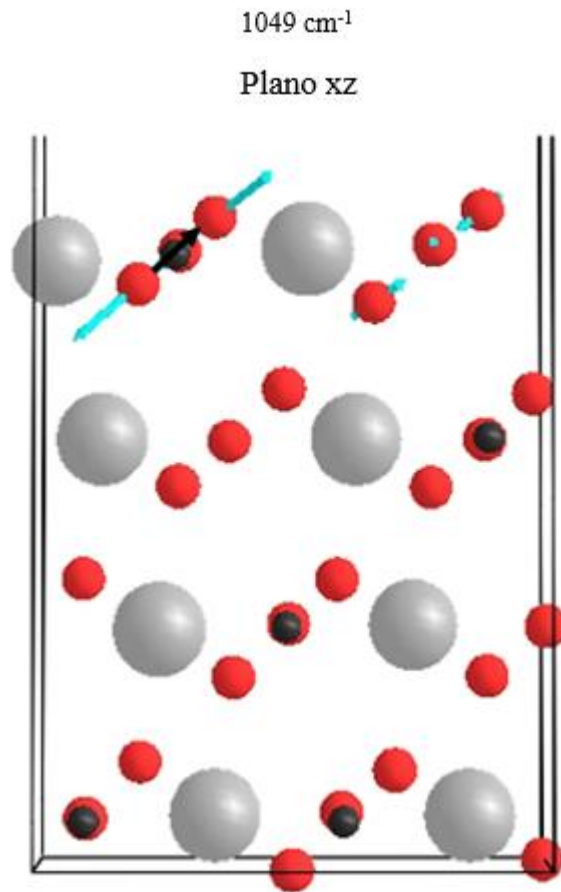
A princípio, para atribuição dos picos observados nos espectros SFG foram realizadas simulações *ab initio* pelo grupo do Professor Doutor Caetano Miranda (IFUSP), tanto da calcita *bulk* como da sua superfície (10 $\bar{1}$ 4). As figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 ilustram os espectros vibracionais obtidos e instantâneos dos movimentos atômicos de alguns modos

vibracionais representativos na simulação. Eles serviram de guia para podermos atribuir os modos observados experimentalmente nos espectros das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.



(continua)

(continuação)



(continua)

(conclusão)

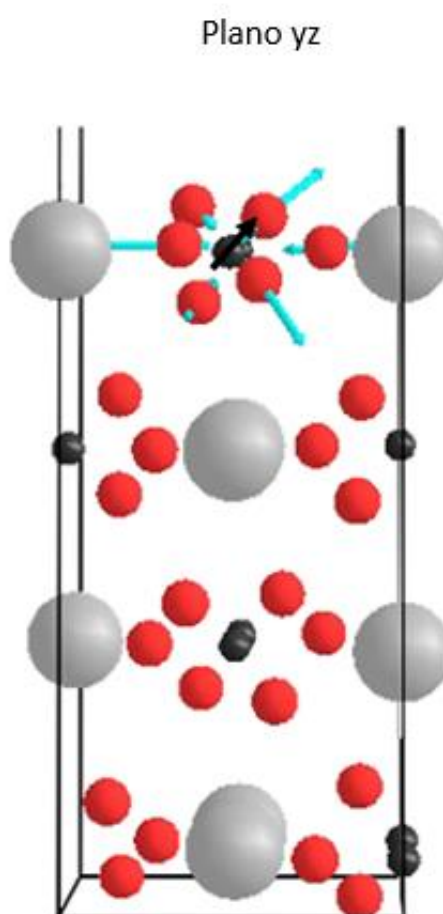


Figura 4.11– Resultados da simulação da calcita com a superfície $(10\bar{1}4)$ exposta ao vácuo, picos de baixa frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1049 cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

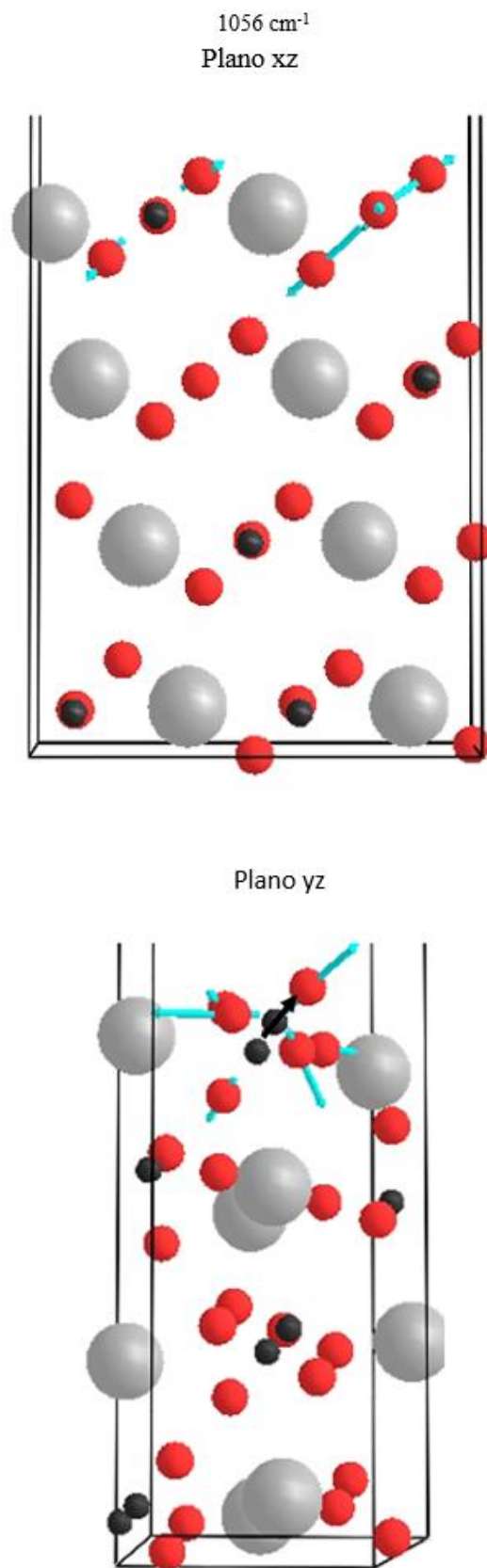
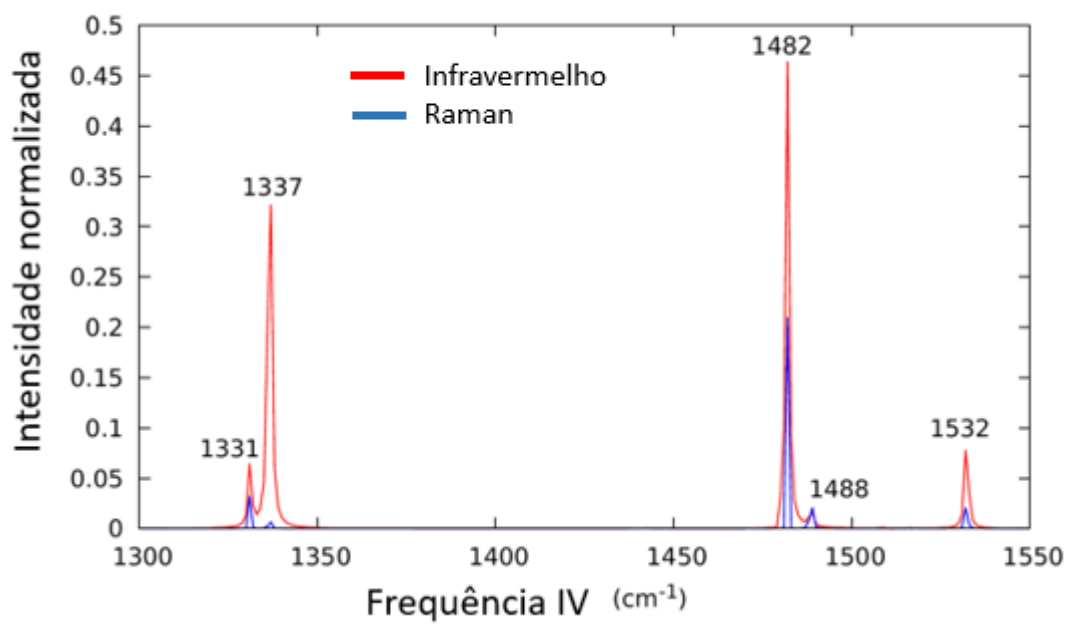
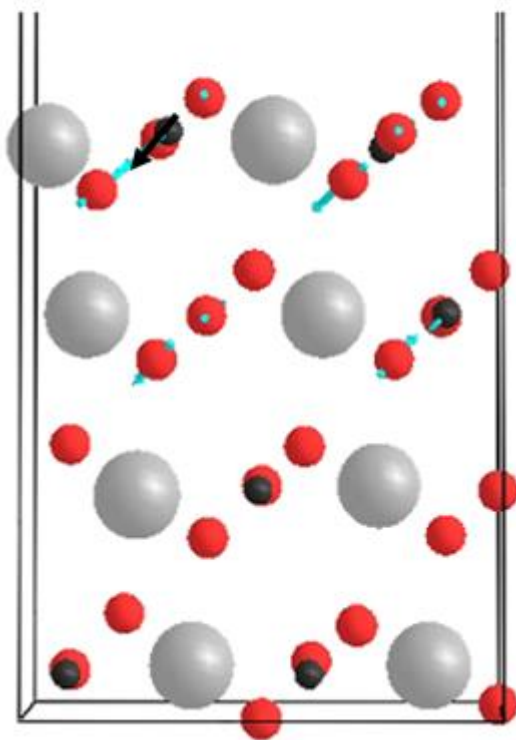


Figura 4.12– Resultados da simulação da calcita com a superfície $(10\bar{1}4)$ exposta ao vácuo, visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1056 cm^{-1} .
Fonte: Elaborada pelo autor.



1337 cm⁻¹
Plano xz



(continua)

(conclusão)

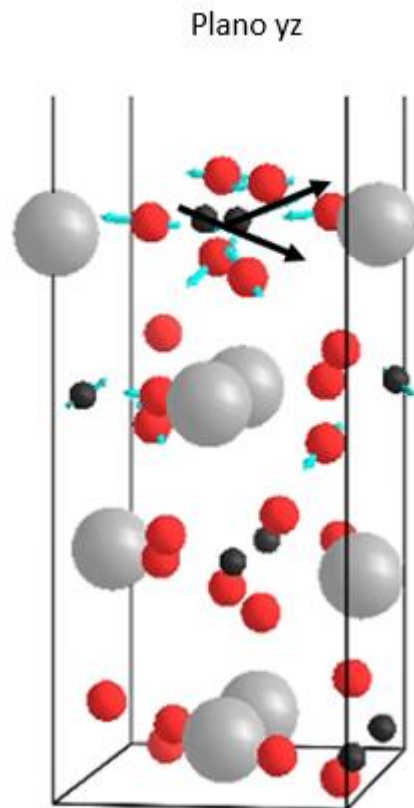


Figura 4.13– Resultados da simulação da calcita com a superfície $(10\bar{1}4)$ exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1337 cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

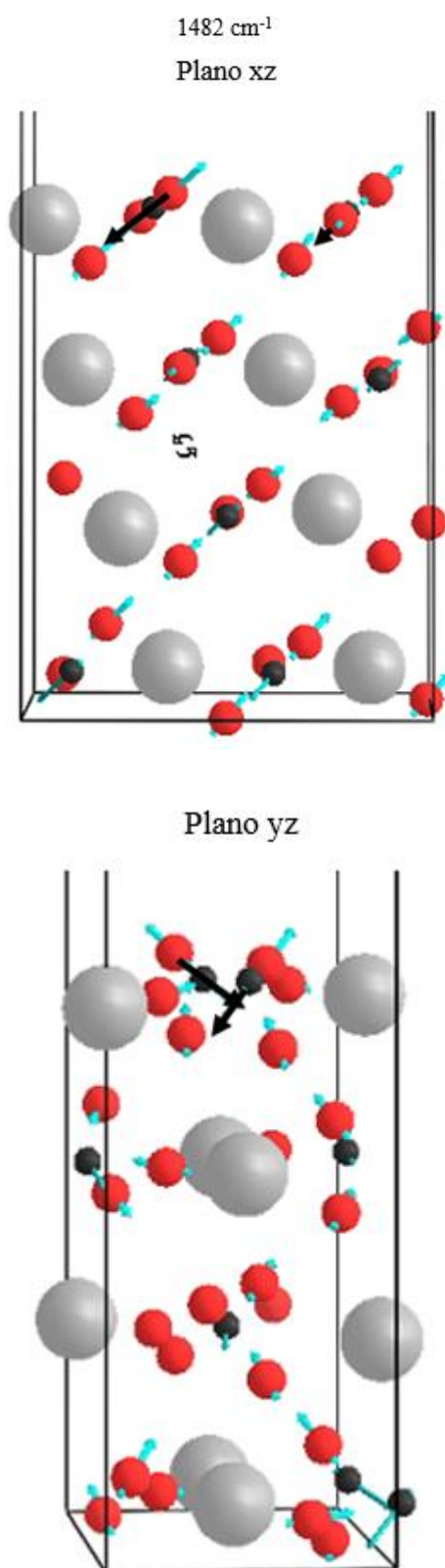


Figura 4.14– Resultados da simulação da calcita com a superfície $(10\bar{1}4)$ exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1482 cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

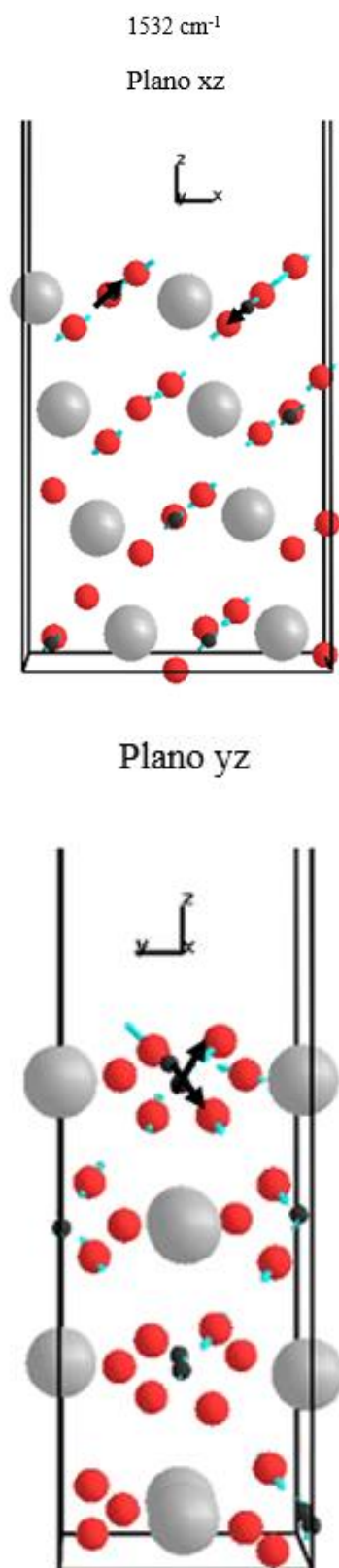


Figura 4.15– Resultados da simulação da calcita com a superfície $(10\bar{1}4)$ exposta ao vácuo, picos de alta frequência e visualização dos modos vibracionais nos planos xz e yz no referencial do cristal para o pico em 1532 cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

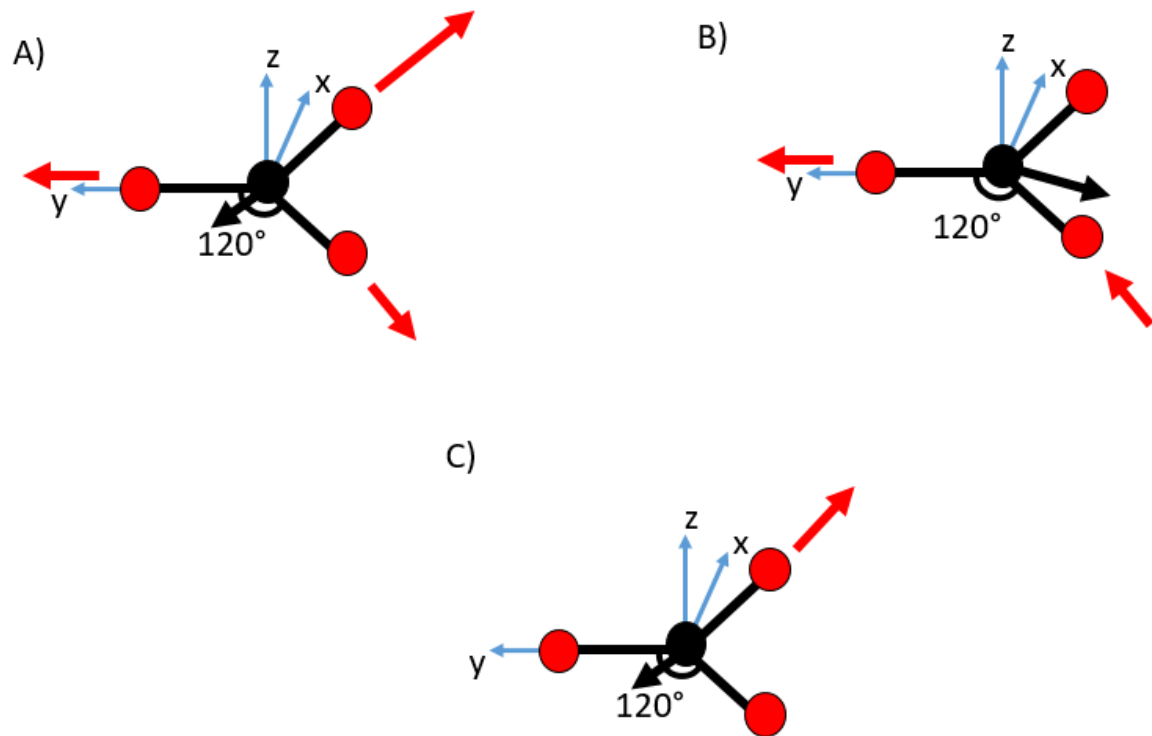


Figura 4.16 – Representação gráfica da simulação (a) CO simétrico e (b) CO assimétrico (c) CO isolado

Fonte: Elaborada pelo autor

A primeira coisa que fica evidente nas simulações, quando analisamos a vibração de um único grupo carbonato na superfície, é que as três ligações C-O deixam de ser equivalentes entre si, pois uma delas aponta para fora do cristal e não interage fortemente com íons vizinhos. Com isso, espera-se uma constante de força significativamente diferente para esta ligação. Isso tem duas consequências importantes: (i) o modo de *estiramento simétrico* terá uma amplitude maior para a ligação C-O que aponta para fora do cristal, quebrando a simetria do modo e tornando-o ativo no IR (e portanto no espectro SFG); (ii) o modo de estiramento assimétrico também perde sua degenerescência, e se divide em um modo de mais alta frequência que envolve a ligação C-O para fora, vibrando isoladamente, e outro modo de menor frequência que envolve as duas ligações C-O que estão interagindo com íons vizinhos. O primeiro será aqui denominado *estiramento CO isolado*, e o outro será o *estiramento CO assimétrico*. Assim, temos 3 candidatos para a atribuição dos picos nos espectros SFG experimentais, conforme ilustrado na Fig. 4.16.

Nas figuras anteriores (4.11 e 4.12), outro aspecto que é importante analisarmos é o acoplamento entre os grupos carbonatos vizinhos nas células unitárias, que leva à dispersão de fônons. Como temos 2 grupos carbonatos por célula unitária na superfície da calcita, espera-se que cada modo normal do carbonato se desdobre em duas vibrações, com cada grupo carbonato da célula unitária vibrando em fase ou fora de fase. Para exemplificar do que se tratam os modos em fase e fora de fase temos a seguir a figura 4.17.

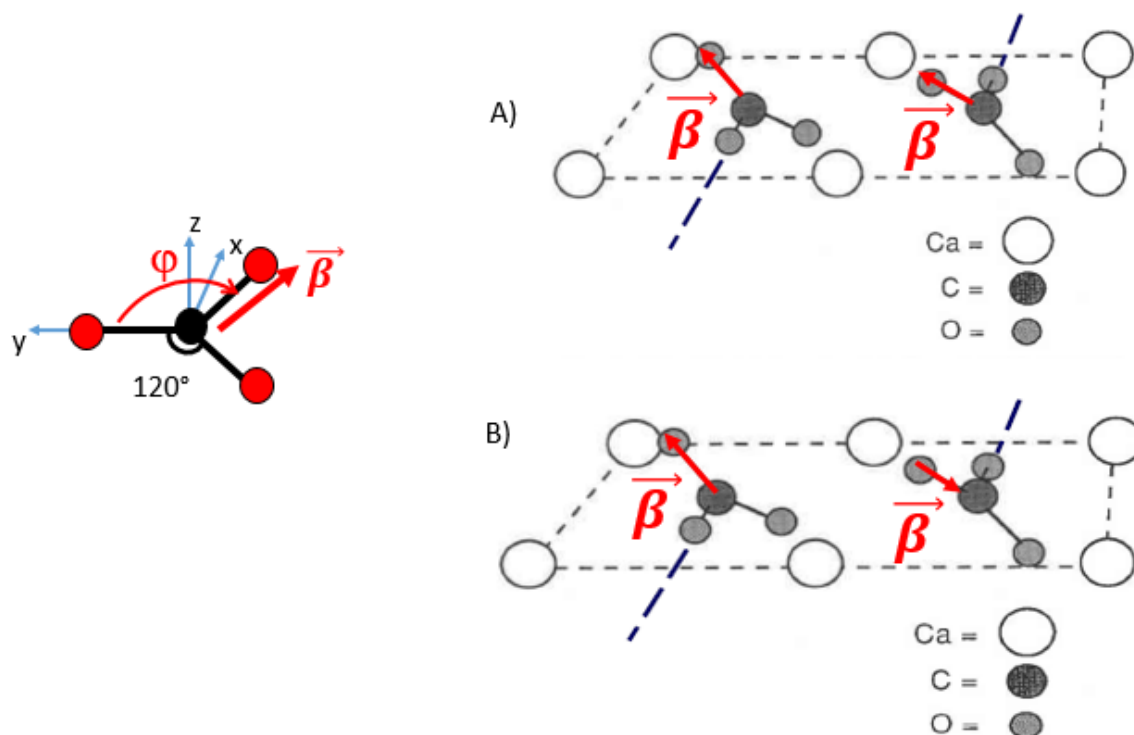


Figura 4.17– Esquema para a visualização dos modos (A) em fase (B) fora de fase em que mostramos o dipolo IR dos grupos carbonato, para o modo de vibração do tipo estiramento CO isolado. O ângulo φ do dipolo em relação ao eixo y por sua vez é dependente do tipo de vibração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Infelizmente não foi possível utilizar a simulação de forma direta para obter os modos de vibração que estávamos observando no espectro SFG, provavelmente por limitações do próprio modelo, como o uso de uma célula finita para simulação e a notória dificuldade de se obter valores precisos de frequências vibracionais em simulações computacionais, visto que elas dependem da *curvatura* das superfícies de energia potencial das moléculas. Por exemplo, algumas frequências calculadas pela simulação correspondem a majoritariamente um único grupo carbonato vibrando (ver Fig. 4.11 - plano xz), o que é incompatível com o acoplamento esperado entre os grupos vizinhos. Outro problema observado foi a dificuldade em se

distinguir modos em fase ou fora de fase, já que as frequências calculadas eram próximas entre si. Entretanto, as simulações foram cruciais para revelar a não equivalência entre as ligações C-O do grupo carbonato, e permitir a identificação dos possíveis modos de vibração do grupo carbonato isolado (Fig. 4.16).

A fim de tentar identificar se os picos nos espectros SFG correspondem a modos em fase ou fora de fase, e tentar obter algum parâmetro quantitativo sobre a orientação dos grupos carbonato na superfície, foram desenvolvidas modelagens da resposta não linear dos grupos carbonato na superfície, que serão apresentados nas próximas seções. e com isso a modelagem foi feita tomando em conta primeiramente um modelo molecular e posteriormente um modelo com o tensor Raman.

4.3.2 Modelo molecular

Com as equações apresentadas no apêndice A, podemos simular inicialmente alguns padrões de anisotropia, usando o valor esperado $\theta = 45^\circ$ da estrutura da calcita *bulk*, o ϕ esperado para cada modo normal, e uma faixa razoável de valores para r . Algumas dessas simulações estão mostradas nas Figuras 4.18 A e B, para os modos IP e OP. Uma análise detalhada dessas simulações das anisotropias baseadas nas equações do Apêndice A revela que não é possível explicá-las com as expressões para os modos OP. Portanto, chegamos à importante conclusão de que todos os modos observados nos espectros SFG das Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 são do tipo *em fase* (IP).

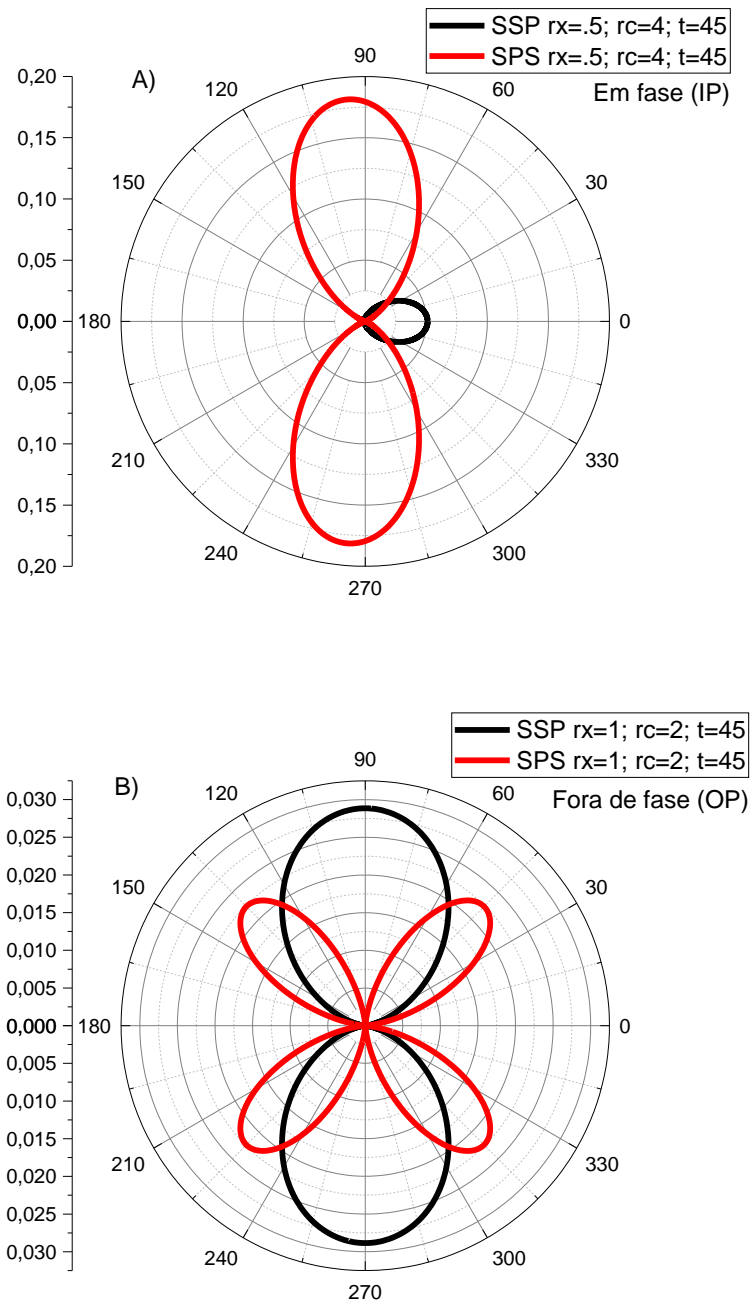


Figura 4.18 – Simulações dos plots de anisotropia utilizando as equações (45) a (48) para os modos: A) Em fase (IP) e B) Fora de fase (OP).

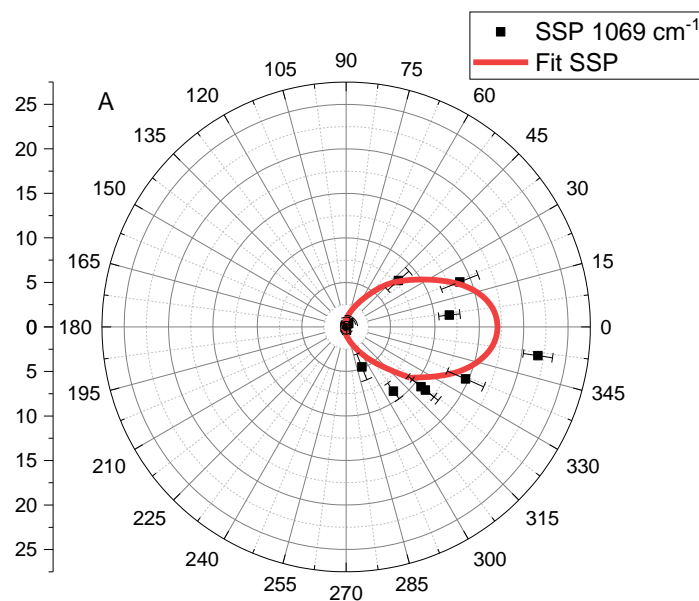
Fonte: Elaborada pelo autor.

As equações do Apêndice A também poderiam ser utilizadas para ajustar as anisotropias mostradas na Fig. 4.10, a fim de se obter a inclinação do plano dos carbonatos em relação à normal, θ , e a razão dos elementos do tensor Raman, r , para cada modo normal. Entretanto, o modelo molecular possui algumas hipóteses restritivas, como por exemplo a

hipótese de que $\alpha_{aa} = 0$, que poderiam nos levar a anisotropias e dependências com a polarização ligeiramente incorretas. Isso nos levou ao próximo modelo, no qual decidimos então modelar o tensor Raman de cada modo normal diretamente no referencial do cristal, com base apenas na simetria da superfície, sem fazer considerações adicionais sobre o tensor Raman dos grupos carbonato.

4.3.3 Ajustes com os modelos molecular e tensor Raman

Com a obtenção das equações Apêndice A foi possível realizar o ajuste das curvas de anisotropia dos três modos normais, com as duas combinações de polarização medidas, usando o modelo baseado no tensor Raman (Apêndice B). Para cada vibração foi realizado um ajuste simultâneo das duas combinações de polarização, obtendo-se os parâmetros θ , R_c , R_x e A (que não tem significado físico, pois nossas medidas estão em unidades arbitrárias).



(continua)

(conclusão)

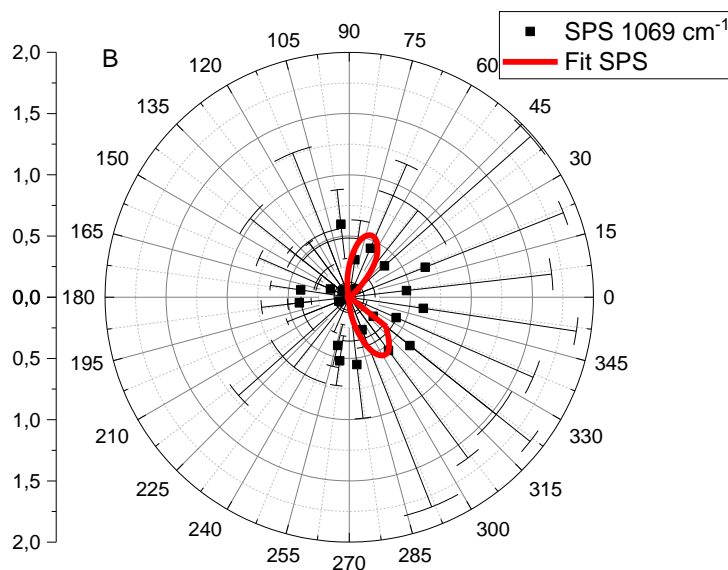


Figura 4.19 – Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($|A_q|^2$) em 1069 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície $(10\bar{1}4)$ da calcita. O ângulo $\Omega = 0$ corresponde à direção $[\bar{4}\bar{2}61]$. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as equações (41) e (42) do apêndice B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.1 – Valores para os parâmetros obtidos pela modelagem com as (41) e (42) do apêndice B da anisotropia para o pico em 1069 cm^{-1} (Figura 4.21).

Parâmetros	Valor \pm Erro
T (unid. arb.)	$18,6\pm 0,5$
R_x	$0,5\pm 0,1$
R_c	$-0,4\pm 0,2$
Θ ($^\circ$)	50 ± 10

Fonte: Elaborada pelo autor

Os ajustes da anisotropia para as duas combinações de polarização para o pico em 1069 cm^{-1} (estiramento simétrico) estão mostrados na figura 4.19, e os valores dos parâmetros obtidos estão listados na tabela 4.1. A polarização SPS apresenta anisotropia extremamente

irregular devido à ausência de picos observáveis, mas foi incluída no ajuste pois apenas essa polarização depende de R_c , e, portanto, pode fornecer uma estimativa do valor de R_c .

Para a polarização SSP podemos observar na figura 4.19 que a modelagem está em conformidade com a forma obtida experimentalmente, que corresponde a um único lóbulo ao redor do ângulo 0° .

O valor do parâmetro R_c negativo não era esperado, mas pode ser explicado pelo motivo citado anteriormente de que não há picos para SPS e a equação 42 do Apêndice B para esse modelo é a única que depende desse parâmetro R_c , pois a equação 41 do Apêndice B para SSP não depende de R_c . Isso explica a grande incerteza relativa obtida para este parâmetro. Já o valor obtido do ajuste para $\theta = 50 \pm 10^\circ$ é consistente com o valor de 45° , esperado para uma terminação ideal do volume do cristal (Fig. 1.5). O fato dos valores médios obtidos serem ligeiramente maiores que 45° possa indicar uma pequena tendência dos grupos carbonato de inclinarem seu plano em direção à superfície assim como sugere o estudo feito por GEISSBÜHLER *et al.*⁴³

Com isso foi possível retornar ao modelo molecular (como mostra a relação das equações 39 e 40 do Apêndice B que se relacionam com a equação 1 do Apêndice A) e com o valor de R_x , que para esse caso tem uma incerteza relativa não muito grande, obtivemos o valor de r para o tensor Raman do estiramento simétrico em 1069 cm^{-1} :

$$r_{x_{1069} \text{cm}^{-1}} = \frac{\alpha_{xx}}{\alpha_{yy}} = \frac{\text{sen}^2 \theta (0,75 + 0,25r)}{(0,75r + 0,25)} \quad (19)$$

$$r = 1,4 (+0,8 ; -0,4) \quad (20)$$

Esse valor é consistente com o esperado, pois um grupo carbonato isolado, cujo estiramento simétrico não é ativo no IR, deve ter $r = 1$ pela simetria C_{3v} do íon. O valor um pouco acima de 1,0 significa que há uma maior variação da polarizabilidade na direção b do que na direção c (aquela da ligação C-O que aponta para fora do cristal).

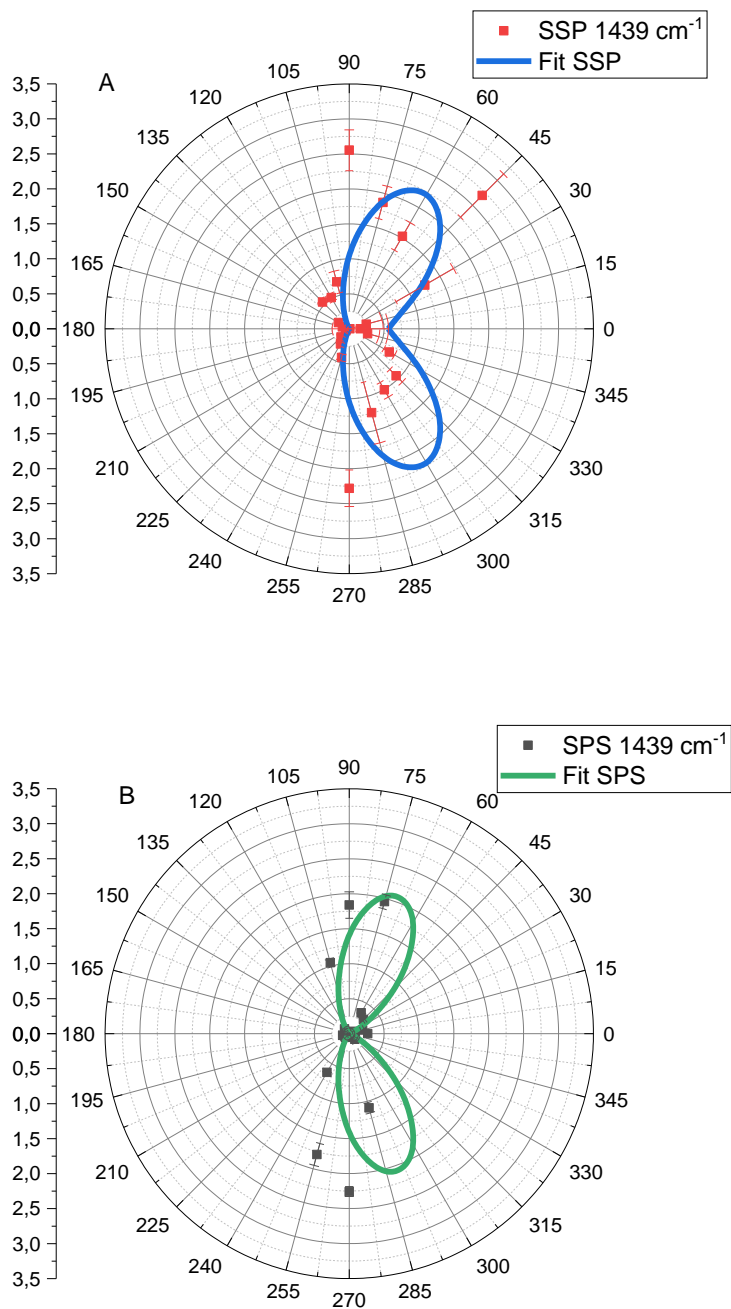


Figura 4.20 –Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($|A_q|^2$) em 1439 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície $(10\bar{1}4)$ da calcita. O ângulo $\Omega = 0$ corresponde à direção $[\bar{4}\bar{2}61]$. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as equações (41) e (42) do apêndice B.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4.2 – Valores para os parâmetros obtidos pela modelagem para o pico 1439 cm⁻¹

Parâmetros	Valor±Erro
T (Unid. Arb.)	3,3±0,6
R_x	3,5±0,7
R_c	3,3±0,7
Θ (°)	50

Fonte: Elaborada pelo autor

Os ajustes da anisotropia para as duas combinações de polarização para o pico em 1439 cm⁻¹ (estiramento assimétrico) estão mostrados na figura 4.20, e os valores dos parâmetros obtidos estão listados na tabela 4.2. Para esses ajustes, o valor do ângulo θ foi fixado em 50°, pois quando o mesmo era deixado como parâmetro livre, ele tendia a valores muito pequenos, provavelmente porque a qualidade dos dados obtidos não é muito boa. Com isso foi possível calcular r para este modo a partir de R_x e de R_c , usando a 32 do Apêndice A:

$$r_{1439 \text{ cm}^{-1}} = -0,18 \pm 0,04 \text{ (a partir de } R_x) \quad (21)$$

$$r_{1439 \text{ cm}^{-1}} = -0,19 \pm 0,03 \text{ (a partir de } R_c) \quad (22)$$

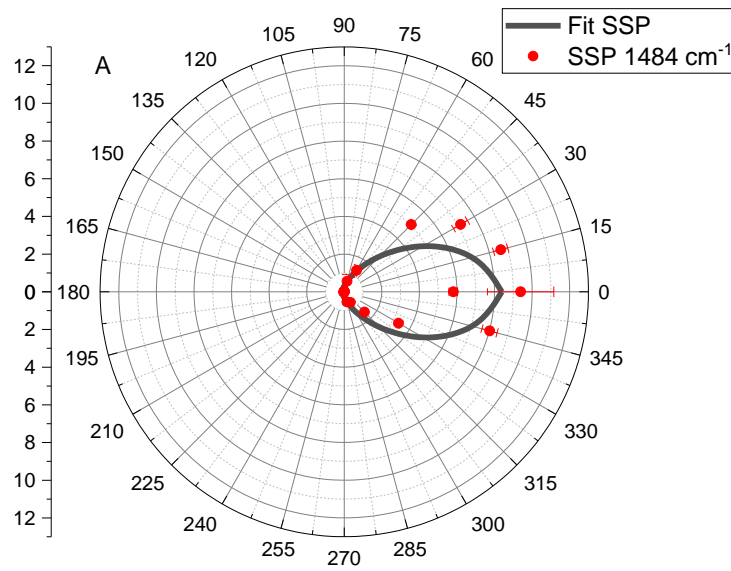
Os dois valores obtidos para r são próximos e compatíveis entre si, com uma incerteza relativamente pequena. O fato de r ser negativo indica que durante a vibração, enquanto a polarizabilidade na direção c aumenta, na direção b ela diminui (ou vice-versa). O valor em módulo bem menor que 1 indica que há uma maior mudança na polarizabilidade ao longo da direção c (ligação C-O que aponta para fora), do que na direção b . A razão R_c/R_x foi calculada diretamente dos valores da tabela 4.2, e representa a razão entre as componentes α_{xz} e α_{xx} :

$$\frac{R_c}{R_x} = 0,9 \pm 0,4 \quad (23)$$

Da equação 1 do Apêndice A é possível obter o valor da razão R_c/R_x utilizando o ângulo θ e sua incerteza (do ajuste do pico em 1069 cm^{-1}), da seguinte forma:

$$\frac{R_c}{R_x} = \frac{\text{sen}\theta\text{cos}\theta(0,75+0,25r)}{\text{sen}^2\theta(0,75+0,25r)} = \frac{1}{\text{tg}\theta} = 0,83 \pm 0,34 \quad (24)$$

Que é consistente com o valor determinado diretamente dos valores ajustados de R_c e R_x .



(continua)

(conclusão)

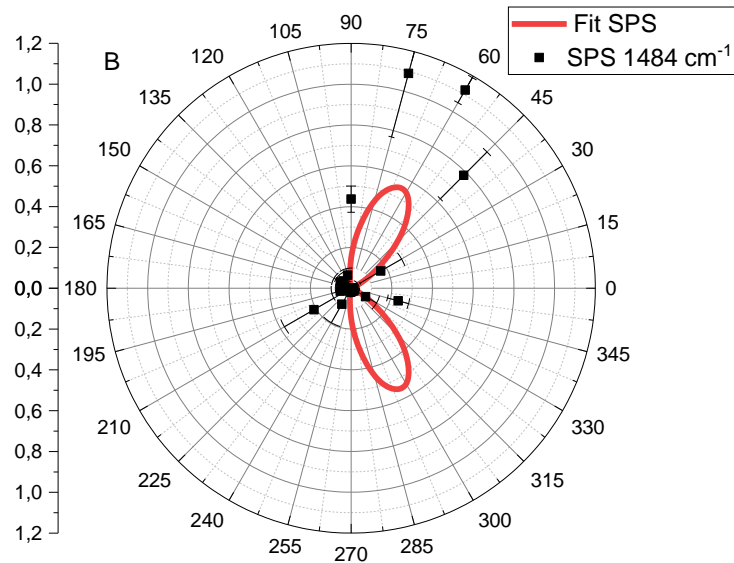


Figura 4.21 – Anisotropia do módulo quadrado da amplitude do pico ($|A_q|^2$) em 1484 cm^{-1} na polarização (A) SSP e (B) SPS, para a superfície $(10\bar{1}4)$ da calcita. O ângulo $\Omega = 0^\circ$ corresponde à direção $[\bar{4}\bar{2}61]$. Os pontos foram obtidos dos ajustes dos espectros com a equação (16), e a linha sólida é um ajuste com as (41) e (42) do apêndice B.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3 – Valores para os parâmetros obtidos pela modelagem para o pico 1484 cm^{-1}

Parâmetros	Valor \pm Erro
T (Unid. Arb.)	$12,7\pm 0,3$
R_x	$0,4\pm 0,1$
R_c	$-0,3\pm 0,2$
Θ ($^\circ$)	$48,2\pm 12,9$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os ajustes da anisotropia para as duas combinações de polarização para o pico em 1484 cm^{-1} (estiramento CO isolado) estão mostrados na figura 4.21, e os valores dos

parâmetros obtidos estão listados na tabela 4.3. Novamente o valor do parâmetro R_c negativo não era esperado, mas pode ser explicado pelo mesmo motivo citado anteriormente para o estiramento simétrico: não há picos intensos para SPS e ela é a única polarização que depende desse parâmetro R_c . Isso explica a grande incerteza relativa obtida para este parâmetro. Já o valor obtido do ajuste para $\theta = 48 \pm 13^\circ$ também é consistente com o valor de 45° , esperado para uma terminação ideal do volume do cristal (Fig. 1.5). Embora as incertezas em θ sejam grandes para os ajustes dos dois modos (1069 e 1484 cm^{-1}), como discutido também para o resultado anterior o fato dos valores médios obtidos serem ligeiramente maiores que 45° possa indicar uma pequena tendência dos grupos carbonato de inclinarem seu plano em direção à superfície assim como sugere o estudo feito por GEISSBÜHLER *et al.*⁴³

Com esses resultados, mais uma vez foi possível obter o valor de r a partir de θ e R_x (que tem menor incerteza), como descrito anteriormente para o caso de 1069 cm^{-1} :

$$r_{1484 \text{ cm}^{-1}} = 1,94 (+0,7; -0,5) \quad (25)$$

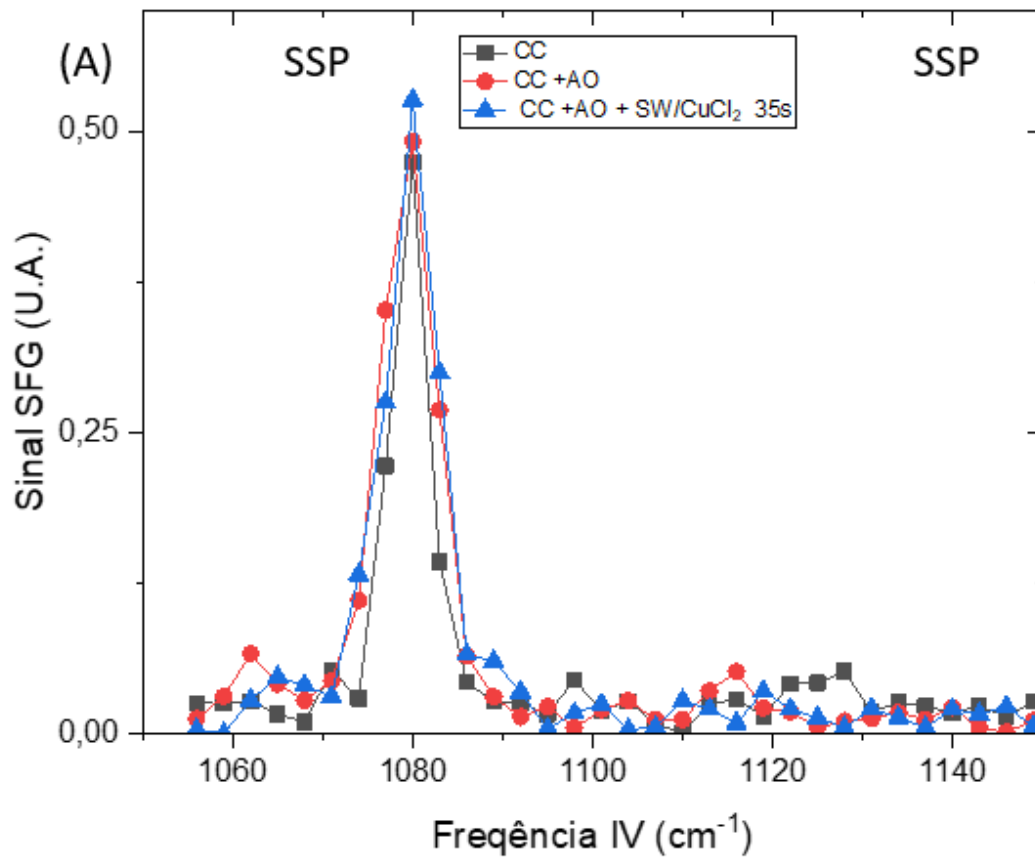
Outra conclusão que podemos obter com esses resultados é que as vibrações em 1069 e 1484 cm^{-1} são parecidas do ponto de vista da modelagem (mesma direção do dipolo infravermelho, diferindo apenas no valor de r para o modo normal) e também do ponto de vista da anisotropia e da dependência com a polarização, onde ambas possuem a maior amplitude em SSP, sendo a anisotropia com um lóbulo em torno de $\Omega = 0^\circ$, e a amplitude em SPS é bem menor do que em SSP para 1484 cm^{-1} , mas talvez por algum problema experimental nenhum pico é observado em SPS para 1069 cm^{-1} já que a modelagem indica que deveria haver algo semelhante observado em 1484 cm^{-1} .

4.4 Modificação da superfície da calcita com ácido octanóico e limpeza com solução salina de cobre

Os resultados de estudos preliminares para limpeza do óleo depositado sobre a calcita clivada utilizando duas metodologias (*low-salinity* e limpeza com água do mar adicionada de cloreto de cobre) serão apresentados e discutidos nesta seção. Os procedimentos de deposição de óleo e limpeza com solução de água do mar contendo cloreto de cobre foram descritos na seção 3. A ênfase foi em investigar se a interação da calcita com o óleo modelo ou os íons de cobre afeta o espectro vibracional dos grupos carbonato na calcita.

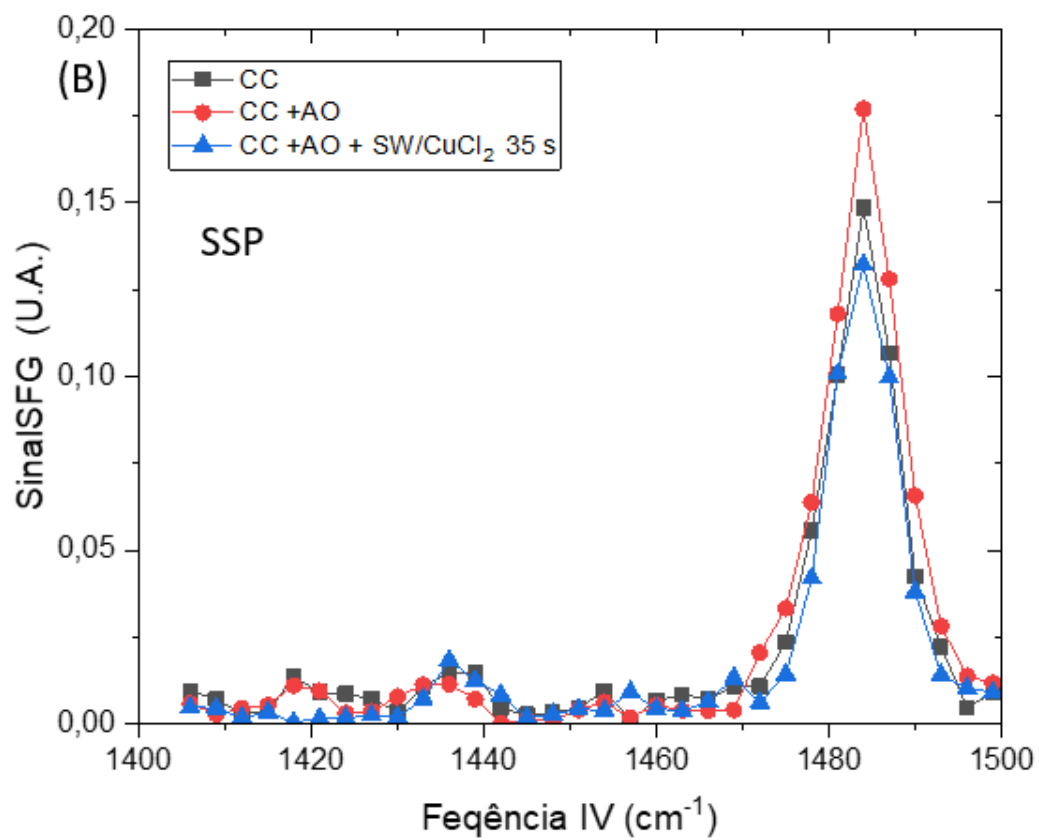
4.4.1 Espectroscopia SFG da superfície da calcita antes e após limpeza

Nesse ponto do projeto foi preciso verificar se a deposição de óleo e da solução de limpeza com cobre seriam capazes de modificar o aspecto dos espectros SFG característicos da superfície da calcita clivada.



(continua)

(continuação)



(continua)

(conclusão)

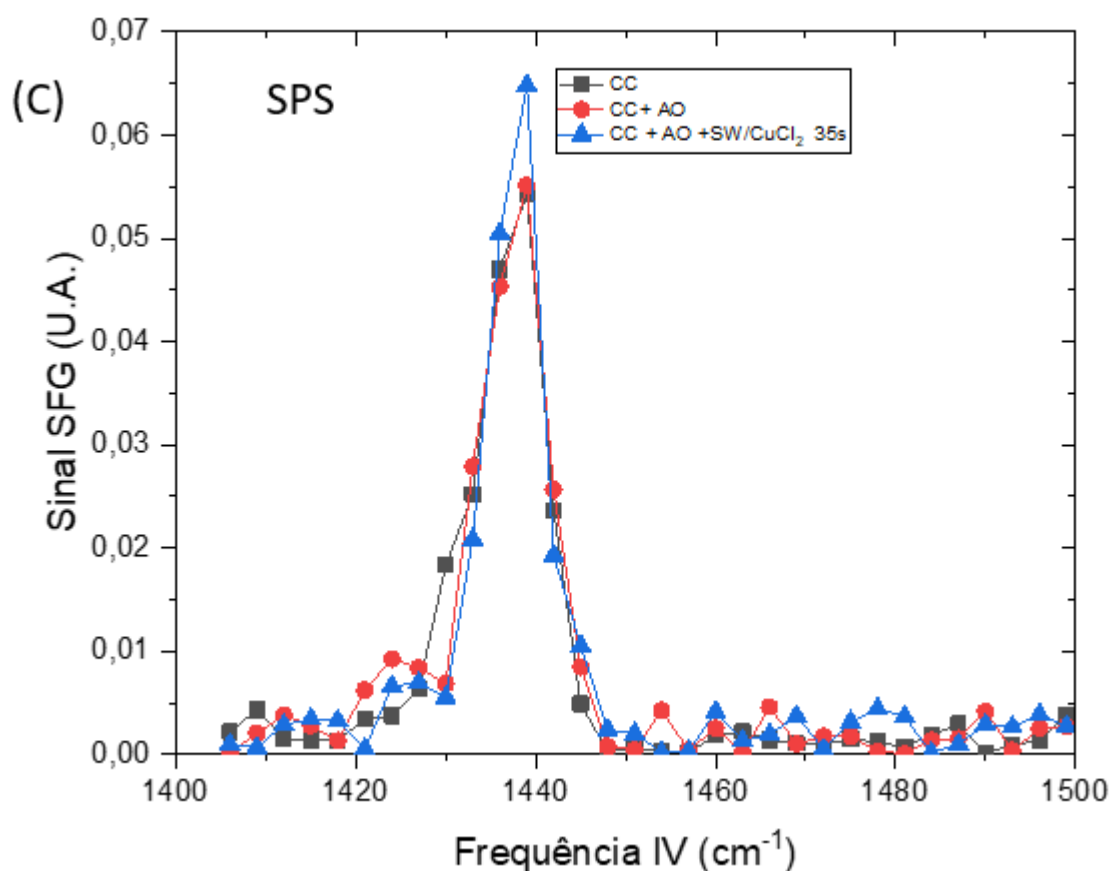


Figura 4.22 – Espectros SFG da calcita clivada antes (quadrados) e depois da modificação com ácido octanóico (AO - círculos) e posteriormente após o enxágue do AO com água do mar (SW) com a adição de CuCl_2 0,2 g/L por 35 s (triângulos): (A) Conjunto de polarização SSP na faixa de frequência $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$; (B) SSP e (C) SPS na faixa de frequência $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

O experimento realizado (figura 4.22) visou investigar a interação dos grupos carbonatos presentes na superfície da calcita com a solução de água do mar com cloreto de cobre que a princípio era tida como uma boa candidata para solução de remoção do petróleo adsorvido. Experimentos prévios²³ de espectroscopia SFG mostraram que o AO é completamente removido da calcita, até a última monocamada, por esta solução de enxágue. Nesse experimento fica claro que os espectros SFG são praticamente idênticos, o que sugere que as interações com o AO ou íons de cobre não afetam o espectro vibracional nem a ordem preferencial dos íons carbonatos na superfície da calcita. Um outro experimento feito com o aumento da concentração de cloreto de cobre para 2 g/L e tempo de exposição da amostra

modificada com óleo por 5 minutos (Figura 4.23), mas novamente nenhuma alteração evidente foi observada.

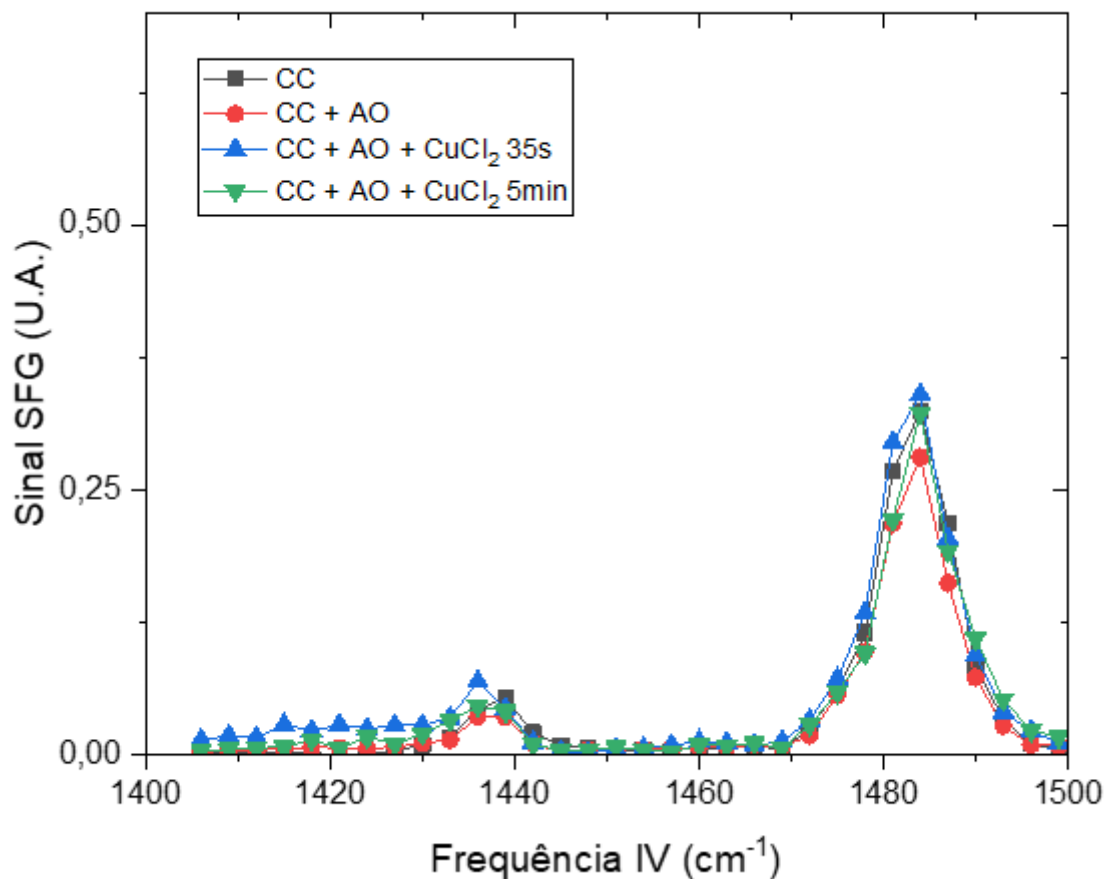


Figura 4.23 – Espectros SFG da calcita clivada (quadrado) antes e depois da modificação com ácido octanóico (AO - círculos) e posteriormente após ao enxágue com água do mar (SW) com a adição de CuCl_2 2 g/L por 35 s (triângulos azuis) e 5 minutos (triângulos verdes) no conjunto de polarização SSP na faixa de frequência 1400-1500 cm^{-1} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura da superfície da calcita antes e após a limpeza

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram feitas para entender como a superfície da calcita seria afetada pelas diferentes soluções de enxágue. A superfície (com ou sem ácido octanóico) foi exposta às soluções de enxágue (SW com CuCl_2 e água ultrapura (UPW) com CuCl_2). As imagens obtidas estão representadas nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26.

Foi feito inicialmente um teste na calcita clivada em que a mesma foi exposta à água ultrapura (UPW) por 3 horas para entender se apenas água seria capaz de mudar a estrutura da

superfície. Esse resultado (figura 4.24) pode ser comparado com a figura 4.2 onde há apenas a calcita clivada. Não é possível observar nenhuma mudança óbvia.

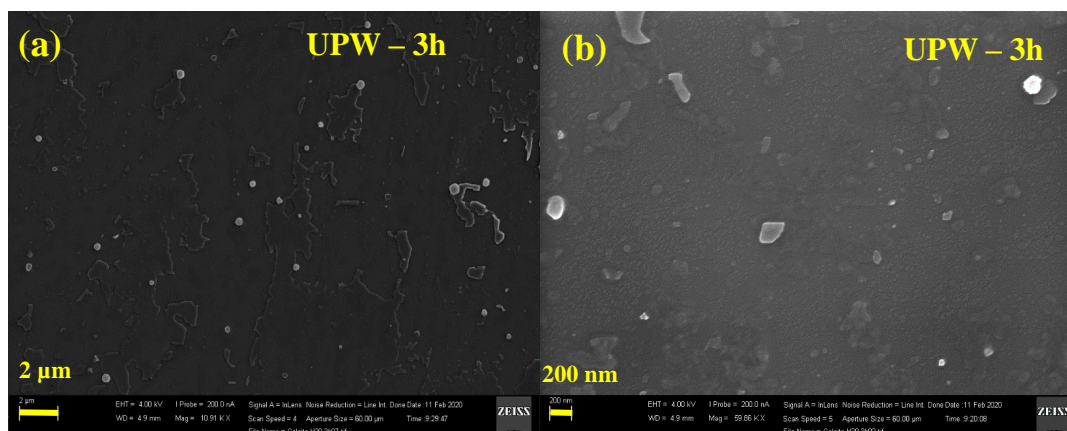


Figura 4.24 – Imagens de SEM (a) e (b) duas amostras distintas de calcita clivada após 3 horas em UPW

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 4.25 todas as três superfícies estavam em contato com cloreto de cobre (0,2 g/L) nas suas respectivas soluções. Resultados similares foram obtidos para uma concentração mais alta de CuCl_2 (2 g/L), mostrados na figura 4.26. Percebe-se uma pequena mineralização, formando um recobrimento quase uniforme, quando a calcita clivada é exposta a UPW contendo 0,2 g/L de CuCl_2 por 3 h. Quando a UPW+ CuCl_2 é substituída por SW+ CuCl_2 , a mineralização na superfície é maior e surgem estruturas granulares, que podem ser observadas na figura 4.25 – c, d, e, f, e na figura 4.26 – c, d, e, f, e são partículas contendo cobre (os cristais em forma de paralelepípedo na figura 4.25-e,f são da secagem de SW, provavelmente NaCl), sendo isso confirmado por EDS (figura 4.27). Mas é interessante notar que quando a superfície da calcita é inicialmente recoberta com uma fina camada de AO, a mineralização parece ocorrer de forma mais rápida e completa (figuras 4.25 e 4.26, painéis e,f). Tais resultados corroboram os resultados de nossos colaboradores da UNICAMP (Prof. Dr. Edvaldo Sabadini), onde é mostrada a formação de partículas contendo cobre (minerais de carbonato e hidróxido de cobre como azurita e atacamita). Alguns estudos já mostraram a possibilidade dessa formação⁸⁹. Surpreendentemente, apesar da presença dessa mineralização, não há alteração nos espectros SFG da calcita, como pode ser observado nas figuras 4.22 e 4.23.

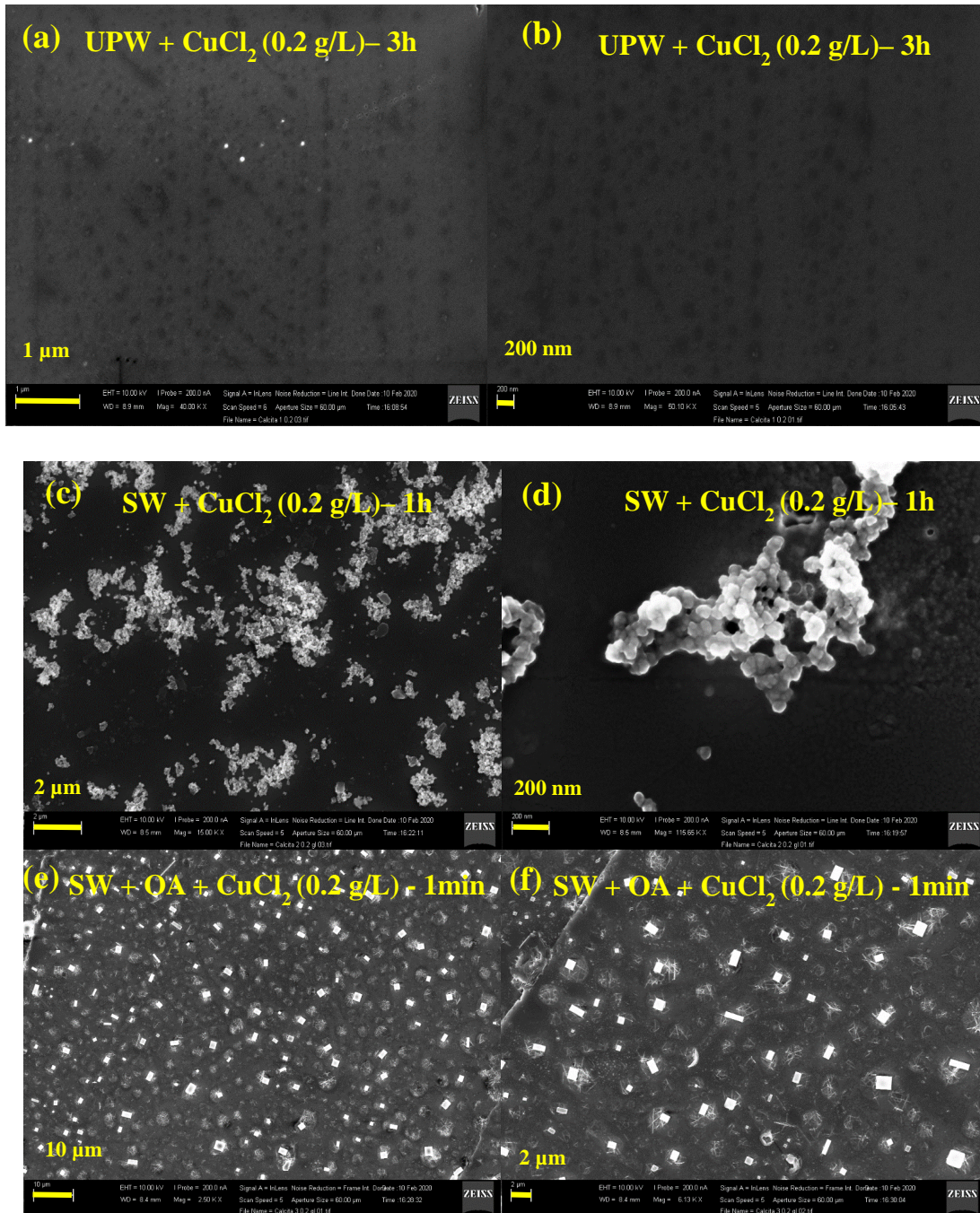


Figura 4.25– Imagens de SEM de calcita clivada antes e depois da exposição à solução de SW com CuCl₂ (0,2 g/L): (a) e (b), depois de 3 horas em UPW; (c) e (d): depois de uma hora em solução SW com CuCl₂; (e) e (f) calcita clivada inicialmente coberta com ácido octanóico (do inglês Octanoic acid, OA) depois de 1 minuto em solução de SW com CuCl₂.

Fonte: Elaborada pelo autor.

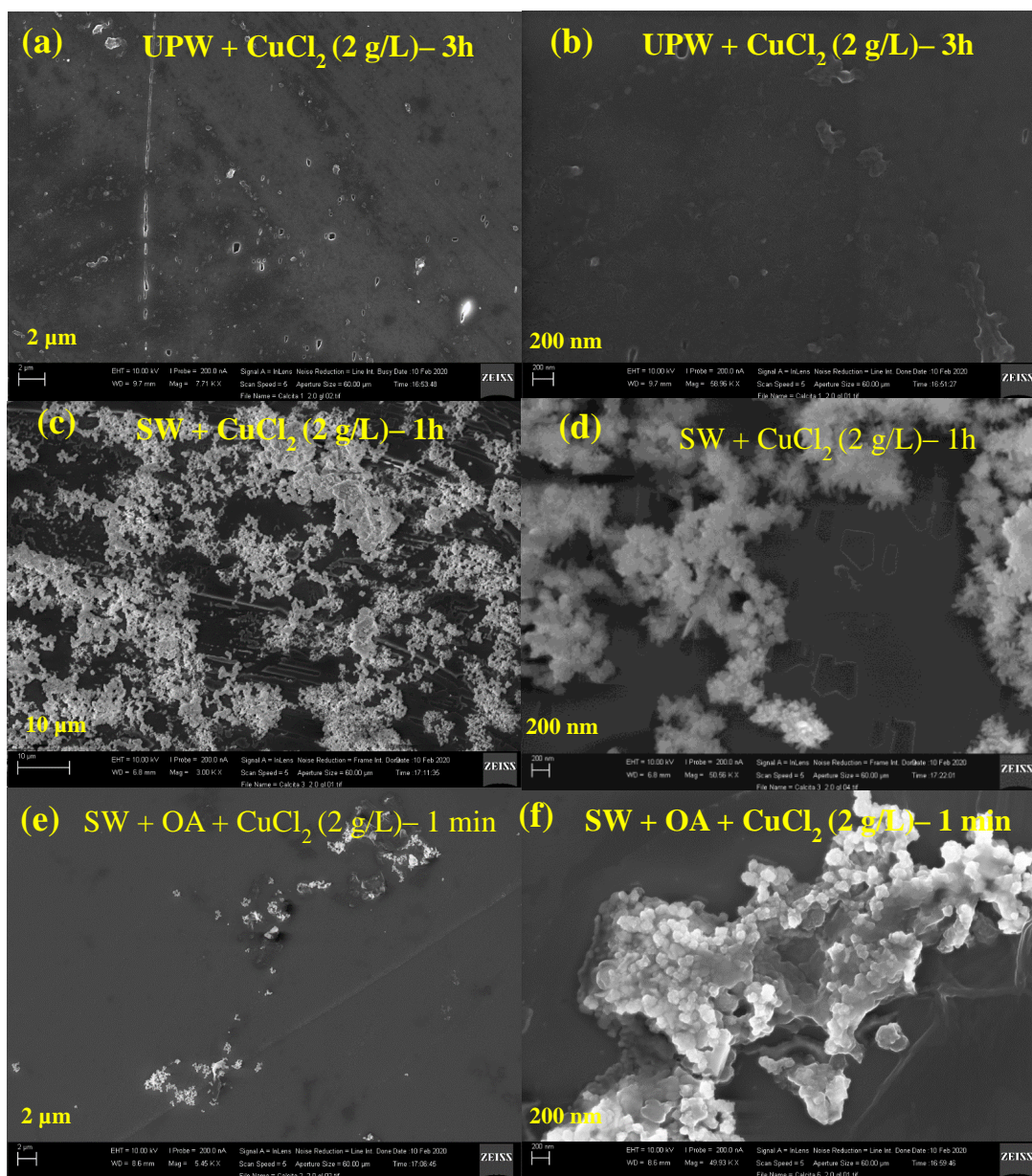


Figura 4.26– Imagens de SEM de calcita clivada antes e depois da exposição à solução de SW com CuCl₂ (2 g/L): (a) e (b), depois de 3 horas em UPW; (c) e (d): depois de uma hora em solução SW com CuCl₂; (e) e (f) calcita clivada inicialmente coberta com ácido octanóico (do inglês *Octanoic acid*, OA) depois de 1 minuto em solução de SW com CuCl₂.

Fonte: Elaborada pelo autor.

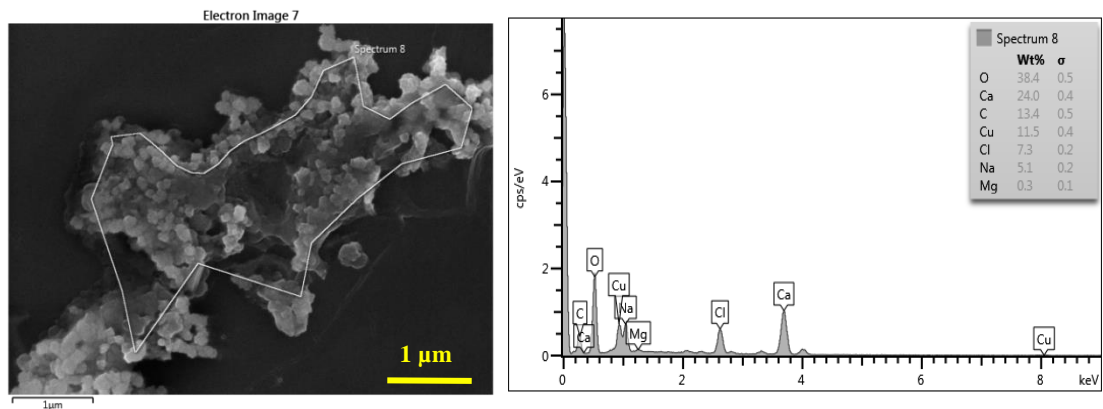


Figura 4.27– EDS da imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra da figura 4.26-f (Calcita clivada + OA depois de 1 minuto em SW + CuCl_2 (2 g/L))
Fonte: Elaborada pelo autor

5 Conclusões

Com este trabalho buscou-se entender o espectro SFG da superfície (10 $\bar{1}4$) da calcita⁹⁰⁻⁹¹ e obter informações sobre a organização dos íons carbonato nesta superfície da calcita. Inicialmente foi necessário encontrar uma metodologia de preparação da superfície que garantisse uma superfície livre de contaminações e que produzisse resultados reprodutíveis. Várias dificuldades para a obtenção do espectro característico da superfície de clivagem da calcita foram encontradas, mas o que nos levou a essas dificuldades foi o desejo de otimizar a amostra para a obtenção de espectros de boa qualidade.

Primeiramente tentamos várias formas para aumentar a refletividade do cristal de calcita, para que não houvesse espalhamento de luz e para que não perdêssemos parte do sinal SFG. Entretanto as metodologias de polimento (alumina e carbonato de sódio em matriz de cera de abelha) e limpeza (isopropanol e plasma de oxigênio) se mostraram inadequadas, pois os espectros obtidos não eram reprodutíveis.

Experimentos de AFM e MEV comprovaram que havia uma modificação sendo realizada na superfície da calcita. Com isso, o protocolo para os demais experimentos tornou-se a clivagem de uma nova amostra imediatamente antes do uso, para garantir que não tínhamos contaminação de orgânicos na superfície.

A partir desse protocolo de preparação da superfície estabelecido, pudemos iniciar o estudo da superfície de forma mais minuciosa com o uso de espectroscopia SFG, onde primeiramente estabelecemos as regiões onde podíamos obter os espectros (1069, 1439 e 1484 cm^{-1}) e o conjunto de polarizações também. Com isso fomos capazes de observar que havia uma dependência do ângulo no qual a amostra de calcita era posicionada.

Com tal informação, foi realizado então um estudo de anisotropia da superfície de clivagem da calcita. O estudo nos trouxe gráficos polares em que foi necessário realizar uma padronização de ângulos, para que os resultados pudessem ser comparados. Após essa padronização e obtenção dos resultados, o próximo passo tornou-se a atribuição dos picos aos modos vibracionais do carbonato.

Os principais resultados são a obtenção de uma possível atribuição de picos com o uso da modelagem proposta em que o pico em 1069 cm^{-1} equivale a um estiramento simétrico do carbonato que se tornou ativo em IR e por isso é visível, os picos em 1439 e 1484 cm^{-1} correspondem aos estiramentos assimétricos do carbonato e além disso a modelagem traz uma

informação importante de que o carbonato que está fora do plano de clivagem tende a sofrer uma inclinação em direção ao plano de clivagem como proposto por GEISSBÜHLER *et al.*⁴³ Entretanto, tal conclusão não é definitiva dado ao fato de que há controvérsias entre a direção da inclinação do carbonato e o erro associado à nossa medida também é elevado.

Os resultados preliminares de modificação com ácido octanóico na superfície da calcita e então o uso de uma solução de água do mar sintética com cobre indicam que não há modificação do espectro da superfície da calcita nas regiões de estiramento do carbonato, o próximo passo é verificar se a solução de cobre é capaz de remover completamente (até a última monocamada) o óleo presente na rocha.

Além disso, os resultados de MEV indicam que quando a superfície da calcita é inicialmente recoberta com uma fina camada de AO, a mineralização parece ocorrer de forma mais rápida e completa. Tais resultados corroboram os resultados de nossos colaboradores da UNICAMP (Prof. Dr. Edvaldo Sabadini), onde é mostrada a formação de partículas contendo cobre (minerais de carbonato e hidróxido de cobre como azurita e atacamita).

Tal conhecimento servirá de base para estudos posteriores mais detalhados, buscando compreender a interação da calcita com moléculas orgânicas e íons adsorvidos⁹². Sendo assim, esse trabalho apresenta extrema importância na futura formulação de soluções capazes de remover o petróleo completamente das rochas onde ele se encontra.⁹³⁻⁹⁶

O projeto também mostra uma relevância no que diz respeito à parte ambiental, pois aumentando a eficiência da extração de petróleo, menos materiais nocivos ao meio ambiente serão despejados nos oceanos e além disso a recuperação de petróleo será aumentada e isso acaba tendo um impacto positivo na economia dos países envolvidos. O que acaba deixando a balança positiva quando se fala de danos ambientais, é que os materiais muitas vezes utilizados estão no próprio local de extração e então não há uma adição de materiais que poderiam se tornar tóxicos ao ambiente.

REFERÊNCIAS

- 1 DUKE, C. B. The birth and evolution of surface science: child of the union of science and technology. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 100, n. 7, p. 3858–3864, 2003.
- 2 MA, Z.; ZAERA, F. Organic chemistry on solid surfaces. **Surface Science Reports**, v. 61, n. 5, p. 229–281, 2006.
- 3 ALEKSECHKIN, N. V. Surface effects in droplet nucleation. **Journal of Aerosol Science**, v. 116, n. December 2017, p. 1–24, 2018.
- 4 GEISSLER, P. L. Water interfaces, solvation, and spectroscopy. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 64, p. 317–337, 2013.
- 5 MICHOT, L. J. *et al.* Water organisation at the solid–aqueous solution interface. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 334, n. 9, p. 611–631, 2002.
- 6 ALLENSTEIN, U. *et al.* Coupling of metals and biominerals: characterizing the interface between ferromagnetic shape-memory alloys and hydroxyapatite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 28, p. 15331–15338, 2015.
- 7 SETHMANN, I.; LUFT, C.; KLEEBE, H. J. Development of phosphatized calcium carbonate biominerals as bioactive bone graft substitute materials, part I: incorporation of magnesium and strontium ions. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9, n. 4, 2018.
- 8 JOVANOVIĆ, I.; MILJANOVIĆ, I. Contemporary advanced control techniques for flotation plants with mechanical flotation cells - a review. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 228–249, 2015.
- 9 AZIZ, H.; TUNIO, S. Q. Enhancing oil recovery using nanoparticles - a review. **Advances in Natural Sciences: nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 3, p. 033001, 2019.
- 10 SONG, Z. *et al.* A critical review of CO₂ enhanced oil recovery in tight oil reservoirs of North America and China. **Fuel**, v. 276, p. 118006, 2020. DOI: 10.2118/196548-MS.
- 11 GAS MARKET REPORT. **Q4 2021** – analysis - IEA. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/gas-market-report-q4-2021>. Acesso em: 15 jul. 2021.
- 12 AL ADASANI, A.; BAI, B. Analysis of EOR projects and updated screening criteria. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 79, n. 1–2, p. 10–24, 2011.
- 13 SARI, A. *et al.* Drivers of low salinity effect in carbonate reservoirs. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 9, p. 8951–8958, 2017.
- 14 SHENG, J. J. Critical review of low-salinity water flooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 120, p. 216–224, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.05.026.
- 15 YAHYA, N. *et al.* Cobalt ferrite nanoparticles: an innovative approach for enhanced oil recovery application. **Journal of Nano Research**, v. 17, p. 115–126, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.17.115.
- 16 KAMAL, M. S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 19, n. 2, p. 223–236, 2016.

- 17 SHENG, J. J. Critical review of alkaline-polymer flooding. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 7, n. 1, p. 147–153, 2017.
- 18 XIE, Q. *et al.* A pH-resolved wettability alteration: implications for CO₂-assisted EOR in carbonate reservoirs. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 12, p. 13593–13599, 2017.
- 19 XU, Z. **Effect of solid wettability on oil displacement and liberation from host rock in water**. Disponível em: <https://www.biolinscientific.com/blog/effect-of-solid-wettability-on-oil-displacement-and-liberation-from-host-rock-in-water>. Acesso em: 16 jul. 2021.
- 20 STRAND, S.; PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration: a review of chemical aspects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1079–1091, 2016. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.08.012.
- 21 JADHUNANDAN, P. P.; MORROW, N. R. Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems. **SPE Reservoir Engineering**, v. 10, n. 1, p. 40–46, 1995.
- 22 VASQUEZ, G. *et al.* Petrogeophysics of the Brazilian pre-salt rocks. *In*: SEG INTERNATIONAL EXPOSITION AND ANNUAL MEETING, 2019, San Antonio. **Abstract** [...]. San Antonio: SEG, 2020. p. 3713–3717.
- 23 BERNARDINELLI, O. D. *et al.* Mechanism for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by adding copper ions to seawater. **Fuel**, v. 305, p. 121605, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121605.
- 24 AL-ANSSARI, S. *et al.* Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions. **Fuel**, v. 211, p. 405–414, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.08.111.
- 25 KHUSAINOVA, A. *et al.* Study of wettability of calcite surfaces using oil–brine–enzyme systems for enhanced oil recovery applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 127, p. 53–64, 2015. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.12.014.
- 26 KINASE, W.; TANAKA, M.; NOMURA, H. Birefringence of CaCO₃ and electronic polarizabilities of the constituent ions. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 4, n. 4, p. 636–641, 1979.
- 27 MASLEN, E. N.; STRELTSOV, V. A.; STRELTSOVA, N. R. X-ray study of the electron density in calcite, CaCO₃. **Acta Crystallographica Section B**, v. 49, n. 4, p. 636–641, 1993.
- 28 POVARENENYKH, A. S. **Crystal chemical classification of minerals**. New York: Springer Science, 1972.
- 29 BRANCO, P. M. **Dicionário de mineralogia e gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2014 .
- 30 SKINNER, A. J.; LAFEMINA, J. P.; JANSEN, H. J. F. Structure and bonding of calcite: a theoretical study. **American Mineralogist**, v. 79, n. 3–4, p. 205–214, 1994.
- 31 RAHE, P.; SCHÜTTE, J.; KÜHNLE, A. NC-AFM contrast formation on the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 8, p. 084006, 2012.
- 32 OHNESORGE, F.; BINNIG, G. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. **Science**, v. 260, n. 5113, p. 1451–1456, 1993.
- 33 JUPILLE, J. Analysis of mineral surfaces by atomic force microscopy. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 331–369, 2014.

- 34 STIPP, S. L. S.; EGGLESTON, C. M.; NIELSEN, B. S. Calcite surface structure observed at microtopographic and molecular scales with atomic force microscopy (AFM). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 14, p. 3023–3033, 1994.
- 35 RACHLIN, A. L.; HENDERSON, G. S.; GOH, M. C. An atomic force microscope (AFM) study of the calcite cleavage plane: image averaging in Fourier space. **American Mineralogist**, v. 77, n. 9–10, p. 904–910, 1992.
- 36 JEON, T. *et al.* Stabilized amorphous calcium carbonate as a precursor of microcoating on calcite. **Materials**, v. 13, n. 17, p. 3762, 2020.
- 37 BALTRUSAITIS, J.; GRASSIAN, V. H. Calcite (101⁻⁴) surface in humid environments. **Surface Science**, v. 603, n. 17, p. L99–L104, 2009.
- 38 PERDIKOURI, C. *et al.* An atomic force microscopy study of the growth of a calcite surface as a function of calcium/total carbonate concentration ratio in solution at constant supersaturation. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 10, p. 4344–4350, 2009.
- 39 GÓMEZ, S. A.; PINA, C. M.; MARTIN-BRAGADO, I. Lattice kinetic modeling of the anisotropic growth of two-dimensional islands on barite (001) surface. **Crystal Growth and Design**, v. 13, n. 7, p. 2840–2845, 2013.
- 40 SAND, K. K. *et al.* Controlling biomineralisation with cations. **Nanoscale**, v. 9, n. 35, p. 12925–12933, 2017.
- 41 STIPP, S. L.; HOHELLA, M. F. Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 6, p. 1723–1736, 1991.
- 42 MAGDANS, U. *et al.* Investigation of the {104} surface of calcite under dry and humid atmospheric conditions with grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD). **European Journal of Mineralogy**, v. 18, n. 1, p. 83–92, 2006.
- 43 GEISSBÜHLER, P. *et al.* Three-dimensional structure of the calcite - water interface by surface X-ray scattering. **Surface Science**, v. 573, n. 2, p. 191–203, 2004.
- 44 DE LEEUW, N. H.; PARKER, S. C. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: an atomistic approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 16, p. 2914–2922, 1998.
- 45 AKIYAMA, T.; NAKAMURA, K.; ITO, T. Atomic and electronic structures of surfaces. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 84, n. 8, p. 1–10, 2011.
- 46 LIANG, Y. *et al.* Structure of the cleaved CaCO₃(10-14) surface in an aqueous environment. **Surface Science**, v. 351, n. 1–3, p. 172–182, 1996.
- 47 ZHUANG, X. *et al.* Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. **Physical Review B**, v. 59, n. 19, p. 12632, 1999.
- 48 PERRONET, K.; CHARRA, F. STM-induced photon emission at solid–liquid interface. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, n. 1–2, p. 155–158, 2003.
- 49 HONKIMÄKI, V. *et al.* X-ray optics for liquid surface/interface spectrometers. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 13, n. 6, p. 426–431, 2006.
- 50 ZARBAKSH, A.; BOWERS, J.; WEBSTER, J. R. P. A new approach for measuring neutron reflection from a liquid/liquid interface. **Measurement Science and Technology**, v.

10, n. 8, p. 738, 1999.

51 HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; MCKINNON, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 91–114, 2001.

52 RICHMOND, G. L. Molecular bonding and interactions at aqueous surfaces as probed by vibrational sum frequency spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 8, p. 2693–2724, 2002.

53 EISENTHAL, K. B. Liquid interfaces probed by second-harmonic and sum-frequency spectroscopy. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1343–1360, 1996.

54 SHEN, Y. R. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation. **Nature**, v. 337, n. 6207, p. 519–525, 1989.

55 AND, Y. R. S.; OSTROVERKHOV, V. Sum-frequency vibrational spectroscopy on water interfaces: polar orientation of water molecules at interfaces. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 4, p. 1140–1154, 2006.

56 MCCLELLAND, A. A. *et al.* Deducing 2D crystal structure at the liquid/solid interface with atomic resolution: a combined STM and SFG study. **Langmuir**, v. 25, n. 22, p. 12847–12850, 2009.

57 HATCH, S. R. *et al.* In situ surface vibrational spectroscopy of the vapor/solid and liquid/solid interfaces of acetonitrile on ZrO₂. **Journal of Vacuum Science & Technology A: vacuum, surfaces, and films**, v. 11, n. 4, p. 2232, 1998.

58 SUI, H. *et al.* Bitumen-silica interactions in the presence of hydrophilic ionic liquids. **Fuel**, v. 233, p. 860–866, 2018. DOI: 10.1016/J.FUEL.2018.06.114.

59 TORRES, L. L.; CHAUVEAU, M.; HAYES, P. L. Macromolecular structure of dodecyltrimethylammonium chloride at the silica/water interface studied by sum frequency generation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 42, p. 23917–23927, 2015.

60 HU, D.; CHOU, K. C. Surface charge at the bitumen/water interface investigated by phase-sensitive sum frequency generation vibrational spectroscopy: effects of pH, ions, and surfactants. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 7885–7888, 2015.

61 YANG, Z. *et al.* Competitive adsorption of toluene and n-alkanes at binary solution/silica interfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 47, p. 20355–20359, 2009.

62 BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3rd ed. San Diego : Academic Press, 2008.

63 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: Wiley-Interscience, 2003.

64 FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118, 1961.

65 BASS, M. *et al.* Optical mixing. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 1, p. 18, 1962.

66 SIMON, H. J.; MITCHELL, D. E.; WATSON, J. G. Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films. **Physical Review Letters**, v. 33, n. 26, p. 1531, 1974.

67 ZHU, X. D.; SUHR, H.; SHEN, Y. R. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. **Physical Review B**, v. 35, n. 6, p. 3047, 1987.

- 68 CHUANG, T. J. Analysis at surfaces and interfaces. second harmonic generation (SHG) and sum frequency generation (SFG) diagnostics of diamond surface chemistry. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 97, n. 12, p. 1661–1663, 1993.
- 69 MUKOYAMA, K. *et al.* Sum-frequency generation of continuous-wave tunable ultraviolet coherent light in BBO-installed external cavity. **Proceedings of SPIE**, v. 8240, p. 234–239, 2012. DOI: 10.1117/12.907849.
- 70 WEI, L. *et al.* SFG and SHG in a dual-wavelength Nd:YAG laser system. **Optik**, v. 154, p. 711–716, 2018.
- 71 SARTENAER, Y. *et al.* Sum-frequency generation spectroscopy of DNA monolayers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, n. 9–10, p. 2179–2183, 2007.
- 72 LAMBERT, A. G.; DAVIES, P. B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, p. 103–145, 2007. DOI: 10.1081/ASR-200038326.
- 73 RIVERA, C. A.; FOURKAS, J. T. Reexamining the interpretation of vibrational sum-frequency generation spectra. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 30, n. 4, p. 409–443, 2012. DOI:10.1080/0144235X.2011.641263.
- 74 JOSEPH, T. *et al.* Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis of 2,4-bis(2-methoxyphenyl)-1-phenylanthracene-9,10-dione by ab initio HF and density functional methods. **Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 117, p. 413–421, 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2013.08.016.
- 75 VEIJ, M. DE *et al.* Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 297–307, 2009.
- 76 PERRY, J. M. *et al.* Electronic and vibrational second-order nonlinear optical properties of protein secondary structural motifs. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 42, p. 20009–20026, 2005.
- 77 MOTTI, S. G. **Espectroscopia não linear de interfaces aplicada ao estudo de transistores poliméricos**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- 78 TATZBER, M. *et al.* An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, n. 1, p. 9–12, 2006.
- 79 YUE, L.; SHUI, M.; XU, Z. The infra-red and raman spectra of ultra-fine calcite. **Spectroscopy Letters**, v. 34, n. 6, p. 793–802, 2006. DOI: 10.1081/SL-100107901.
- 80 SALEEV, V. A.; KALININ, N. V. Ab initio modeling of raman and infrared spectra of calcite. **Computer Optics**, v. 42, n. 2, p. 263–266, 2018.
- 81 LEGODI, M. A. *et al.* Rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilising FT—IR spectroscopy. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 9, p. 1107–1111, 2001.
- 82 DUFRESNE, W. J. B.; RUFLEDT, C. J.; MARSHALL, C. P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n. 12, p. 1999–2007, 2018.
- 83 ANDERSON, A. Group theoretical analysis of the ν_1 (CO₃²⁻) vibration in crystalline calcium carbonate. **Spectroscopy Letters**, v. 29, n. 5, p. 819–825, 2006. DOI:

10.1080/00387019608001612.

84 SUN, J. *et al.* A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite.

Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy, v. 117, p. 158–162, 2014.

85 GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n. 9, p. 892–899, 2006.

86 ANDERSEN, F. A.; BREČEVIĆ, L. Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 45, p. 1018–1024, 1991.

87 FYNN, G. W.; POWELL, W. J. A. **Cutting and polishing optical and electronic materials**. 2nd ed. Bristol: A. Hilger, 1988

88 FRANKLIN, M.; MORSE, J. **Interaction of copper with the surface of calcite**. 1981. Disponível em: <https://escholarship.org/uc/item/0kf1g6w7>. Acesso em: 23 jan. 2020.

89 TANG, H. *et al.* Kinetics and mechanisms of the interaction between the calcite (10.4) surface and Cu²⁺-bearing solutions. **Science of the Total Environment**, v. 668, p. 602–616, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.232.

90 AKIYAMA, T.; NAKAMURA, K.; ITO, T. Atomic and electronic structures of surfaces. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 84, n. 8, p. 1–10, 2011.

91 HAKIM, S. S. *et al.* Interactions of the calcite {10.4} surface with organic compounds: structure and behaviour at mineral-organic interfaces. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

92 GAO, Z. *et al.* Anisotropic surface properties of calcite: a consideration of surface broken bonds. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 520, p. 53–61, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.01.061.

93 AL-BUSAIDI, I. K. *et al.* Effect of different polar organic compounds on wettability of calcite surfaces. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, p. 569–583, 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.05.080.

94 HABIBI, S.; JAFARI, A.; FAKHROUEIAN, Z. Wettability alteration analysis of smart water/novel functionalized nanocomposites for enhanced oil recovery. **Petroleum Science**, v. 17, n. 5, p. 1318–1328, 2020.

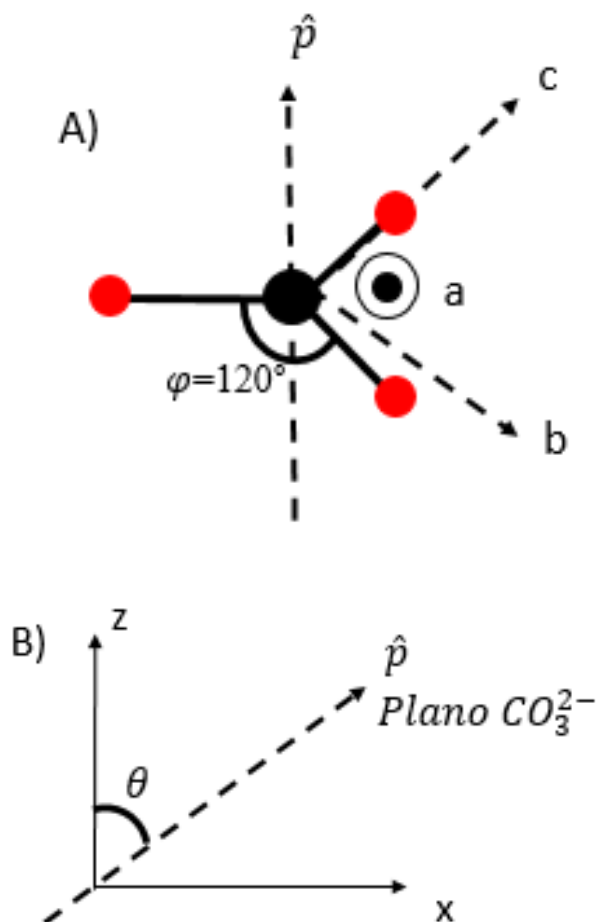
95 SAEEDI DEHAGHANI, A. H.; BADIZAD, M. H. Impact of ionic composition on modulating wetting preference of calcite surface: Implication for chemically tuned water flooding. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 568, p. 470–480, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.009.

96 LI, S.; JACKSON, M. D.; AGENET, N. Role of the calcite-water interface in wettability alteration during low salinity waterflooding. **Fuel**, v. 276, p. 118097, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118097.

Apêndice A – Equações para o Modelo molecular

Primeiramente foi proposto um modelo em que foram levadas em conta as simetrias dos íons carbonato presentes na superfície da calcita, para determinar os elementos não nulos da hiperpolarizabilidade de cada modo normal (momento de dipolo IR e tensor Raman) no referencial do íon carbonato (a,b,c). Em seguida, as contribuições de cada grupo foram somadas levando em conta seu arranjo na superfície, obtendo-se assim o tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ no referencial do cristal (x,y,z), e em seguida o $\chi_{ef}^{(2)}$ no referencial do laboratório (X,Y,Z) para cada combinação de polarização. Essa modelagem, denominada de modelo molecular, foi repetida para cada modo normal do carbonato (em fase e fora de fase).

Os valores do tensor Raman $\vec{\alpha}$ e do vetor IR $\vec{\beta}$ serão utilizados para obter a hiperpolarizabilidade de segunda ordem, $\alpha_{abc}^{(2)}$ como mostra a eq. (17) do corpo da dissertação, levando em conta o referencial molecular mostrado na Figura A1- A.



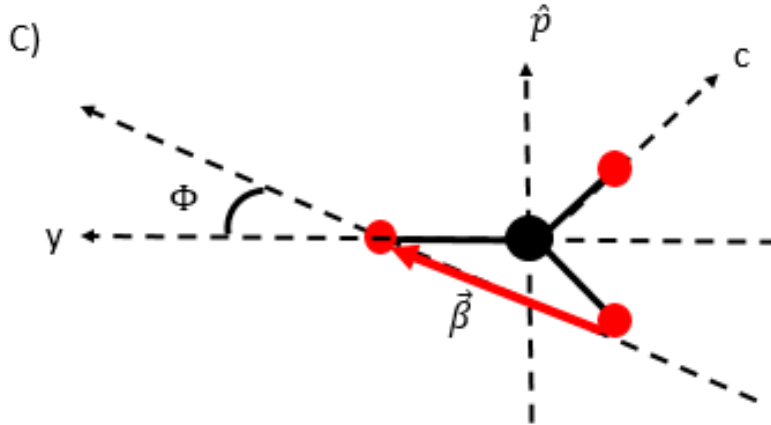


Figura A1 – Coordenadas representadas no carbonato para a modelagem da anisotropia: A) Sistemas de eixo abc que indica o referencial do cristal de calcita, indicando o ângulo $\varphi = 120^\circ$ entre a ligação CO do plano com o CO acima e abaixo do plano; B) Evidência p que é o eixo perpendicular ao eixo y e que forma um ângulo θ com o eixo z do referencial do cristal; C) Modo CO assimétrico que possui um ângulo ϕ_{IR} que é diferente para cada modo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em uma célula unitária nós temos dois carbonatos e orientações opostas ao longo de y (imagem espelhada nesse eixo) e com isso temos as seguintes relações de simetria e também a relação que nos traz a variável r:

$$\alpha_{aa} \approx 0 \quad (1)$$

$$\alpha_{bb} = r\alpha_{cc} \quad (2)$$

$$\alpha_{cc} \quad (3)$$

$$\widehat{y}_2 = -\widehat{y}_1 \quad (4)$$

$$\widehat{x}_2 = \widehat{x}_1 \quad (5)$$

$$\widehat{z}_2 = \widehat{z}_1 \quad (6)$$

E com isso é possível definir os dipolos infravermelho e tensores Raman para cada um dos dois carbonatos:

$$\vec{\beta}_1 = \beta_0(\text{sen}\varphi\text{sen}\theta\hat{x} + \text{cos}\varphi\hat{y} + \text{sen}\varphi\text{cos}\theta\hat{z}) \quad (7)$$

$$\vec{\beta}_2 = \beta_0(\text{sen}\varphi\text{sen}\theta\hat{x} - \text{cos}\varphi\hat{y} + \text{sen}\varphi\text{cos}\theta\hat{z}) \quad (8)$$

$$\vec{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$\vec{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & -\alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ -\alpha_{yx} & \alpha_{yy} & -\alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & -\alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Desse modo é possível calcular os modos em fase e fora de fase com as seguintes relações:

$$\text{Modos em fase: } \vec{\beta} = \vec{\beta}_1 + \vec{\beta}_2 \quad (11)$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_1 + \vec{\alpha}_2 \quad (12)$$

$$\text{Modos fora de fase: } \vec{\beta} = \vec{\beta}_1 - \vec{\beta}_2 \quad (13)$$

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_1 + \vec{\alpha}_2 \quad (14)$$

Assim, temos que para os **modos em fase (IP, do inglês *in-phase*)**, temos que:

$$\vec{\beta}_{IP} = 2\beta_0 \text{sen}\varphi \begin{pmatrix} \text{sen}\theta \\ 0 \\ \text{cos}\theta \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\vec{\alpha}_{IP} = 2\alpha_{cc} \begin{pmatrix} \text{sen}^2\theta(0,75 + 0,25r) & 0 & \text{sen}\theta\text{cos}\theta(0,75 + 0,25r) \\ 0 & (0,25 + 0,75r) & 0 \\ \text{sen}\theta\text{cos}\theta(0,75 + 0,25r) & 0 & \text{cos}^2\theta(0,75 + 0,25r) \end{pmatrix} \quad (16)$$

Para os **modos fora de fase (OP, do inglês *out-of-phase*)**, temos que:

$$\vec{\alpha}_{IP} = \vec{\alpha}_{OP} \quad (17)$$

$$\vec{\beta}_{OP} = 2\beta_0 \text{cos}\varphi \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

As constantes A, B, C e D são relacionadas com os fatores de Fresnel e são calculados da seguinte forma mostrado pelas equações (19-22) e com o auxílio da figura A2:

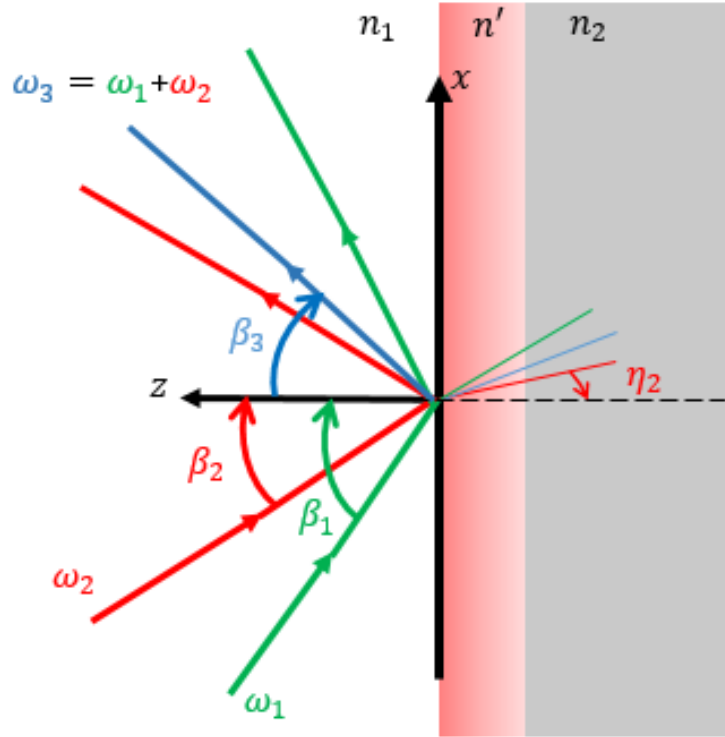


Figura A2 – Esquema de incidência dos lasers visível (ω_1) e infravermelho (ω_2) para a geração do feixe de soma de frequências (ω_3) e com as indicações de seus respectivos ângulos de incidência (β_1, β_2 e β_3) e refração (n_1, n_2 e n_3) que são utilizados no cálculo dos fatores de Fresnel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$$L_{xx}(\omega_i) = \frac{2n_1(\omega_i)\cos\beta_i}{n_1(\omega_i)\cos\beta_i + n_2(\omega_i)\cos\eta_i} \quad (19)$$

$$L_{yy}(\omega_i) = \frac{2n_1(\omega_i)\cos\eta_i}{n_1(\omega_i)\cos\eta_i + n_2(\omega_i)\cos\beta_i} \quad (20)$$

$$L_{zz}(\omega_i) = \frac{2n_2(\omega_i)\cos\eta_i}{n_1(\omega_i)\cos\beta_i + n_2(\omega_i)\cos\eta_i} \left(\frac{n_1(\omega_i)}{n'(\omega_i)} \right)^2 \quad (21)$$

$$\left(\frac{1}{n'} \right)^2 = \frac{4n_2^2 + 2}{n_2^2(n_2^2 + 5)} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff, SSP}^{(2)} = & L_{YY}(\omega_3)L_{YY}(\omega_1)L_{ZZ}(\omega_2) \sin\eta_{\beta_1} \chi_{YYZ} + \\ & L_{YY}(\omega_3)L_{YY}(\omega_1)L_{XX}(\omega_2) \cos\eta_{\beta_1} \chi_{YYX} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\chi_{eff,SPS}^{(2)} = L_{YY}(\omega_3)L_{ZZ}(\omega_1)L_{YY}(\omega_2) \sin \eta_{\beta_2} \chi_{YZY} + L_{YY}(\omega_3)L_{XX}(\omega_1)L_{YY}(\omega_2) \cos \eta_{\beta_2} \chi_{YXY} \quad (24)$$

Levando em consideração agora as equações 17 e 18 (do corpo da dissertação) é possível obter os valores dos elementos χ_{YYZ} , χ_{YYX} , χ_{YZY} e χ_{YXY} presentes nas equações 23 e 24, pois assim é possível obter uma correlação entre os referenciais do laboratório e do cristal. Essa correlação se dá a partir das seguintes equações:

$$\chi_{YYZ} = \sum_{ijk} \alpha_{ij} \beta_k (\hat{i} \cdot \hat{Y}) (\hat{j} \cdot \hat{Y}) (\hat{k} \cdot \hat{Z}) \quad (25)$$

$$\chi_{YYX} = \sum_{ijk} \alpha_{ij} \beta_k (\hat{i} \cdot \hat{Y}) (\hat{j} \cdot \hat{Y}) (\hat{k} \cdot \hat{X}) \quad (26)$$

$$\chi_{YZY} = \sum_{ijk} \alpha_{ij} \beta_k (\hat{i} \cdot \hat{Y}) (\hat{j} \cdot \hat{Z}) (\hat{k} \cdot \hat{Y}) \quad (27)$$

$$\chi_{YXY} = \sum_{ijk} \alpha_{ij} \beta_k (\hat{i} \cdot \hat{Y}) (\hat{j} \cdot \hat{X}) (\hat{k} \cdot \hat{Y}) \quad (28)$$

Em que o que se encontra em vermelho na equação (25) trata-se de elementos do referencial do **Laboratório** e os elementos em verde são elementos do referencial do **cristal**, assim como na figura 4.8. Desse modo são gerados os seguintes resultados para os produtos escalares que dão origem ao ângulo Ω das demais equações:

$$\chi_{yyz}^{(2)} = [\alpha_{xx}\beta_z \sin^2(\Omega) - \beta_z(\alpha_{xy} + \alpha_{yx}) \sin(\Omega) \cos(\Omega) + \alpha_{yy}\beta_z \cos^2(\Omega)] \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \chi_{yyx}^{(2)} = & \alpha_{yy}\beta_x \cos^3 \Omega + \alpha_{xx}\beta_y \sin^3 \Omega \\ & + (\alpha_{yy}\beta_y - \alpha_{xy}\beta_x - \alpha_{yx}\beta_x) \cos^2 \Omega \sin \Omega \\ & + (\alpha_{xx}\beta_x - \alpha_{xy}\beta_y - \alpha_{yx}\beta_y) \sin^2 \Omega \cos \Omega \end{aligned} \quad (30)$$

$$\chi_{yzy} = -\sin(\Omega) \cos(\Omega) [\alpha_{xz}\beta_y + \alpha_{yz}\beta_x] + \alpha_{xz}\beta_x \sin^2(\Omega) + \alpha_{yz}\beta_y \cos^2(\Omega) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \chi_{yxy} = & \sin^2 \Omega \cos \Omega (\alpha_{xx}\beta_x - \alpha_{xy}\beta_y - \alpha_{yy}\beta_x) + \cos^2 \Omega \sin \Omega (\alpha_{yy}\beta_y - \alpha_{yx}\beta_x - \alpha_{xx}\beta_y) \\ & + \alpha_{xy}\beta_x \sin^3 \Omega + \alpha_{yx}\beta_y \cos^3 \Omega \end{aligned} \quad (32)$$

Com isso, é possível organizar as equações 23 e 24 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \chi_{eff,SSP}^{(2)} = & A[\alpha_{yy}\beta_x \cos^3\Omega + \alpha_{xx}\beta_y \sin\Omega + \alpha_{xx}\beta_x \sin^2\Omega \cos\Omega + \alpha_{yy}\beta_y \sin\Omega \cos^2\Omega] \\ & + B[\alpha_{xx}\beta_z \sin^2\Omega + \alpha_{yy}\beta_z \cos^2\Omega] \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,SPS}^{(2)} = & C[\alpha_{xz}\beta_y \sin^2\Omega - \alpha_{xz}\beta_y \sin\Omega \cos\Omega] + \\ & + D[(\alpha_{yy} - \alpha_{xx})\beta_y \sin\Omega \cos^2\Omega + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})\beta_x \sin^2\Omega \cos\Omega] \end{aligned} \quad (34)$$

Onde A, B, C e D são constantes relacionadas aos valores dos fatores de Fresnel.

Agora com a obtenção dos tensores Raman e dipolo infravermelho (equações 15, 16, 17 e 18) para esse modelo no referencial (x,y,z) do cristal, é possível obter as equações para a susceptibilidade elétrica de segunda ordem para as polarizações SSP e SPS utilizadas nos experimentos, fazendo uma transformação para o referencial (X,Y,Z) do laboratório.

$$\begin{aligned} \frac{\chi_{SSP}^{(2)IP}}{\alpha_{cc}\beta_0} = & 0,68(0,25 + 0,75r)\sin\phi \sin\theta \cos^3\Omega \\ & + 0,68(0,75 + 0,25r)\sin\phi \sin^3\theta \sin^2\theta \cos\Omega \\ & + 0,60(0,75 + 0,25r)\sin\phi \sin^2\theta \cos\theta \sin^2\Omega \\ & + 0,60(0,25 + 0,75r)\sin\phi \cos\theta \cos^2\Omega \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\chi_{SPS}^{(2)IP}}{\alpha_{cc}\beta_0} = & 0,60(0,75 + 0,25r)\sin\phi \sin^2\theta \cos\theta \sin^2\Omega \\ & + 0,80[0,75(\sin^2\theta - r) + 0,25(r\sin^2\theta - 1)]\sin\phi \sin\theta \sin^2\theta \cos\Omega \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{\chi_{SSP}^{(2)OP}}{\alpha_{cc}\beta_0} = 0,68(0,75 + 0,25r)\cos\phi \sin^2\theta \sin^3\Omega + 0,68(0,25 + 0,75r)\cos\phi \sin\Omega \cos^2\Omega \quad (37)$$

$$\frac{\chi_{SPS}^{(2)IP}}{\alpha_{cc}\beta_0} = -0,60(0,75 + 0,25r)\cos\phi\sin\theta\cos\theta\sin\Omega\cos\Omega$$

$$+ 0,80[0,25(1 - r\sin^2\theta) + 0,75(r - \sin^2\theta)]\cos\phi\cos^2\Omega\sin\Omega$$
(38)

Das eqs. (35) a (38) pode-se notar que o ângulo ϕ do dipolo IR da vibração não afeta a dependência com a polarização (a razão SSP/SPS não se altera), mas por sua vez r e θ são as variáveis que determinam a anisotropia e a dependência com o conjunto de polarizações.

Apêndice B – Equações para o ajuste molecular com o tensor Raman

O modelo molecular não foi totalmente excluído, mas a modelagem feita com as equações a seguir foi utilizada para complementar o modelo anterior e torná-lo menos restritivo e mais geral.

Para iniciarmos a modelagem, as seguintes hipóteses foram tomadas:

- 1) Considerando a simetria de espelho em y (Fig. A3), os elementos α_{ij} do tensor Raman da superfície com apenas um índice y devem ser nulos, pois a inversão do eixo y leva a $\alpha_{i-y} = -\alpha_{iy}$, enquanto que a simetria de espelho em y implica que $\alpha_{i-y} = \alpha_{iy}$;

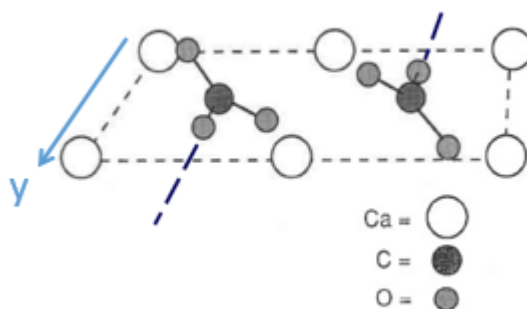


Figura A3 – Célula unitária da superfície (10 $\bar{1}$ 4) da calcita, mostrando a simetria de espelho em y.

Fonte: Elaborada pelo autor.

- 2) Além disso, sabemos também que $\vec{\alpha}$ é simétrico, já que os feixes visível e SFG estão longe de ressonâncias eletrônicas.^{54, 63}

Portanto as duas hipóteses levam a:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad \text{e} \quad \alpha_{iy} = \alpha_{yi} = 0, \text{ para } i \neq y.$$

Desse modo, pode ser obtida a seguinte representação matricial do tensor Raman da superfície:

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ \alpha_{xz} & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \alpha_{yy} \begin{bmatrix} R_x & 0 & R_c \\ 0 & 1 & 0 \\ R_c & 0 & R_z \end{bmatrix} \quad (39)$$

Em que os valores de R_x , R_c e R_z são:

$$R_x = \frac{\alpha_{xx}}{\alpha_{yy}} \quad R_z = \frac{\alpha_{zz}}{\alpha_{yy}} \quad R_c = \frac{\alpha_{xz}}{\alpha_{yy}} \quad (40)$$

Finalmente, como no modelo molecular, é preciso obter as expressões da susceptibilidade elétrica de segunda ordem efetiva levando em conta a transformação de coordenadas do referencial do cristal para o referencial do laboratório, tomando os valores representados nas equações 15 a 18 e substituí-los nas equações 33 e 34, os resultados estão mostrados nas equações (41), (42), (43) e (44):

$$\begin{aligned} \left(\chi_{SSP_{IP}}^{(2)}\right)^2 = T^2\{ & [0,17 \sin \theta \cos \Omega (\cos^2 \Omega + R_x \sin^2 \Omega)] \\ & + [0,15 \cos \theta (R_x \sin^2 \Omega + \cos^2 \Omega)]\}^2 \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \left(\chi_{SPS_{IP}}^{(2)}\right)^2 = T^2\{ & [0,15R_c + 0,20(R_x \\ & - 1) \cos \Omega] \sin \theta \sin^2 \Omega\}^2 \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \left(\chi_{SSP_{OP}}^{(2)}\right)^2 = U^2\{ & [0,17(R_x \sin^2 \Omega \\ & + \cos^2 \Omega) \cos \Omega] \sin \Omega\}^2 \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \left(\chi_{SPS_{OP}}^{(2)}\right)^2 = U^2\{ & [-0,15R_c + 0,20(1 \\ & - R_x) \cos \Omega] \sin \theta \cos \theta\}^2 \end{aligned} \quad (44)$$

Em que T agora é $\alpha_{yy} 2\beta_0 \sin \varphi$ e U é $\alpha_{yy} 2\beta_0 \cos \varphi$. Os valores para as susceptibilidades elétricas para os modos fora de fase foram mostrados, mas da mesma forma que no modelo molecular, os resultados para as anisotropias não foram condizentes com os padrões observados experimentalmente.