

CAPÍTULO 15

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

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

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

15.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

15.1.1 INTRODUÇÃO

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

15.1.1.1 Bases Teóricas

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

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

15.1.1.2 Propriedades da luz

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

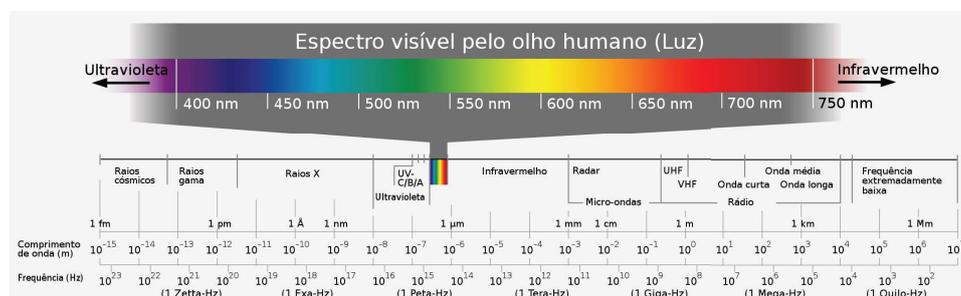


Figura 15.1.1 – Regiões do espectro eletromagnético.¹

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

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

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

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

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

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

15.1.2 ABSORÇÃO/TRANSMISSÃO

15.1.2.1 Coeficiente de absorção – Lei de Lambert-Beer

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

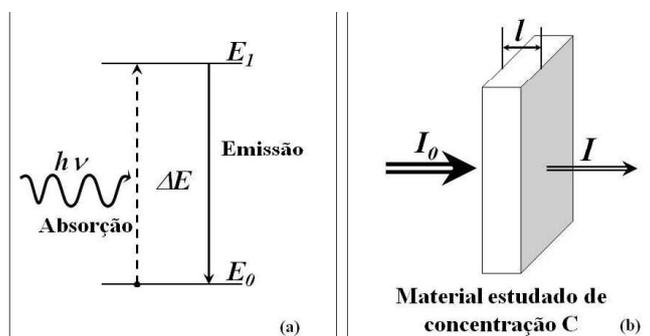


Figura 15.1.2 – (a) Diagrama de níveis de energia simplificado com representação do processo de absorção e emissão (luminescência); (b) Processo de absorção em uma amostra com espessura l e de concentração de espécies absorventes.

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

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

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

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

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

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

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

onde: α é a absortividade molar da substância.³

15.1.2.2 Espectrofotômetro: medida de absorção óptica

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

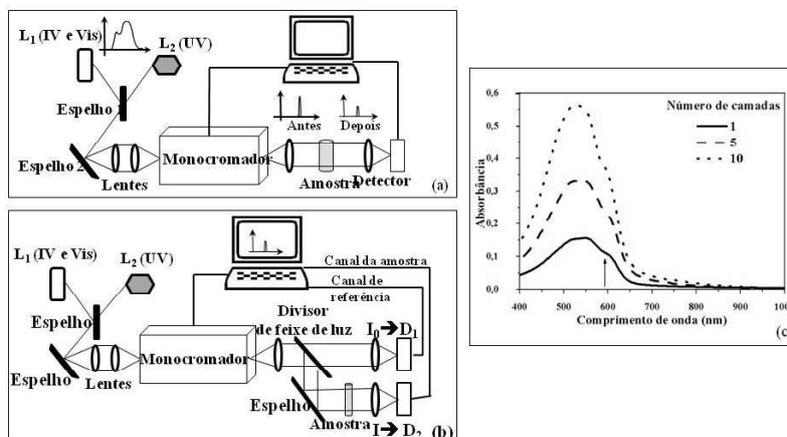


Figura 15.1.3 – Arranjo experimental de espectrofotômetros de absorção (a) de feixe simples; e (b) de feixe duplo; (c) Espectros de absorção UV-Vis de filmes finos de Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de ouro (AuNPs) encapsulada, obtidos pela técnica Langmuir-Schaefer. Variação da intensidade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

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

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

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

15.1.3 LUMINESCÊNCIA

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

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

15.1.3.1 Fluorímetro: medida de luminescência

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

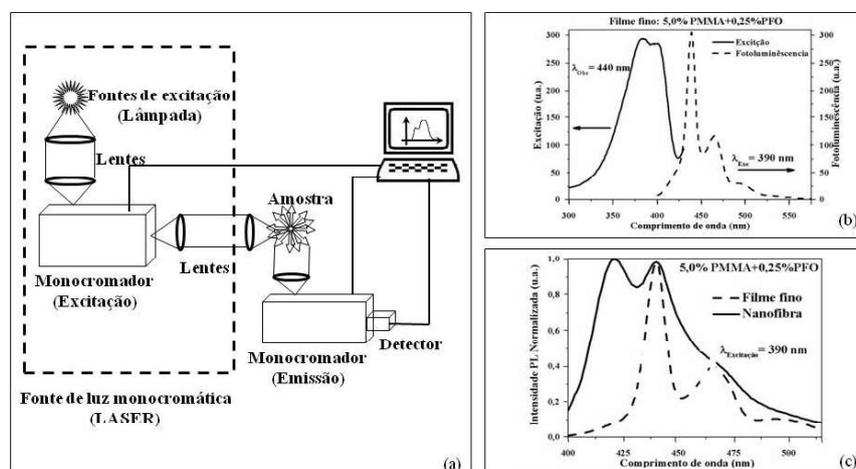


Figura 15.1.4 – (a) Diagrama esquemático mostrando os principais elementos para medida de espectros de fotoluminescência; (b) Espectros de Excitação e fotoluminescência de filme fino de PMMA (polimetacrilato de metila) dopada com 0,25% PFO (Polifluoreno); (c) Espectros de Fotoluminescência de nanofibras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

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

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

15.1.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

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

Questão 2

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

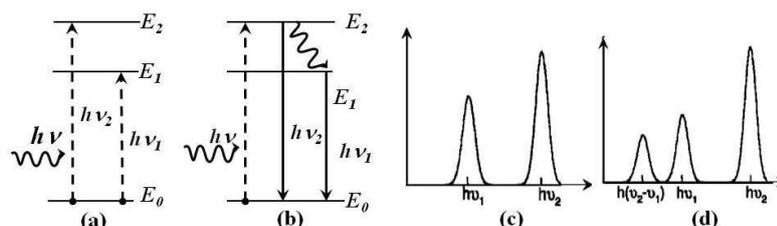


Figura 15.1.5 – (a) e (b) Diagramas de níveis de energia, (c) e (d) espectros.

REFERÊNCIAS

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

SOBRE A AUTORA



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

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

15.2 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

15.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

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

15.2.2 ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)

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

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

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

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

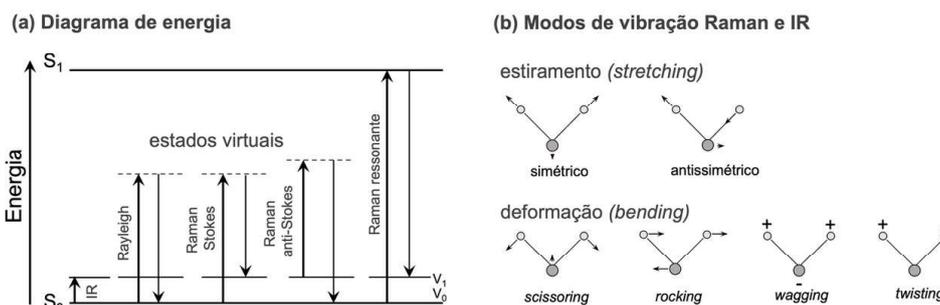


Figura 15.2.1 – (a) diagrama dos níveis energéticos eletrônicos, contendo estrutura vibracional e estados virtuais. S_0 = estado eletrônico fundamental; S_1 = primeiro estado eletrônico excitado; v_0 = estado vibracional fundamental e v_1 = primeiro estado vibracional excitado; (b) Modos de vibração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

15.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento de luz é um processo físico que consiste na interação de um quantum de luz (primário) com moléculas, agregados moleculares, íons moleculares ou cristais, dando lugar à geração de um quantum de luz (secundário) que se diferencia do primeiro em fase, polarização e energia. Ressalta-se que o processo de espalhamento ocorre em um tempo extremamente curto, quase instantaneamente. Considerando a energia da luz primária, observam-se dois processos: (i) o espalhamento elástico, que gera uma radiação de mesma energia; e o (ii) espalhamento inelástico, que gera uma radiação secundária com energia diferente.⁶ Em geral, o espalhamento elástico da interação da luz com partículas de diferentes tamanhos está relacionado a fenômenos experimentais que se classificam de acordo com a natureza e tamanho destas partículas. Em se tratando de moléculas, o espalhamento elástico é denominado espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico da luz foi previsto teoricamente em 1923 por Smekal¹⁰ e observado experimentalmente em líquidos por C. V. Raman e K. S. Krishnan,¹¹ no trabalho *A New Type of Secondary Radiation*. Assim, o espalhamento inelástico da luz é conhecido hoje como espalhamento Raman e proporciona uma formidável quantidade de informação acerca da natureza química ou estrutural das moléculas responsáveis pelo espalhamento, ou de suas interações com outras moléculas e com o meio que as circundam.

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

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

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

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

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

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

Na forma matricial:

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

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

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

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

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

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

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

REFERÊNCIAS

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

SOBRE O AUTOR



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

15.3 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

15.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

15.3.1.1 Teoria

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

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

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

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

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

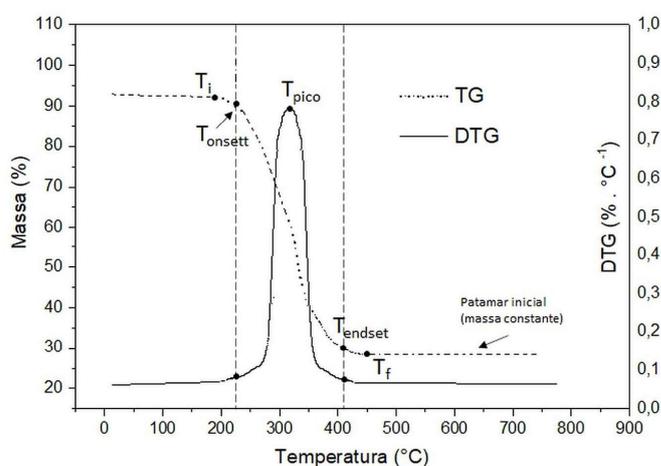


Figura 15.3.1 – Exemplo de curvas de TG e DTG geradas durante experimento.

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

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

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

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

15.3.1.2 Funcionamento do equipamento

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

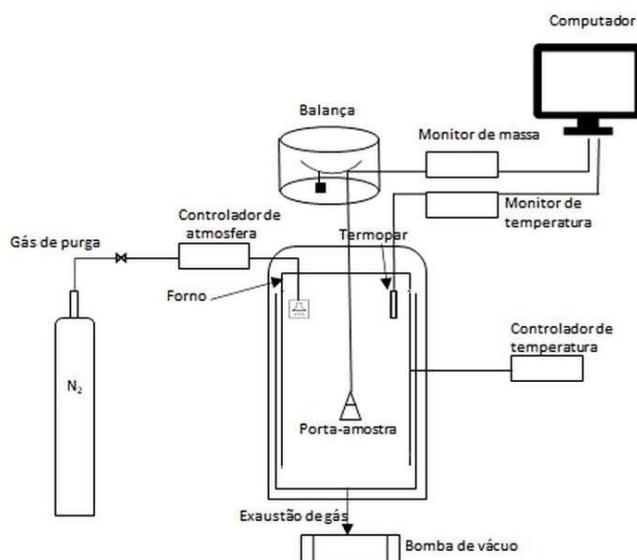


Figura 15.3.2 – Principais componentes de um equipamento de termogravimetria.

15.3.1.3 Preparação da amostra

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

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

– O TG mede a variação de massa dos constituintes individuais de uma mistura. Com isso, deve-se atentar ao constituinte de menor massa presente na amostra, sendo que sua massa deve ser maior que o peso mínimo da balança utilizada. Com isso, pode ser que seja necessário concentrar ou purificar a amostra;

– A compactação (ou aglomeração) do material pode interferir na análise, pois altera sua densidade e sua condutividade térmica;

– Na realização de análises comparativas, deve-se usar massas de amostra que sejam tão semelhantes quanto possível. Isso elimina a possibilidade de artefatos devido a amostras de tamanhos diferentes;

– Quanto mais ampla a distribuição de tamanho de partícula que compõe o material, mais significativos serão os erros;

– É necessário garantir bom contato entre amostra e suporte (cadinho); e

– A preparação de amostras líquidas requer cuidados extras, visto que a amostra começa a evaporar-se antes do início do experimento. Além disso, devem ser usados cadinhos especiais com tampa.

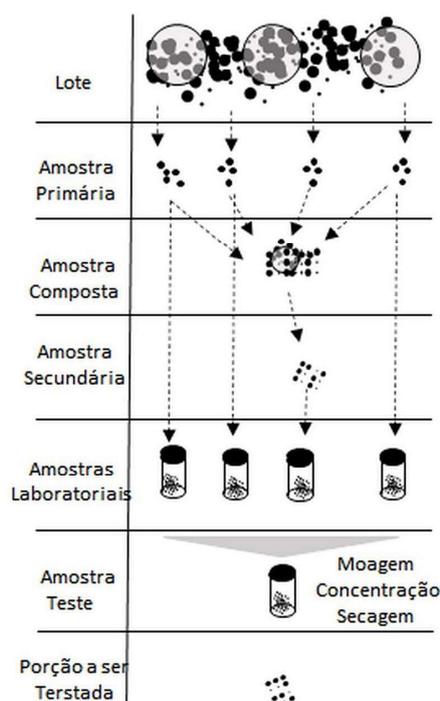


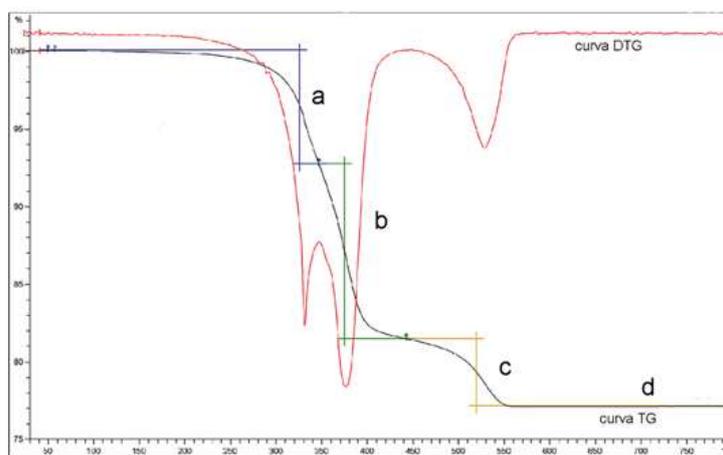
Figura 15.3.3 – Exemplo de um procedimento de amostragem típico.

15.3.2 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 3

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

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



REFERÊNCIAS

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

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

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

15.3.3.1 Teoria

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

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

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

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

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

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

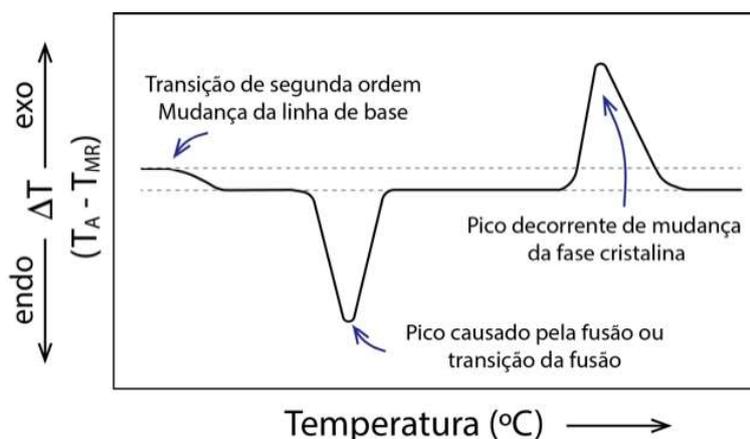


Figura 15.3.4 – Ilustração de uma curva típica obtida com análise térmica diferencial (DTA).

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

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

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

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

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

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

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

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

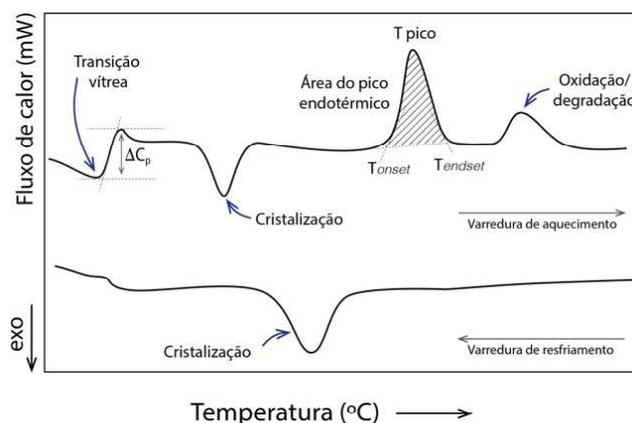


Figura 15.3.5 – Ilustração de uma curva típica obtida com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para polímeros.

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

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

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

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

15.3.3.2 Funcionamento do equipamento

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

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

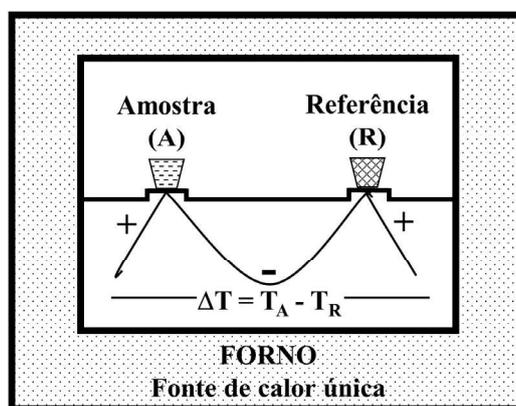


Figura 15.3.6 – Ilustração do sistema básico da calorimetria térmica diferencial (DTA).

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

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

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

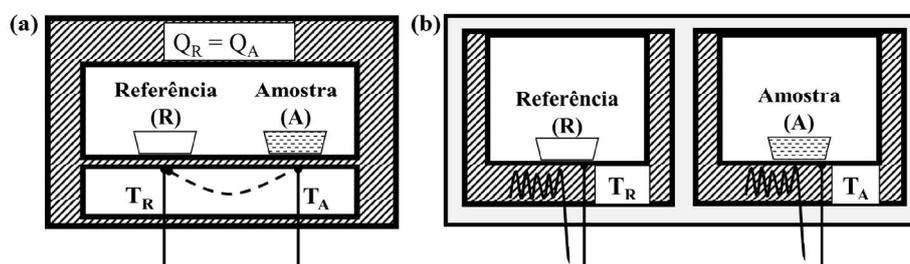


Figura 15.3.7 – Ilustração do sistema básico da calorimetria diferencial de varredura (DSC): (a) de fluxo de calor; e (b) de compensação de potência.

15.3.3.3 Preparação da amostra

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

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

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

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

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

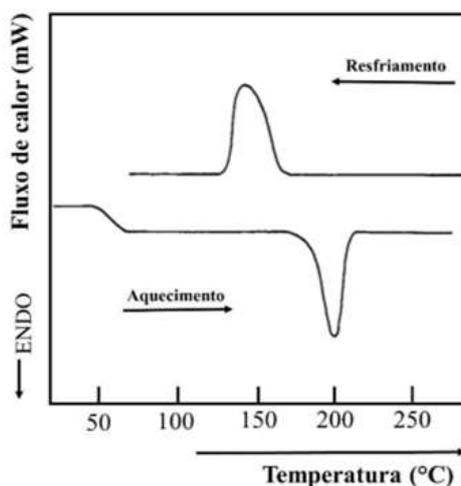
Após a escolha, a amostra homogeneizada deve ser colocada dentro do cadinho e pesada, sendo que o cadinho e a tampa/disco devem ser pesados com aproximação de 0,01 mg. A massa da amostra depende da transição térmica a ser medida, mas geralmente utiliza-se de 1 a 10 mg de amostra. Se necessário, o mesmo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

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

15.3.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 4

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



REFERÊNCIAS

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

15.3.5 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

15.3.5.1 Análise termomecânica (TMA)

15.3.5.1.1 Introdução

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

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

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

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

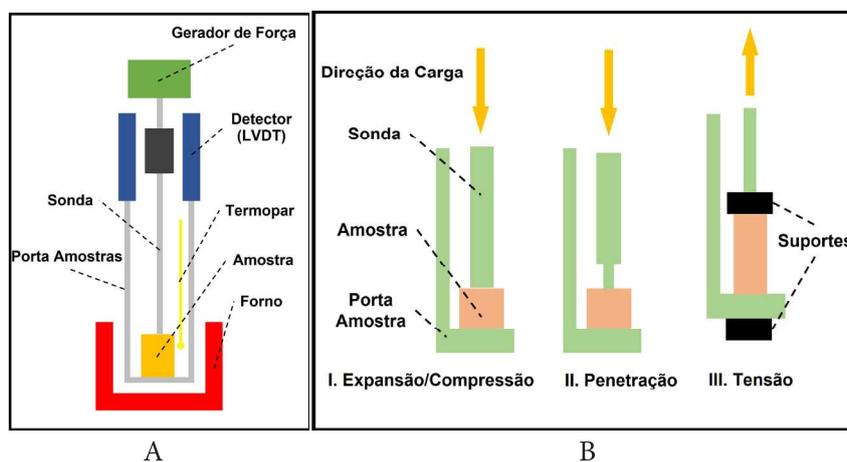


Figura 15.3.8 – A) Representação esquemática de um analisador termomecânico típico (TMA); e B) Principais geometrias de sonda ou modos de operação para TMA: (I) Expansão/Compressão; (II) Penetração; e (III) Tensão.

15.3.5.1.2 Preparação das amostras

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

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

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

15.3.5.1.3 Determinação da T_g

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

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

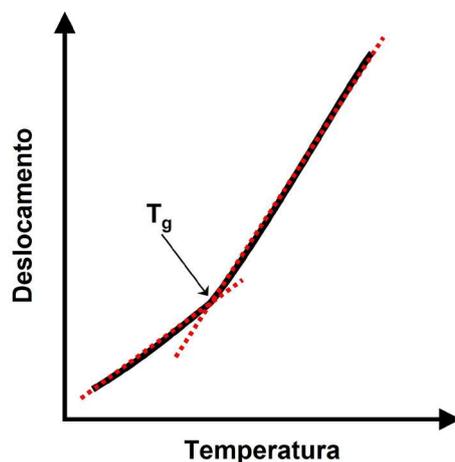


Figura 15.3.9 – Determinação da T_g através da técnica de análise termomecânica.

REFERÊNCIAS

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

15.3.6 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

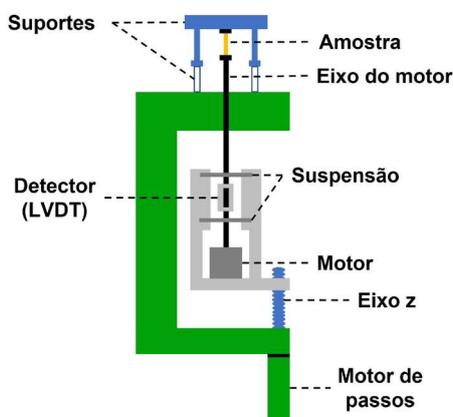


Figura 15.3.10 – Esquema geral dos componentes do equipamento de análise térmica dinâmico-mecânica.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

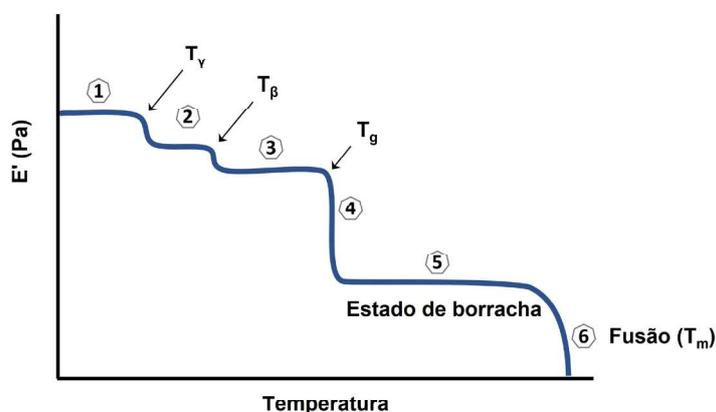


Figura 15.3.11 – Transições de módulo de armazenamento ideal de polímeros viscoelásticos, onde: 1) Movimento local; 2) Dobramento e estiramento; 3) Movimento dos grupos laterais; 4) Movimento gradual das cadeias; 5) Movimento em grande escala das cadeias; e 6) Deslizamento das cadeias.

REFERÊNCIAS

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

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

SOBRE OS AUTORES



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



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



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

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



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