

Sebastião V. Canevarolo Jr.

coordenação editorial

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Artliber
EDITORA



Sebastião V. Canevarolo Jr.

Coordenação editorial

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Artliber
EDITORA



Copyright© 2004 by Artliber Editora Ltda.

2ª reimpressão - 2012

3ª reimpressão - 2017

Composição eletrônica:

Perfil Editorial

Revisão:

Rosa Symanski

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Técnicas de caracterização de polímeros /
coordenação Sebastião V. Canevarolo Jr. --
São Paulo : Artliber Editora, 2003.

Vários autores.

1. Polímeros e polimerização I. Canevarolo
Júnior, Sebastião V.

03-5795

CDD-668.92

Índices para catálogo sistemático:

1. Polímeros : Caracterização : Engenharia química
668.92

2017

Todos os direitos desta edição reservados à

Artliber Editora Ltda.

Av. Diógenes Ribeiro de Lima, 3.294

05083-010 - São Paulo - SP - Brasil

Tel.: (11) 3643-0300 Fax.: (11) 3643-0309

info@artliber.com.br

www.artliber.com.br

Obra selecionada – convênio Artliber – ABPol

ABPol Associação Brasileira de Polímeros

Rua São Paulo, 994 – Centro – 13560-340 – São Carlos – SP

caroline@abpol.org.br / www.abpol.org.br

Sumário

Prefácio	13
Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	17
Yoshio Kawano	
IQ/USP, São Paulo, SP	
Raio X	41
Ricardo Baumhardt Neto	
IQ/UFRGS, Porto Alegre, RS	
Ressonância magnética nuclear	61
Griselda Barrera Galland - Maria Ines B. Tavares	
IQ/UFGS, Porto Alegre, RS - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ	
Espalhamento de luz	83
Paulo Augusto R. Pires - Omar A. El Seoud	
IQ/USP, São Paulo, SP	
Cromatografia líquida de alta eficiência	95
Carla Beatriz G. Bottoli - Isabel Cristina S. F. Jardim - Carol H. Collins	
IQ/UNICAMP, Campinas, SP	
Cromatografia de exclusão por tamanho	117
Sebastião V. Canevarolo	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Microscopia óptica	147
Maria Jovita Oliveira	
DEP/UMINHO, Guimarães, Portugal	
Microscopia eletrônica de varredura	165
Maria do Carmo Gonçalves	
IQ/UNICAMP, Campinas, SP	

Microscopia eletrônica de transmissão	177
Carlos Alberto Correa	
Universidade São Francisco, Itatiba, SP	
Microscopia de força atômica	201
Rubens Bernardes Filho - Luiz Henrique Capparelli Mattoso	
Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP	
Análise térmica - Termogravimetria	209
Jivaldo do Rosário Matos - Luci D. Brocardo Machado	
IQ/USP, São Paulo, SP - IPEN-CNEN, São Paulo, SP	
Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial	229
Luci D. Brocardo Machado - Jivaldo do Rosário Matos	
IPEN-CNEN, São Paulo, SP - IQ/USP, São Paulo, SP	
Análise térmica dinâmico-mecânica	263
Sebastião V. Canevarolo	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico	285
Wilson Nunes dos Santos	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Condução elétrica	299
José Alberto Giacometti - Antonio José Felix de Carvalho	
Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP, Presidente Prudente, SP - IFSC/USP, São Carlos, SP	
Permissividade elétrica e índice de perdas	313
Rinaldo Gregório Filho	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Ruptura dielétrica	325
Maria Zanin - Marcelo M. Ueki	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Resistência à tração, flexão e compressão	341
Leonardo B. Canto - Luiz A. Pessan	
PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, SP - DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Resistência ao impacto	361
Elias Hage Júnior	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Reometria de placas paralelas e cone-placa	385
Rosario Elida Suman Bretas - Carlos Henrique Scuracchio	
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP - DEMar/FAENQUIL, Lorena, SP	

Tensão interfacial entre polímeros fundidos	405
Nicole R. Demarquette DEMM/EPUSP, São Paulo, SP	
Distribuição de tempos de residência	419
Tomás Jefferson A. de Melo - Sebastião V. Canevarolo DEMa/UFCEG, Campina Grande, PB - DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Espectroscopia fotoacústica no infravermelho	427
Yoshio Kawano IQ/USP, São Paulo	
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	433
Pedro A. P. Nascente DEMa/UFSCar, São Carlos, SP	
Currículo dos autores	439
Índice remissivo	445

Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Yoshio Kawano
IQ/USP, São Paulo, SP

A espectroscopia vibracional engloba basicamente duas técnicas: a absorção no infravermelho (IR) e o espalhamento Raman. As duas técnicas baseiam-se em princípios físicos distintos, mas que propiciam resultados complementares no tocante às frequências fundamentais das vibrações normais moleculares. Portanto, as frequências vibracionais fundamentais completas de uma molécula só serão conhecidas com a aquisição dos espectros de absorção no IR e do espalhamento Raman. Desta forma, a espectroscopia vibracional torna-se uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula.

1 - Princípios fundamentais

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é composta de um vetor campo elétrico e um vetor campo magnético, mutuamente ortogonal, que se propagam em uma dada direção. A radiação eletromagnética apresenta a dualidade onda-partícula. A natureza ondulatória manifesta-se por meio da interferência, dispersão, polarização e coerência da radiação eletromagnética. A natureza corpuscular manifesta-se por meio do efeito Compton e do efeito fotoelétrico.

A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação.

A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman.^{1-6}

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A vibração normal de estiramento pode ser do tipo: simétrico, anti-simétrico, degenerado, em fase, fora de fase e pulsação ou respiração de anel. Já a vibração normal de deformação angular pode ser do tipo simétrico, “wagging”, “twisting”, “rocking”, degenerado, no plano, fora do plano, deformação de anel e torção.

Ao movimento vibracional definido denomina-se vibração normal. A vibração normal calculada

matematicamente, considerando-se as coordenadas normais, previamente definidas em termos das coordenadas internas, denomina-se modo normal.^[1,2]

As moléculas simples ou as macromoléculas são constituídas de átomos e formam uma estrutura tridimensional, com distâncias de ligação química e ângulos de ligações definidas, apresentando uma determinada simetria molecular. A estrutura molecular é responsável pelas diferentes propriedades moleculares, e por esta razão seu conhecimento é da maior importância em química.

Uma molécula contendo N átomos apresentará $3N-6$ vibrações normais (o número 6 representa a soma de três translações e três rotações ao longo dos eixos x , y e z ortogonais), caso sua estrutura seja não linear; e $3N-5$ vibrações normais, se ela for linear (neste caso, a rotação ao longo do eixo da molécula é excluída). Por exemplo, a molécula de água (H_2O), com três átomos e estrutura não linear, apresentará $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrações normais. A molécula de dióxido de carbono (CO_2), com três átomos e estrutura linear, apresentará $3 \times 3 - 5 = 4$ vibrações normais.

Claro, isto não significa que o espectro infravermelho ou o espectro Raman apresentarão exatamente $3N-6$ bandas vibracionais para a molécula de água ou $3N-5$ bandas vibracionais para o dióxido de carbono. O número de bandas vibracionais a serem observados no espectro infravermelho ou no espectro Raman dependerá da atividade destas vibrações normais nas respectivas técnicas, que dependerá da estrutura molecular, e da simetria (grupo pontual) à qual a molécula pertence. Para um determinado grupo pontual, a vibração normal que apresentar uma variação no momento dipolar, durante a vibração, será ativa no infravermelho e uma banda vibracional será observada no espectro IR. Se a vibração normal apresentar uma variação na polarizabilidade molecular (dipolo induzido), durante a vibração normal, será ativa no espalhamento Raman e uma banda ou linha será observada no espectro Raman. No caso de uma estrutura molecular contendo um centro de simetria, as vibrações normais ativas no infravermelho não serão ativas no Raman e vice-versa. Esta é a conhecida regra de exclusão mútua em espectroscopia vibracional. Para estrutura molecular não contendo centro de simetria, algumas vibrações normais poderão ser ativas no Raman e no infravermelho, enquanto outras vibrações poderão ser ativas só no IR ou só no Raman.

Utilizando-se os conceitos de simetria e teoria de grupo, é possível determinar o conjunto de vibrações normais ativas no IR e no Raman.^[1,2] As $3N-6$ ou $3N-5$ vibrações normais podem dar origem às bandas vibracionais fundamentais, cujo número de ondas costumam aparecer na região espectral abaixo de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$. Dependendo da simetria, o conjunto poderá apresentar vibrações normais distintas da mesma energia, conhecidas como vibrações normais degeneradas e, neste caso, apenas uma banda será observada no espectro IR. Em molécula pequena de simetria alta, poderá ocorrer degenerescência de ordem dois (espécie E) ou três (espécie T). No caso do CO_2 , a vibração normal de deformação angular no plano horizontal e no plano vertical são duas vibrações normais degeneradas. A ocorrência de vibrações normais degeneradas reduz o número de bandas observadas no espectro IR ou no Raman.

Num espectro vibracional, além das bandas fundamentais, podem aparecer outras bandas, tais como as do tipo combinações por soma ou por diferença e as bandas harmônicas (múltiplos de uma banda fundamental). Na região de frequências baixas ($< 500\text{ cm}^{-1}$), podem aparecer bandas de torção, bandas de modo de rede (devido aos movimentos de uma cadeia em relação a outras) e bandas devidas ao modo acústico (vibração de cristais). Além disso, algumas bandas poderão apresentar-se

desdobradas, devido à existência de vibrações normais, fundamental em fase e fora de fase de grupos adjacentes, numa cadeia ou entre duas vibrações normais de cadeias próximas, no interior de uma célula unitária.

A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas:

10	a	400 cm ⁻¹	IR longínquo ou afastado	(FIR)
400	a	4000 cm ⁻¹	IR médio	(MIR)
4000	a	12820 cm ⁻¹	IR próximo	(NIR)

A espectroscopia no IR longínquo ou afastado (FIR) é pouco utilizada em estudos de polímeros, pois nesta faixa espectral aparecem as frequências vibracionais de modos de rede, modos de torção, estiramentos e deformações angulares de átomos pesados.

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($v = 1$). A região de 400 a 1800 cm⁻¹ é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ($\Delta v = 1$).

A região do IR próximo (NIR) está se desenvolvendo intensivamente por causa da sua utilização em controle de qualidade e controle de processo em aplicações industriais. Absorções vibracionais no NIR correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior ($v = 2,3,4,..$), e/ou combinação de uma fundamental com outras harmônicas. Em geral, vibrações normais envolvendo átomos leves (CH_n, n = 1, 2 e 3 e XH, X=N, S ou O), que apresentam bandas fortes na região fundamental, costumam aparecer no espectro NIR. Naturalmente, a intensidade relativa da banda harmônica de ordem superior torna-se mais fraca na medida em que se aumenta a ordem da harmônica. Neste caso, costuma-se aumentar a espessura da amostra para aumentar a intensidade relativa das bandas.

A espectroscopia no NIR associada com a técnica quimiométrica está sendo implementada para uso na determinação quantitativa em controle de qualidade e controle de processo industrial.

Em espectroscopia vibracional é costume referir-se à posição da banda no espectro por frequência normal em vez do número de ondas, representado pelo símbolo $\tilde{\nu}$, que seria o correto. Esta troca de termos é permitida na linguagem cotidiana porque ambos os termos são proporcionais à energia da vibração normal.

$$\Delta E_{\text{vib}} = h\nu \quad \nu = c \lambda^{-1} = c\tilde{\nu} \quad c \sim 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad h \text{ é a constante de Planck}$$

$\Delta E_{\text{vib}} = hc\tilde{\nu}$ onde ν é expresso em frequência (Hz) e $\tilde{\nu}$ é expresso em número de ondas (cm⁻¹).

Nos extremos do MIR temos os seguintes valores de número de ondas, frequência e o tempo de um ciclo:

400 cm ⁻¹	1,2 x 10 ¹³ Hz	0,8 x 10 ⁻¹³ s
4000 cm ⁻¹	1,2 x 10 ¹⁴ Hz	0,8 x 10 ⁻¹⁴ s

As frequências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações química e ambiente químico/físico.

2 - Espectrômetro infravermelho

Os aparelhos usados para se obter o espectro IR, são de dois tipos:

1. Espectrofotômetro dispersivo
2. Espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR)

O espectrofotômetro dispersivo usa monocromador com rede de difração (ou prisma de NaCl, KBr ou CsI) para decompor a radiação no infravermelho. É um tipo de aparelho já em desuso, por ser lento, caro e depender de mecânica de alta precisão para a varredura do espectro.

O espectrômetro FTIR utiliza o interferômetro de Michelson, como princípio de funcionamento, sendo mais rápido, preciso, reprodutível e mais acessível. O espectrômetro FTIR^[7-9] é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Os elementos de um espectrômetro FTIR variam de acordo com as regiões do infravermelho em estudo. Os aparelhos comerciais de rotina operam, normalmente, em uma única região (MIR), e seus elementos são apropriados e fixos, mas alguns espectrômetros aplicados à pesquisa são versáteis, possibilitando a substituição dos elementos de acordo com a região de interesse. Há espectrômetros que podem operar nas três regiões do infravermelho (FIR, MIR e NIR).

A fonte de radiação infravermelha mais utilizada na região FIR é a de vapor de mercúrio; na região MIR, é o Global (CSi) (refrigerado a água), espiral de níquel-cromo ou bastão de cerâmica, ambos refrigerado a ar; e na região NIR é a lâmpada de tungstênio (refrigerado a água ou ar).

O interferômetro de Michelson é constituído por um divisor de feixe (*beam splitter*), um espelho fixo e um espelho móvel (o deslocamento deste espelho pode ser mecânico ou por meio de colchão de ar). A configuração do interferômetro varia bastante de espectrômetro para espectrômetro, de acordo com o fabricante, com o divisor de feixe variando de acordo com a região espectral. Assim, usa-se no FIR o filme de Mylar (poli(tereftalato de etileno) - PET - de diferentes espessuras), no MIR o de KBr e no NIR o de CaF₂ ou o de quartzo. O divisor de feixe de KBr é formado por um par de janelas de KBr separadas por uma camada de revestimento de germânio, que oferece a propriedade específica de dividir o feixe infravermelho em duas partes iguais, refletindo metade e transmitindo a outra metade. Todos os divisores de feixe contêm um pequeno disco central semi-espelhado, reservado para a radiação 632,8 nm do laser de He-Ne, usado para alinhamento e controle de aquisição de dados.

O detector do espectrômetro também varia de acordo com as regiões do IR. Assim no FIR usa-se o bolômetro ou DTGS-polietileno (*deuterated triglycine sulfate* com janela de polietileno), no MIR o DTGS (menos sensível e mais lento, com janela de KBr), MCT (*mercury cadmium telluride* - HgCdTe, resfriado à temperatura de nitrogênio líquido, mais sensível e mais rápido) ou o fotoacústico, e no NIR usa-se o de Si, InSb ou PbSe.

Normalmente, a configuração do espectrômetro opera em varredura contínua. Na década de 90, foi desenvolvida a configuração de espectrômetro FTIR denominada de varredura por passos (*step-scan*) onde, no primeiro passo, um espelho é fixo e o outro sofre pequena oscilação (*dithers*) pontual; no passo seguinte, desloca-se o espelho fixo até uma distância múltipla do comprimento de onda da radiação laser de He-Ne (632,8 nm) e repete-se a operação, e assim sucessivamente até o espelho fixo atingir um deslocamento compatível com as condições experimentais escolhidas. Esta

configuração de espectrômetro é utilizada para estudos dependentes do tempo e compõe as técnicas mais avançadas na área de espectroscopia infravermelho.

3 - Funcionamento do espectrômetro FTIR

O coração do espectrômetro é a unidade interferométrica que contém o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são similares. A Figura 1 mostra o esquema de um espectrômetro FTIR.

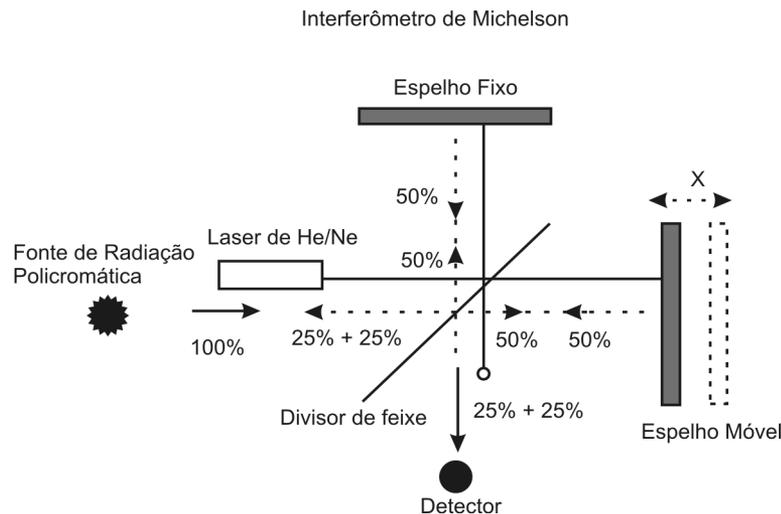


Figura 1 - Esquema óptico de um espectrômetro FTIR

O feixe IR (cônico) que incide em um espelho côncavo é convertido em raios paralelos cilíndricos e dirigido a um divisor de feixe, de área circular, posicionado a um dado ângulo (normalmente de 45°) de incidência, que divide o feixe paralelo em duas partes iguais, a primeira metade refletindo na direção perpendicular à incidência em direção a um espelho plano fixo, e a outra metade transmitindo na direção de incidência a um espelho plano móvel. O espelho fixo está a uma distância fixa (l) do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável ($l+X$) do divisor de feixe, onde X representa a distância que o espelho móvel percorrerá durante a varredura. A radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe, onde metade é refletida em direção à fonte IR e a outra metade transmitida pelo divisor de feixe. O mesmo acontece com a radiação dirigida ao espelho móvel, que reflete totalmente a radiação incidente em direção ao divisor de feixe. Metade será refletida na direção perpendicular à incidência e metade será transmitida pelo divisor de feixe.

As componentes de radiação utilizada pelo interferômetro são a metade vinda do espelho fixo e transmitida pelo divisor de feixe e a metade vinda do espelho móvel e refletida pelo divisor de feixe. Estas duas componentes sofrem recombinação no divisor de feixe, ocorrendo interferências construtivas se as duas radiações estiverem em fase, ou interferências destrutivas se as duas radiações estiverem defasadas em 180° . A radiação resultante no divisor de feixe passará pelo compartimento de amostra e será dirigida a um espelho côncavo, e deste focalizada no detector. Se o espelho fixo e o móvel estiverem à mesma distância (l) do divisor de feixe, ocorrerá interferência construtiva e o detector acusará máxima inten-

sidade. Esta condição na qual todas as radiações estão em fase, devido à equidistância dos espelhos fixo e móvel em relação ao divisor de feixe, é denominada de diferença de caminho zero (*ZPD zero path difference*).

O parâmetro X representa a distância percorrida pelo espelho móvel, mas a radiação percorrerá a distância $2X$. Este parâmetro é representado por δ e denominado por diferença de caminho óptico ou retardamento óptico. $\delta = 2X$ corresponde à diferença de distância percorrida pelas radiações do espelho móvel e o espelho fixo.

Se tivermos uma radiação monocromática de comprimento de onda λ na fonte, quando $\delta = n\lambda$ ($n = 0,1,2,..$), teremos interferência construtiva e a amplitude da onda será máxima.

Quando $\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$ ($n = 0,1,2,..$), a interferência será destrutiva e a amplitude da onda será zero. Para distâncias intermediárias ao comprimento de onda inteiro ou semi-inteiro, a amplitude terá contribuições proporcionais à diferença de fase e, no caso da radiação monocromática, a varredura contínua, em uma velocidade constante do espelho móvel, resultará numa figura cujo perfil se assemelha ao de uma co-senóide.

A fonte IR emite radiação contínua numa ampla faixa espectral da região IR e, ao incidir no divisor de feixe, cada radiação de determinado comprimento de onda sofrerá os fenômenos da interferência. O detector acusará o somatório das interferências individuais de cada radiação durante o deslocamento do espelho móvel, e o perfil da figura observada é denominado de interferograma. Portanto, interferograma é um gráfico de resposta do detector versus diferença de caminho óptico. Quando a diferença de caminho óptico é zero e a intensidade do interferograma é máxima, teremos o que se denomina por *ZPD*. A intensidade máxima do interferograma, no *ZPD*, é conhecida por *centerburst* e, afastando-se do *centerburst*, o interferograma mostra ondulações fracas que amortecem com o aumento da diferença de caminho óptico, conhecida por *wings*. Um interferograma completo será obtido quando o espelho móvel realizar o deslocamento total, ou seja, percorrer a distância equivalente à diferença de caminho óptico (X). O deslocamento completo do espelho móvel corresponde a uma varredura espectral (*scan*).

A Figura 2 mostra um interferograma e o perfil do espectro IR natural após a operação de transformada de Fourier aplicada ao interferograma.

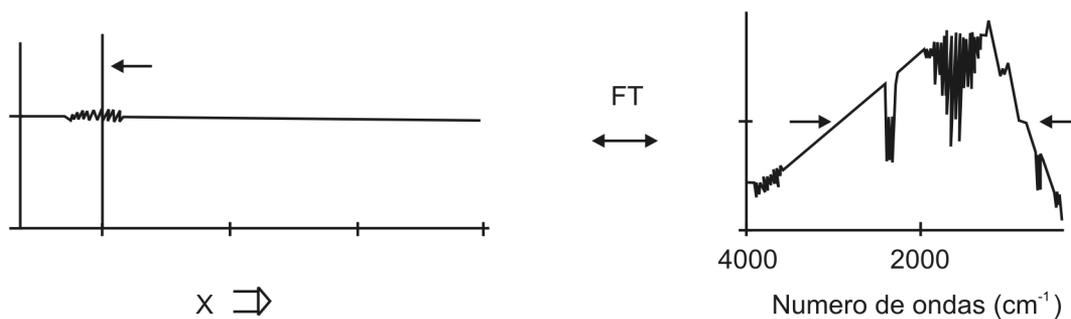


Figura 2 - Interferograma e espectro IR natural (feixe único)

O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, a partir deste, pela operação de transformada de Fourier feita pelo computador, obtém-se o espectro IR natural (*raw*), que é o perfil espectral de intensidade versus número de ondas. Desta operação advém o nome de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier.

A ocorrência de fenômenos de interferência construtiva e destrutiva, num interferômetro, afeta a intensidade da radiação num determinado comprimento de onda, com o deslocamento do espelho móvel. Por esta razão, da radiação que passa por um interferômetro é dito ser modulada. O feixe de luz modulado é caracterizado pelo número de vezes por segundo, ou a frequência, com que ele alterna suas propriedades. No caso do espectrômetro FTIR, a frequência de modulação é dada pela equação:

$$F = 2\nu\tilde{\nu} \quad (3.1)$$

Onde F é a frequência de modulação (Hz), ν é a velocidade do espelho móvel (cm s^{-1}) e $\tilde{\nu}$ é o número de ondas da radiação, medida em cm^{-1} .

No espectrômetro FTIR pode-se efetuar várias varreduras e acumular os interferogramas correspondentes. Este processo é conhecido por co-adição. A vantagem da co-adição é que ela aumenta significativamente a razão sinal/ruído (S/N, *signal to noise*), segundo a expressão:

$$\frac{S}{N} \propto (n)^{1/2} \quad (3.2)$$

Onde, n é o número de varreduras. Assim, quando se efetuam 100 varreduras, a razão S/N sofrerá um aumento de 10 vezes em relação a um espectro de uma única varredura.

Um interferograma ideal é simétrico com relação ao *centerburst*. Considerando-se apenas a metade do interferograma, ele conteria toda a informação espectral. Entretanto, o interferograma real não é simétrico, devido aos deslocamentos de fase induzidos pela óptica e pela eletrônica do sistema. Assim, os espectrômetros FTIR dispõem de programas (Mertz, Forman e outros) que executam a correção de fase no interferograma acumulado.

Na prática, o cálculo da transformada de Fourier é feito no interferograma, a partir do ZPD e até o máximo da diferença de caminho óptico medido, embora o interferograma abranja um intervalo maior. Este fato pode afetar a forma da banda do espectro IR. Para atenuar este efeito, costuma-se multiplicar o interferograma por uma função matemática, operação esta conhecida por apodização. São conhecidas várias funções de apodização, como Norton-Bier, Happ-Ganzel, Blackman-Harris, Hamming, triangular e outras. Para cada configuração óptica do espectrômetro, o fabricante especifica a função apropriada para a execução da apodização do interferograma. Após a apodização é então realizada a operação de transformada de Fourier do interferograma. Um dos efeitos da apodização é a redução da resolução espectral ou um aumento na largura de banda na semi-altura (*FWHH- full-width at half-height*). Portanto, a função de apodização difere de espectrômetro para espectrômetro e depende, também, do tipo de aplicação do espectro IR.

Após efetuar a transformada de Fourier de um interferograma, obtém-se o espectro de feixe único (*single beam*) denominado espectro natural, ou seja, a resposta do detector versus número de ondas. O espectro de feixe único obtido sem a amostra corresponde ao espectro de referência (*background*). O espectro de referência contém informações do aparelho (fonte, divisor de feixe, detector, dos espelhos, do suporte de amostra, da matriz de amostra) e do ambiente no compartimento de amostra (presença de vapor de água e CO_2 do ar). Ao obter o espectro de feixe único da amostra, este espectro conterá todas as informações do espectro de referência, mais as informações sobre a absorção da amostra.

A Figura 3 mostra as operações que são efetuadas pelo computador para se obter o espectro IR normal de uma amostra.

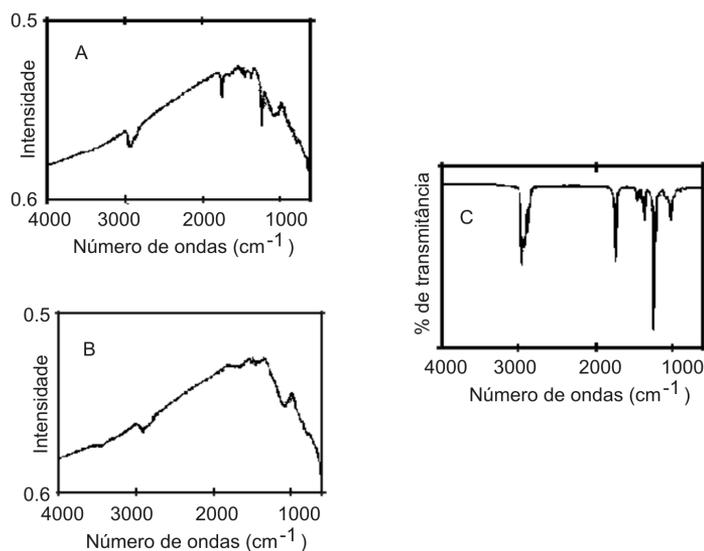


Figura 3 - Operações para se obter o espectro IR em % de transmitância. (A) Espectro natural da amostra, (B) Espectro natural da referência e (C) Razão entre o espectro natural da amostra e o espectro natural da referência (A/B)

Para subtrair, do espectro da amostra, as contribuições do instrumento e do ambiente, calcula-se a razão entre o espectro da amostra pelo espectro da referência e obtém-se o espectro IR da amostra em %T ou absorvância versus número de ondas.

$$T = \frac{I}{b} \quad \text{ou} \quad \%T = \frac{I}{b} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde, T é a transmitância, I a intensidade medida com a amostra e I_0 a intensidade medida sem a amostra. O espectro em absorvância é obtido pela equação:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{b}{I}\right) = \epsilon lc \quad (3.4)$$

Onde A é a absorvância, ϵ a absorvidade, l a espessura da amostra e c a concentração da amostra.

Um parâmetro relevante a considerar ao se obter um espectro IR é a resolução. Resolução espectral é a capacidade do instrumento distinguir o perfil espectral de duas bandas próximas. A resolução está relacionada ao número de pontos de aquisição num espectro, durante a varredura do mesmo. Assim, alta resolução significa aquisição a intervalo menor; e baixa resolução, aquisição a intervalo maior. Por esta razão, a alta resolução é representada por um baixo valor de número de ondas e a baixa resolução por um alto valor. Para aplicações em polímeros, que são sólidos ou líquidos, costuma-se usar a resolução de 4 a 8 cm⁻¹. Para substância gasosa, costuma-se usar resolução abaixo de 2 cm⁻¹. Na prática, a resolução é expressa pela relação:

$$\text{Resolução} \propto \frac{1}{\delta} \quad (3.5)$$

Onde δ é o deslocamento de caminho óptico. Por exemplo, para uma resolução de 4 cm⁻¹, o espelho móvel percorrerá uma distância igual a 0,125 cm e a radiação infravermelho percorrerá a

distância de 0,250 cm. Quanto maior a resolução, maior será o deslocamento do espelho móvel, mais lenta a aquisição, o perfil do interferograma será diferente e o espectro apresentará a razão S/N menor. A escolha da melhor resolução depende da amostra e do tipo de informação desejada do espectro IR.

4 - Manipulação espectral⁽⁸⁾

Todo espectrômetro IR possui, além do programa operacional do instrumento, um conjunto de programas que permite efetuar manipulação espectral. Estes programas visam destacar a aparência e extrair mais informações do espectro. É claro que toda manipulação deve ser aplicada apropriadamente, preservando o perfil de um espectro de boa qualidade. O excesso de manipulação pode introduzir artefatos ou destruir completamente a informação espectral da amostra. Antes de se efetuar qualquer manipulação é interessante guardar uma cópia do espectro original, assim como anotar as manipulações efetuadas nos respectivos espectros, para que o leitor tenha ciência das alterações e não incorra em falsa interpretação espectral. Outro aspecto importante a considerar é a unidade do eixo da ordenada do espectro. Deve-se usar, de preferência, a unidade de absorvância para qualquer manipulação de espectro, pois esta unidade é usada para análise quantitativa.

4.a - Normalização

O objetivo da normalização de um espectro é o de remover as diferenças contidas nas intensidades das bandas, entre espectros adquiridos sob diferentes condições experimentais. A normalização é feita considerando-se, por exemplo, a banda mais forte do espectro (sem estar saturada), e dividindo posteriormente todas as bandas do espectro pelo valor da absorvância máxima (0,9). Obtém-se então um espectro onde na ordenada vai constar uma escala de 1 a zero, para as intensidades máxima e mínima, respectivamente.

4.b - Correção de linha base

A linha base de um espectro IR nem sempre é plana (horizontal), devido ao espalhamento ou a alguma referência não apropriada do espectrômetro, podendo apresentar uma forma inclinada ou trechos em curva. A correção da linha base converte a mesma em linha plana. Para isto, o programa gera uma função com a forma da linha base do espectro da amostra, subtraindo-se esta função, em seguida, do espectro da amostra. Há vários métodos que permitem gerar uma função semelhante à linha base do espectro. O melhor deles é aquele cuja correção não apresenta artefatos no espectro e a linha base é plana, semelhante à linha base do espectro.

4.c - Alisamento de espectro

O espectro IR pode apresentar uma razão sinal/ruído muito baixa, dificultando a definição das bandas fracas. Para reduzir o nível de ruído e melhorar o conteúdo de informação e a aparência

espectral, costuma-se efetuar o alisamento do espectro. Vários algoritmos podem ser empregados. O alisamento deve ser feito controladamente, pois este processo tende a reduzir a resolução e excessos na aplicação podem deformar o perfil espectral

4.d - Subtração de espectro

Quando se tem o espectro IR de uma mistura de dois componentes, e se deseja conhecer o espectro de um deles, pode-se recorrer à subtração, se for conhecido o espectro do outro componente. Em casos assim, pode-se conceituar este espectro como de referência. Ambos os espectros devem ter a mesma unidade na ordenada (absorvância, Kubelka-Munk ou fotoacústica), em obediência à lei de Beer, e portanto, devem ser proporcionais à concentração. Na prática, a subtração de espectro é feita segundo a expressão:

$$(\text{amostra}) - (\text{referência}) \times (\text{fator de subtração}) = (\text{resultante})$$

A Figura 4 mostra a subtração espectral de uma blenda polimérica onde um dos componentes é o poliestireno e o fator de subtração é 1,717.

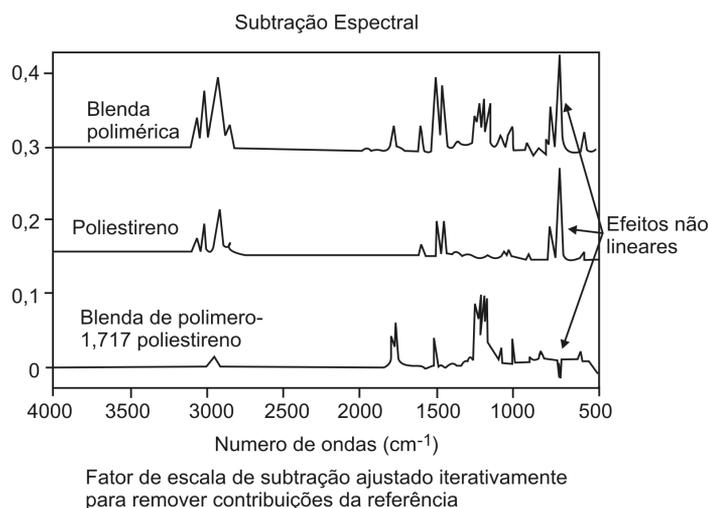


Figura 4 - Exemplo de subtração espectral de uma blenda polimérica de poliestireno

O valor da absorvância do espectro de referência é multiplicado pelo fator de subtração. Depois, é subtraído ponto a ponto do valor da absorvância do espectro de amostra. O fator de subtração é obtido empiricamente, considerando uma banda que tenha aproximadamente a mesma absorvância no espectro de amostra e no de referência. Neste caso, o fator de subtração seria próximo de um. O fator de subtração apropriado é aquele cujo espectro resultante não apresenta nenhuma banda de referência. Além disso, o espectro resultante deve ter o perfil espectral de um espectro de boa qualidade, sem a presença de artefatos, bandas invertidas, picos de derivadas ou de assimétricas e apresentar uma linha base plana. Contudo, é raro ter-se espectro de subtração perfeita. Normalmente, costumam aparecer no espectro resultante picos do tipo de derivadas, provocados pelo pequeno deslocamento da banda no espectro da amostra com relação ao de referência. Também podem surgir picos invertidos causados por bandas que não foram totalmente subtraídos do espectro da amostra, que não seguem a lei de Beer. Não há ajuste no fator de subtração que elimine a presença destes picos.

4.e - Derivada espectral

O espectro IR é uma função matemática e, portanto, suas derivadas podem ser calculadas várias vezes, obtendo-se derivadas de diferentes ordens. As derivadas mais utilizadas são as de primeira e segunda ordem. No espectro de derivada primeira, o número de ondas onde a absorvância é nula corresponde ao valor da frequência vibracional no espectro original. No espectro de derivada segunda, o número de ondas do pico corresponde ao valor da frequência vibracional no espectro original. O espectro de derivada segunda é usado freqüentemente como ferramenta em programas de deconvolução ou ajuste de curva.

4.f - Deconvolução

O propósito da deconvolução é aumentar a resolução espectral. É usado numa faixa espectral estreita, onde há ocorrência de bandas superpostas. O processo de deconvolução mantém a posição das bandas, mas altera as respectivas áreas e o perfil de bandas. Portanto, não se emprega a deconvolução em análise quantitativa. A deconvolução excessiva pode causar distorção do espectro e aumentar o ruído espectral. A deconvolução é utilizada mais para bandas cujas larguras são inerentemente maiores do que a resolução espectral do instrumento usado. A Figura 5 mostra um exemplo de deconvolução espectral.

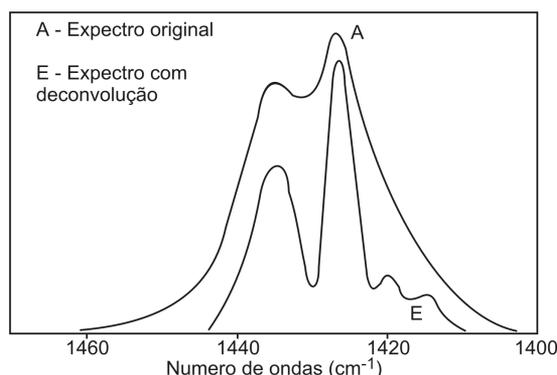


Figura 5 - Exemplo de deconvolução espectral de bandas superposta

4.g - Ajuste de curva

O ajuste de curva tem o propósito de determinar a posição e a intensidade de várias bandas individuais que se superpõem, reproduzindo o perfil da banda larga superposta. O procedimento de cálculo é diferente do da deconvolução. O ajuste de curva decompõe a banda larga superposta em um conjunto de bandas individuais, considerando o número de ondas, largura, altura, posição e forma das bandas individuais. Para se saber o número de bandas existentes na faixa espectral de interesse, pode-se recorrer à deconvolução ou obter o espectro da derivada segunda, na referida faixa espectral. Denomina-se espectro residual aquele obtido pela diferença entre o espectro da amostra e o espectro calculado pelo ajuste de curva. Quanto menor for o espectro residual, melhor o ajuste de curva. Um bom ajuste de curva resulta de um processo iterativo levado até a obtenção de bom resultado. O ajuste de curva fornece um conjunto de bandas com largura, altura, posição e forma definidas que, quando combinadas, geram um espectro que se assemelha ao espectro da amostra original. O maior problema do ajuste de curva é quando não se sabe se o conjunto de parâmetros calculados é único ou não. A Figura 6 mostra um exemplo típico de ajuste de curva.

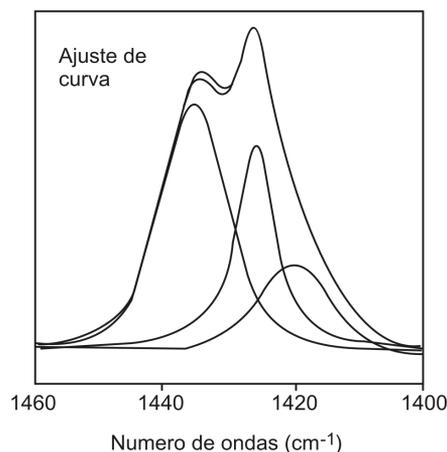


Figura 6 - Exemplo de ajuste de curva espectral

5 - Modos diferentes de obtenção de espectro infravermelho ^(4,7,9,10)

A obtenção de espectro IR de boa qualidade é sempre desejável. Entende-se por bom espectro IR aquele que apresenta o seguinte perfil espectral: linha base plana, nenhuma banda saturada, bandas resolvidas, alta razão sinal/ruído (S/N), ausência de franjas de interferência, ausência de bandas de impureza, de água e de CO₂.

A existência de vários acessórios acoplados ao espectrômetro FTIR facilita a obtenção de espectros IR de amostras em diferentes estados físicos, formas e morfologias. É importante obter espectros IR sem induzir modificações físicas ou químicas na amostra. O ideal seria se obter o espectro IR da amostra sem preparação prévia ou com um mínimo de manipulação. Podemos listar os modos diferentes de obtenção de espectros IR mais utilizados para estudos de polímeros^[12-14]: transmissão ou absorção, refletância total atenuada (ATR), refletância difusa (DRIFTS), fotoacústico no infravermelho (PAS), refletância especular e microscopia no infravermelho

5.a - Modo de transmissão ou absorção

A obtenção de espectro IR por transmissão é o modo mais utilizado, pois é a configuração básica de maior parte dos espectrômetros IR do mercado, constituindo-se assim num modo universal, na medida que pode ser aplicada em amostras sólidas, líquidas, gasosas e polímeros. Além disso, apresenta a vantagem de ter um espectro com alta razão sinal/ruído. Este modo tem a desvantagem de exigir uma espessura apropriada da amostra, para evitar saturação de bandas ou o surgimento de bandas de intensidade muito fraca. Normalmente, a espessura da camada de amostra atravessada pela radiação IR é de 1 a 20 μm . Outra desvantagem do modo de transmissão refere-se ao tempo consumido para adequar a espessura da camada de amostra aos valores apropriados.

Em sistemas poliméricos, o uso de filmes finos é um meio largamente utilizado para a obtenção do espectro IR por transmissão. A espessura do filme ($< 20 \mu\text{m}$) é um parâmetro fundamental para se obter bom espectro IR (a banda mais forte do espectro deve ser maior do que 5% T).

O filme polimérico pode ser preparado de dois modos distintos, por evaporação de solvente ou por prensagem a quente.

Na preparação de filme por evaporação de solvente, deve-se escolher um solvente de menor ponto de ebulição para facilitar a evaporação rápida sem aquecimento, mas, às vezes, torna-se necessário aquecer o filme sob vácuo, a fim de eliminar completamente o solvente. O filme polimérico pode ser preparado diretamente sobre uma janela de KBr ou de KRS-5 (para amostra higroscópica, ao manipular esta janela, usar luvas, devido à alta toxicidade do material) ou sobre matriz de superfície de vidro, papel alumínio ou filme de politetrafluoretileno (PTFE), destacando-se posteriormente o filme desta matriz. Para filme depositado sobre a janela de KBr, o espectro de referência pode ser obtido inserindo-se a janela de KBr sem a amostra depositada ou, no caso de filme preparado separadamente, o espectro de referência pode ser obtido colocando-se apenas o suporte do filme vazio no caminho óptico do compartimento de amostra. Para medidas quantitativas não se recomenda o uso do espectro de filme, pois nem sempre a sua preparação é reproduzível. É importante ainda considerar a variação da cristalinidade e da morfologia do polímero ao se dissolver e em seguida solidificar o polímero.

No filme preparado pelo método por prensagem a quente, o polímero em pó ou grão (*pellet*) é colocado entre folhas de alumínio ou entre filmes de PTFE, e depois implantado entre as plataformas de uma prensa hidráulica com aquecimento controlado. O polímero é aquecido a uma temperatura acima da qual ele começa a fluir, e a aplicação da pressão irá espalhar a amostra na forma de filme fino ($< 20 \mu\text{m}$), que será destacada da matriz após o seu resfriamento. É relevante considerar que o aquecimento, feito em conjunto com a aplicação de pressão, poderá afetar a cristalinidade e a morfologia do polímero. Neste caso, também não se recomenda este método para medidas quantitativas, dada a dificuldade de reprodutibilidade do filme.

Polímeros em forma de pó apresentam mais opções no tocante à preparação de amostra para a obtenção do espectro no IR, seja na forma de pastilha ou disco de KBr ou suspensão em óleo mineral ou Fluorolube. Em ambas alternativas é necessário triturar bem a amostra, reduzindo o tamanho da partícula ($< 2 \mu\text{m}$.) para reduzir o espalhamento da radiação IR, notadamente na região de número de onda alto. O espalhamento da radiação provoca redução na %T, inclinando a linha base do espectro para a região de número de ondas alto. O KBr, óleo mineral e Fluorolube funcionam como diluentes e matrizes inertes. O KBr em pó é higroscópico e absorve água diretamente da atmosfera, portanto convém mantê-lo seco e aquecido ($> 100^\circ\text{C}$) e manipulá-lo num ambiente de baixa umidade relativa.

Passo a passo, o procedimento é como se segue. Na preparação da pastilha de KBr, usando-se o almofariz de ágata, com bastão de mesmo material, triturar separadamente o KBr e o polímero, evitando-se desta forma possíveis interações químicas entre o polímero e a matriz. Preparar uma mistura de aproximadamente 1% de polímero pulverizado em KBr seco e finamente pulverizado (1 a 2 mg de polímero em 100 a 200 mg de KBr), homogeneizar bem a mistura no almofariz, de tal forma que o polímero fique bem disperso na matriz de KBr, colocar a mistura uniformemente na cavidade do pastilhador, introduzir a peça cilíndrica e o pistão de aço inoxidável no pastilhador, colocar o mesmo na plataforma da prensa, aplicar vácuo por mais de 2 min. e a pressão recomendada nos manuais (não exceder a 11 kgf cm^{-2} , para evitar a deformação do pistão de aço inoxidável).

A pastilha deve ser colocada em um suporte apropriado e inserida no caminho óptico do compartimento de amostra. Uma pastilha bem preparada deve ser fina e transparente. Se a pastilha apresentar opacidade, isto é sinal de que a amostra é excessiva, e o espectro IR não será de boa qualidade, pois parte da radiação não será transmitida pela pastilha. Se ela apresentar manchas esbranquiçadas,

significa que a amostra não foi bem triturada e homogeneamente dispersa na matriz, ou absorveu umidade do ar. No caso de pastilha de KBr, o espectro de referência deve ser o espectro obtido com o suporte vazio, ou seja, sem a pastilha. Não se recomenda obter espectro de referência de uma pastilha de KBr, sem a amostra.

Na preparação de suspensão do polímero em pó em óleo mineral (Nujol) ou Fluorolube, deve-se triturar bem o polímero no almofariz de ágata, com bastão de mesmo material, adicionar uma ou duas gotas de óleo, e misturar suficientemente a suspensão para dispersar o sólido no óleo. Para obter o espectro IR, espalhar bem a suspensão sobre uma janela de KBr ou KRS-5 e sobrepor uma segunda janela, aplicando ligeira pressão a fim de espalhar uniformemente a suspensão, formando uma camada fina de amostra entre as janelas de KBr ou KRS-5. Este conjunto é colocado no suporte de amostra e implantado no caminho óptico do feixe IR. Neste caso, o espectro de referência usado é o espectro obtido com o par de janelas de KBr ou KRS-5, mas sem a amostra.

Já o óleo Nujol é um hidrocarboneto contendo 23 átomos de carbono na cadeia, apresenta bandas de absorção na região acima de $1\,400\text{ cm}^{-1}$, e uma faixa espectral praticamente livre abaixo daquele valor, exceto uma banda muito fraca em 720 cm^{-1} . Portanto, é favorável para estudos de absorções abaixo de $1\,400\text{ cm}^{-1}$. O Fluorolube é uma mistura de cloro-fluorcarbono, uma cadeia longa de alcanos, onde as ligações CH são substituídas por ligações CF e CCl. É praticamente livre de absorção na faixa espectral complementar ao do Nujol, ou seja, acima de $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Assim, preparando-se uma suspensão em Fluorolube, obtendo-se o espectro IR e usando a manipulação computacional, que permite a conexão espectral de regiões complementares, é possível obter espectro IR, na faixa espectral do MIR, sem interferência das bandas de absorção das matrizes.

Para polímeros em estado líquido ou em solução, pode-se usar as células de líquido do tipo selada ou desmontável. Estas células contêm espaçadores (em geral, feitas de PTFE) de diferentes espessuras para adequar a não saturação das bandas mais fortes. Para líquidos viscosos, basta espalhar uma película do líquido sobre uma janela de KBr e sobrepor uma segunda janela de KBr, formando uma película delgada de amostra. No caso do líquido conter traços de água, usar as janelas de KRS-5 (AgCl ou ZnSe). O espectro de referência, no caso da célula selada ou desmontável, seria o espectro das respectivas células vazias e, no caso do par de janelas, o espectro do par de janelas de KBr ou o de KRS-5, sem a película de amostra. As células para líquido, no modo de absorção, são recomendadas para medidas quantitativas, pois as espessuras podem ser determinadas e são constantes. O espectro IR de uma célula vazia selada ou desmontável apresenta um perfil espectral conhecido por franja de interferência, semelhante a uma figura de co-senóide, provocada pela interferência entre a radiação que passa pela célula líquida e a radiação que é refletida na superfície interna da célula. As franjas de interferência são usadas para calcular a espessura da célula, por meio da expressão:

$$l = \frac{n}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)} \quad (5.a.1)$$

Onde l é a espessura da célula em cm, n é o número de máximos entre dois números de onda ν_1 e ν_2 . As franjas de interferência costumam aparecer também em aspectos IR de filme fino e uniforme de polímeros, causado pela interferência entre a radiação que passa pelo filme e a radiação refletida pela superfície interna do filme, e pelo uso da expressão dada pode-se calcular a espessura do filme. Para evitar a ocorrência de franjas de interferência, no espectro IR de filmes poliméricos uniformes basta esfregar o filme com uma esponja de aço fina ou passar uma lixa de granulação fina sobre uma das superfícies do filme.

5.b - Refletância Total Atenuada (ATR)

O acessório ATR é usado para se obter espectros IR de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, chapa plana, líquido ou em solução, nos quais a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira). O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro, normalmente adaptado à configuração específica de cada espectrômetro comercial. O elemento principal do acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelho, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação. Além do cristal, o acessório possui dois espelhos planos, um que orienta o feixe infravermelho de incidência ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector. A Figura 7 mostra o esquema óptico de um acessório ATR horizontal típico.

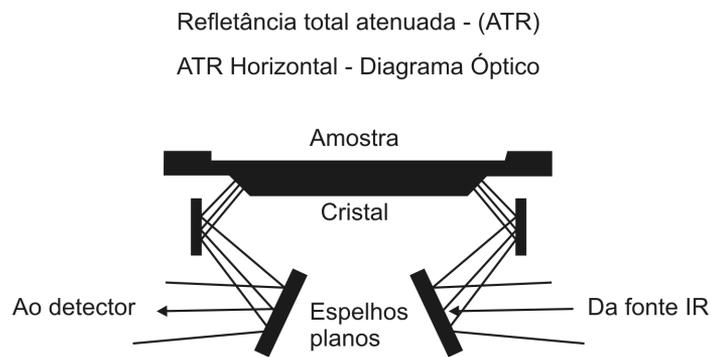


Figura 7 - Esquema óptico de um acessório ATR típico

O feixe IR incidente no cristal, a um dado ângulo de incidência, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total, devido ao alto índice de refração do cristal em relação ao meio (amostra ou ar). Assim, o feixe IR propaga-se ao longo do cristal até sair na extremidade oposta. O cristal funciona como um guia de onda do feixe IR. O feixe IR, ao atingir a superfície do cristal em contato com a amostra, penetra a uma pequena profundidade na superfície da amostra e, se a amostra absorver parte da radiação, esta fração de energia será detectada. A radiação IR que penetra na amostra e sofre atenuação é denominada de onda evanescente. O termo refletância total atenuada advém deste fato. Dada a natureza do fenômeno, o contato físico entre a amostra e o cristal é de fundamental importância. Além disso, a superfície do cristal deve ser limpa e sem ranhuras na superfície. Para filmes sólidos, deve ser usado um dispositivo que permita aplicar pressão sobre a amostra, a fim de melhorar o contato físico e, assim, a qualidade do espectro.

Denomina-se profundidade de penetração (d_p) a extensão de penetração da onda evanescente na amostra, ou, mais precisamente, a profundidade de penetração na qual o feixe IR sofre atenuação equivalente a 36,8% ($1/e$) de sua intensidade incidente.

A expressão que permite o cálculo da d_p é:

$$d_p = \frac{1}{2\pi\tilde{\nu}\eta_c \sqrt{\text{sen}^2 \theta - \eta_s^2}} \quad (5.b.1)$$

Onde $\tilde{\nu}$ é o número de ondas, η_c é o índice de refração do cristal, θ é o ângulo de incidência e η_{sc} é a razão entre o índice de refração da amostra e o do cristal. O valor de d_p típico é de aproximadamente 0,1 a 5 μm .

A equação mostra que a d_p depende inversamente do número de ondas da radiação. Assim, na região de número de ondas menor, a d_p será maior e a banda mais forte, enquanto que na região de número de ondas maior a d_p será menor, e a banda mais fraca. Em vista disso, o perfil espectral do espectro ATR será diferente do perfil espectral por transmissão, para a mesma amostra.

A equação mostra que a d_p é inversamente proporcional ao índice de refração do material do cristal ATR. Logo, cristal de índice de refração menor ($\text{ZnSe}=2,4$) apresentará banda mais forte, e um cristal de índice de refração maior ($\text{Ge}=4,0$) apresentará banda mais fraca. Portanto, espectros ATR de mesma amostra, mas obtidos com cristais diferentes apresentarão perfis espectrais (intensidade das bandas) também diferentes, devido à diferença na d_p da amostra.

Outro parâmetro importante refere-se ao ângulo de incidência do feixe na superfície do cristal - a d_p aumenta com o aumento do ângulo de incidência. Alguns acessórios ATR possibilitam a variação do ângulo de incidência a determinados valores de ângulos (30 a 70°). Logo, o perfil espectral da mesma amostra será diferente a cada diferente ângulo de incidência.

A equação mostra, também, que a d_p é dependente da razão entre o índice de refração da amostra e o do cristal. Contudo, este efeito é pequeno e às vezes não é considerado. A Figura 8. mostra os espectros IR do polietileno de alta densidade (HDPE) obtido por transmissão e por ATR. No espectro por transmissão, observa-se a saturação da banda, na região de 3000 cm^{-1} , devido a grande espessura do filme, e também franjas de interferências, por causa das reflexões internas nas interfaces do filme.

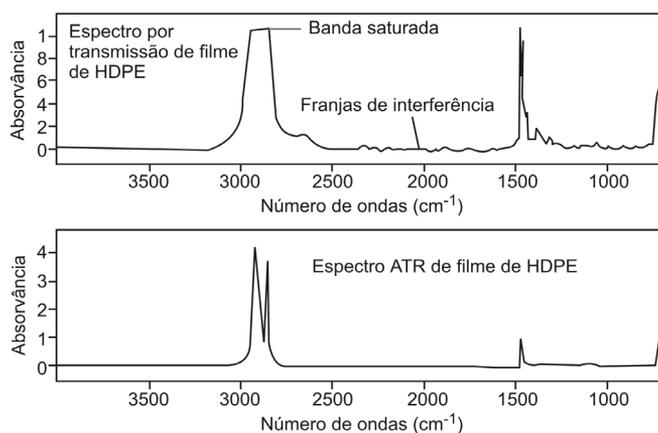


Figura 8 - Espectros do HDPE por transmissão e por ATR

Para líquido viscoso, gel, pasta ou graxa, quando a quantidade de amostra não é suficiente para cobrir toda superfície do cristal, recomenda-se usar a parte do cristal próxima à região de incidência do feixe IR. Neste caso, as intensidades relativas das bandas serão mais fracas comparadas às intensidades das bandas com superfície totalmente preenchida. O acessório ATR para líquidos é muito usado nos estudos de amostras em solução aquosa, caso em que o cristal indicado é o de ZnSe (Irtran).

O acessório ATR é muito prático, rápido, não destrói a amostra e dispensa a preparação prévia da amostra, sendo por isto um modo bastante difundido de obtenção de espectros IR de polímero. O espectro de referência é obtido com o acessório contendo o cristal limpo, seco e sem amostra.

5.c - Refletância difusa (DRIFTS)

O acessório de refletância difusa (DRIFTS - *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) é usado para se obter espectros IR de amostras em forma de pó ou material sólido. O acessório é acoplado ao compartimento de amostra do espectrômetro, em geral adaptado para cada tipo de espectrômetro comercial.

O acessório consiste de um suporte de amostra cilíndrico de diâmetro aproximado de 13 mm e profundidade aproximada de 3 mm, dois espelhos plano e dois espelhos do tipo elipsoidal geminado cobrindo o suporte de amostra. Quando se dispõe de pouca quantidade de amostra, pode ser empregado o micro-suporte de amostra, que funciona igualmente bem. O feixe IR incidente é refletido pelo primeiro espelho plano no foco do espelho elíptico, que incide o feixe na superfície da amostra. O feixe refletido pela amostra atinge o foco do segundo espelho elíptico e deste vai para o segundo espelho plano, que orienta o feixe ao detector.

A amostra sólida é finamente pulverizada usando-se almofariz de ágata e bastão do mesmo material, ou com o uso de um dispositivo eletromecânico vibratório, constituído de uma cápsula contendo esferas de aço inoxidável em seu interior.

A amostra é pulverizada separadamente e diluída numa concentração de 1 a 10% em KBr, também pulverizada, obtendo-se daí uma mistura bem homogênea. Esta mistura de amostra bem dispersa na matriz é compactada no suporte de amostra, cuja superfície deve ser mantida em máxima planicidade. Neste acessório, a qualidade do espectro IR obtido depende de vários fatores, dentre eles o índice de refração da amostra, o tamanho de partícula (<2 mm) a homogeneidade da mistura e a concentração da amostra. Portanto, dentro desta modalidade, a preparação de amostra é de fundamental importância. Para um mesmo polímero, a qualidade do espectro DRIFTS melhora na seguinte ordem: grão, superfície lisa, superfície rugosa e finamente pulverizada. Às vezes, é possível recolher a amostra sólida por meio de uma lixa de granulação fina, recortando a lixa na forma do suporte de amostra e registrando o espectro DRIFTS. Ao se comparar o espectro DRIFTS com espectros obtidos por outros modos, é relevante considerar que o espectro DRIFTS detecta bandas de espécies que estão próximos à superfície do sólido e não no seu interior.

A Figura 9 mostra os espectro IR de polietileno em pó com o acessório DRIFTS e o espectro IR de polietileno em forma de filme por transmissão. No espectro do filme, observa-se a saturação da banda na região de $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, devido à grande espessura do filme.

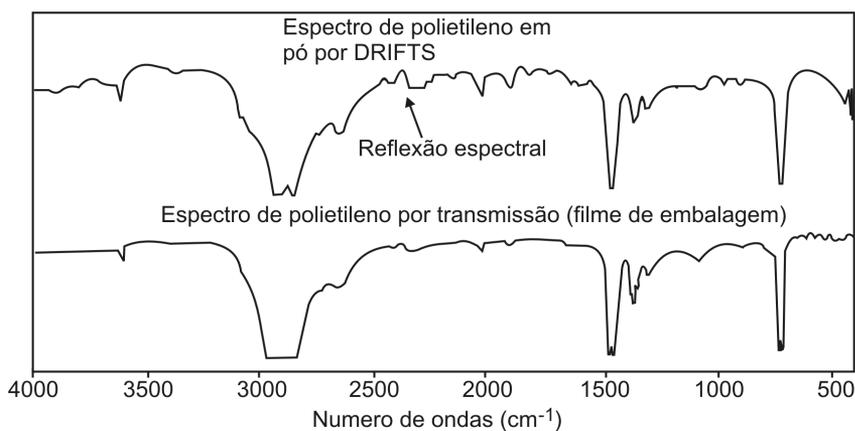


Figura 9 - Espectro IR do PE em pó com DRIFTS e PE filme por transmissão

O espectro de referência é obtido com o acessório que contém o mesmo KBr pulverizado usado na preparação da mistura, sem a amostra. No caso da amostra recolhida na lixa, o espectro da lixa tampouco conterá a amostra.

O acessório DRIFTS é bastante utilizado em estudos qualitativos, mas é possível, também utilizá-lo em estudos quantitativos. A equação que relaciona a concentração com a intensidade das bandas (altura ou área da banda) em DRIFTS é denominada equação de Kubelka-Munk (KM), expressa por:

$$KM = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (5.c.1)$$

$$KM = \frac{k}{s} \quad k = 2,303ac \quad (5.c.2)$$

$$KM = \frac{2,303a}{s} \quad (5.c.3)$$

Onde R_{∞} é refletância de uma amostra de espessura infinita; k , o coeficiente de absorção; a , o coeficiente de absorvância; c , a concentração e s , o fator de espalhamento.

O computador que controla o espectrômetro possui um programa denominado Kubelka-Munk, que converte o espectro obtido na absorvância em espectro com unidades de Kubelka-Munk, na ordenada. A equação KM considera que a espessura da amostra é infinitamente maior do que a profundidade de penetração do feixe IR na amostra. De fato, neste caso, a profundidade do suporte de amostra é da ordem de 3 mm, e a d_p é da ordem de 1 a 10 mm na amostra. A equação KM mostra que o coeficiente de absorção (k) é diretamente proporcional ao coeficiente de absorvância e à concentração da amostra.

Assim, a intensidade da banda num espectro KM varia linearmente com a concentração. O fator desconhecido na equação KM é o fator de espalhamento (s), que depende da distribuição de tamanho de partícula, da distribuição de forma de partícula e da densidade de empacotamento da partícula no suporte de amostra. Estas variáveis são de difícil controle experimental, o que torna problemática a análise quantitativa precisa. Para fins qualitativos, com o propósito de interpretação espectral, é suficiente obter o espectro DRIFTS em absorvância, ou seja, o eixo da ordenada expressa em unidade de absorvância. A única diferença entre os espectros IR por DRIFTS com tratamento KM e sem tratamento KM são os valores absolutos da ordenada.

5.c - Fotoacústico no infravermelho

Este acessório será descrito num capítulo à parte.

5.d - Refletância especular

O acessório de refletância especular consiste de dois espelhos planos e uma placa munida de uma abertura. O primeiro espelho dirige o feixe IR ao orifício da placa onde se encontra a amostra, o segundo espelho coleta o feixe refletido pela amostra e o dirige ao detector. Uma característica deste acessório é que o ângulo de incidência do feixe é igual ao de reflexão. O acessório é adaptado no compartimento de amostra do espectrômetro FTIR. Este acessório é pouco utilizado, sendo específico

para se estudar filmes poliméricos revestindo superfícies metálicas. O que normalmente ocorre neste acessório é que o feixe IR passa pelo filme de polímero, encontra a superfície metálica, é refletido e volta a passar novamente pelo filme de polímero. Portanto, ocorre dupla transmissão.

O espectro de referência é obtido usando o acessório com o metal sem o filme de polímero, ou um espelho de ouro ou de alumínio (com a superfície refletora na superfície de contato). Se as propriedades de refletância da referência e da amostra forem significativamente diversas, a linha base do espectro será uma curva irregular, mostrando a diferença de refletividade entre a amostra e a referência. Neste caso, será necessário recorrer à manipulação espectral de correção da linha base.

Este acessório é específico para filmes poliméricos transparentes e finos que revestem superfícies metálicas ou espelhadas. Por exemplo, o revestimento interno de uma lata de bebida.

5.f - Microscopia no infravermelho

A microscopia no infravermelho resulta do interfaceamento de um microscópio de luz visível ao espectrômetro FTIR. Nesse sentido, não se trata de um acessório igual aos demais, que são módulos adaptados ao compartimento de amostra do espectrômetro FTIR. Normalmente, o feixe IR que sai do interferômetro é refletido por um espelho, passa por uma abertura lateral do espectrômetro e é dirigido ao microscópio. O microscópio é adaptado para operar tanto na região visível quanto na região do infravermelho; portanto, opera com duas fontes de radiação, a visível (luz branca) e a infravermelho. No modo visível, o microscópio funciona para escolher e focalizar a área (de 10 a 250 mm²) da amostra a ser estudada e, no modo infravermelho, para se obter o espectro IR.

A troca do modo visível para o infravermelho se faz através de um espelho móvel. O suporte de amostra é colocado sobre uma plataforma móvel (translação x e y) do microscópio, que permite analisar diferentes regiões da amostra. A focalização da amostra é feita usando-se a luz visível, através de uma objetiva. Acima dela, há um dispositivo que controla a abertura, que irá delimitar a região a ser estudada. Após se escolher a região da amostra e se definir a abertura, deve-se selecionar o modo infravermelho e obter então espectro IR. O tamanho da abertura depende da natureza, da quantidade e da forma da amostra.

A microscopia no infravermelho opera nos modos de transmissão e refletância, portanto os espectros IR obtidos são por transmissão ou por refletância. Nestes modos, deve-se usar detector bastante sensível. Em geral, usa-se o detector MCT resfriado a temperatura de nitrogênio líquido.

No modo por transmissão há o problema da espessura de amostra (de 1 a 20 μm) e o conseqüente risco de saturação de bandas. A amostra pode ser depositada numa região da janela de KBr ou outro material transparente ao feixe IR, e colocada na plataforma móvel do microscópio. Deve-se, no modo visível, escolher a região, focalizar e determinar a abertura apropriada, passar para o modo IR, e obter o espectro IR na forma de feixe único. Em seguida, volta-se ao modo visível, escolhe-se uma região do KBr livre de amostra, usando a mesma abertura, focaliza-se a região, retorna-se ao modo IR e obtém-se o espectro de referência, no modo de feixe único. Por manipulação computacional, deve-se calcular o espectro IR por transmissão, que é obtido pela razão entre o espectro de feixe único da amostra pelo da referência. Estas operações podem ser feitas automaticamente pelo programa operacional. A obtenção do espectro de referência usando a mesma abertura empregada para a amostra é tão importante quanto efetuar o mesmo número de varredura e usar a mesma resolução para a amostra e a referência.

No modo por refletância, a amostra é colocada sobre um espelho de ouro ou alumínio (com a superfície espelhada em contato com a amostra). No modo visível, deve-se escolher a área de estudo, focalizar e determinar o tamanho da abertura, passar para o modo IR e obter o espectro IR. Neste caso, o espectro de referência é obtido escolhendo-se uma região no espelho de ouro ou alumínio limpo e sem amostra. A desvantagem deste modo é que uma fração do feixe IR refletido pela amostra não será coletada pela objetiva e, portanto, não atingirá o detector. Isto significa que o espectro por refletância apresentará ruído maior do que o espectro por transmissão. Para reduzir o ruído, pode-se aumentar o número de varreduras até se obter uma relação sinal/ruído razoável.

A microscopia no infravermelho é bastante utilizada, principalmente quando se dispõe de pouca quantidade de amostra ou amostra de tamanho reduzido, em aplicações relativas ao foro, no mapeamento molecular e em amostra biológica.

6 - Precauções na preparação de amostra e uso de espectrômetro infravermelho

Seguem-se alguns procedimentos experimentais que poderão ajudar no bom desempenho e longevidade do espectrômetro infravermelho.

1. Manter a umidade relativa da sala a $\sim 50\%$, com o uso do desumidificador de ar.
2. Manter a rede elétrica estabilizada na tensão especificada no manual, usando um estabilizador de voltagem (evita o pico de tensão da rede).
3. Deixar o espectrômetro ligado pelo menos meia hora antes de se efetuar os experimentos, pois a falta de aquecimento do espectrômetro poderá afetar seu alinhamento.
4. Não deixar o compartimento de amostra aberto por muito tempo, para evitar a presença de vapor de água e CO_2 do ar no interior do espectrômetro.
5. A preparação de amostra é fundamental para se obter bom espectro IR.
6. Na produção da pastilha de KBr, pulverizar o KBr e a amostra separadamente, e em seguida preparar a mistura na proporção apropriada procurando dispersar bem a amostra na matriz. Usar o KBr apropriado para este fim (espectroscópico), pois o KBr comercial, mesmo voltado para análise, contém impurezas e água.
7. Ao usar o pastilhador, não ultrapassar a pressão de 11 kgf cm^{-2} , pois isto poderá deformar o bastão de aço inoxidável no interior do pastilhador, dificultando sua retirada posterior.
8. Ao se colocar a amostra ou algum acessório no compartimento de amostra, verificar se o feixe infravermelho está alinhado e incidindo no centro da amostra.
9. No espectrômetro FTIR é costume executar iguais números de varredura para a referência e a amostra. É preciso ter cuidado na obtenção do espectro de referência.
10. No espectro IR costumam surgir bandas do CO_2 (dubleto em ~ 2362 e 2336 e uma banda fina e fraca em $\sim 667 \text{ cm}^{-1}$) e bandas de vapor de água (~ 3400 e $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$). Estas bandas aparecem porque as condições experimentais nas quais se obtiveram o espectro de referência e o espectro da amostra foram diferentes, em relação ao conteúdo de CO_2 e vapor de água no compartimento de amostra.

11. Ao se instalar o espectrômetro, deve-se registrar o espectro da fonte IR, o espectro de feixe único sem amostra e verificar periodicamente a sua intensidade (qualquer mudança no perfil espectral acusará o estado do espectrômetro).

12. O espectro IR é apresentado em gráfico Y versus X, onde Y representa % de transmitância ou absorvância (ou outra unidade arbitrária) e X o número de ondas (cm^{-1}), crescendo da direita para a esquerda, ou decrescendo da esquerda para a direita, segundo recomendação da IUPAC.

7 - Interpretação espectral

Nas moléculas simples, quando se tem o espectro vibracional completo - ou seja, o espectro IR e o espectro Raman, é possível atribuir as frequências vibracionais fundamentais com as respectivas vibrações normais da molécula, com bastante consistência, pela análise de coordenadas normais. Basta se conhecer a estrutura molecular, as distâncias internucleares, os ângulos de ligação, as massas atômicas e as constantes de força.

Para polímeros, que contêm número elevado de átomos, conhecendo-se apenas o espectro IR, é inviável efetuar o cálculo de coordenadas normais. Assim, a interpretação espectral é feita empiricamente, comparando-se as frequências vibracionais observadas com as frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos, com base nas frequências do monômero, do oligômero e de substâncias homólogas. A utilização de informações de técnicas complementares como difração de raios-X, análise térmica, ressonância nuclear magnética, espectros de absorção no visível e ultravioleta, também podem contribuir para consistência da atribuição espectral.

Uma ajuda valiosa na interpretação espectral é a observação atenta do espectro quanto às características da banda referentes à: intensidade relativa, à largura, à forma, ao deslocamento, ao desdobramento e à frequência da banda. Estes parâmetros são importantes e podem dar indicações sobre mudanças estruturais, sobre efeitos de conjugação com grupos adjacentes, os efeitos de ligação de hidrogênio e os acoplamentos com outras vibrações normais na amostra. A substituição isotópica é um recurso utilizado em alguns casos. Outro aspecto a considerar, na interpretação espectral, refere-se à natureza do espectro IR, o modo utilizado para obtenção do mesmo, pois alguns espectros analisam essencialmente a composição superficial do polímero sólido (PAS, DRIFTS e ATR).

As noções básicas utilizadas na interpretação de espectros IR de moléculas pequenas, também podem ser usadas neste processo. Assim, quanto maior a massa atômica, menor será a frequência; quanto mais forte a ligação química, maior a frequência; e quanto maior distância internuclear, a frequência também será menor. Normalmente, as frequências fundamentais dos estiramentos simétricas são menores do que as respectivas frequências anti-simétricas. Desta forma, baixa temperatura implicará banda mais fina; ligação polar, banda mais forte; ligação menos polar, banda mais fraca; e quanto mais acoplada uma vibração normal, maior o deslocamento da frequência. Para as vibrações normais de deformação angular, caso do grupo $-\text{CH}_2-$, as frequências vibracionais fundamentais decrescem na ordem, com deformação angular simétrica, *wagging*, *twisting* e *rocking*. No caso de polímeros, o polímero semicristalino apresenta banda mais fina; o polímero a alta temperatura apresenta banda mais larga e desaparece a banda fina atribuída à fase cristalina; o polímero semicristalino poderá apresentar desdobramento de bandas; e o polímero sólido poderá apresentar bandas de frequências baixas devido aos modos de rede, na FIR.

A identificação de espectro IR de uma amostra desconhecida pode ser feita por meio de busca em bibliotecas de espectros IR. Existem várias coleções, algumas completas e outras específicas sobre determinados tópicos (polímeros, gases, compostos inorgânicos, poluentes e outros). A mais completa é a da Sadtler Division of Bio-Rad, que contém mais de 150.000 espectros IR. A segunda em número de espectros arquivados é a da Aldrich Chemical Company, com mais de 50.000 espectros IR. O procedimento-padrão recomenda comparar o espectro IR da amostra desconhecida com o espectro IR de um composto conhecido e contido na biblioteca. Considera-se que, se dois espectros são similares, as moléculas nas duas amostras serão similares. A comparação deve ser feita entre espectros IR obtidos com o mesmo tipo de acessório, em vista da particularidade de cada acessório.

Antes de efetuar a comparação, é relevante saber a natureza do espectro IR que está na biblioteca, se é por transmissão, absorvância ou outra unidade, ou se é similar ao do espectro da amostra desconhecida. Recomenda-se efetuar a correção da linha base e a normalização do espectro desconhecido antes de efetuar a comparação. Sugestão: antes de chegar a alguma conclusão, com base nas informações dadas pelo programa da biblioteca de espectros, compare visualmente os espectros da amostra desconhecida e da amostra conhecida, analisando criticamente o perfil espectral dos dois espectros. Em alguns casos é interessante efetuar a subtração espectral e analisar o perfil do espectro residual.

Há coleções que contêm informações adicionais sobre a amostra, como nome, propriedades físicas e estrutura química. Neste caso, ao efetuar a busca, adicione as informações disponíveis sobre a amostra desconhecida, pois assim limitará o número de espectros a serem comparados. Algumas bibliotecas comparam apenas as frequências vibracionais. Neste caso, liste as frequências de toda a faixa espectral. O uso da biblioteca de espectros para identificação de espectros IR exige muito cuidado e experiência, é um recurso que torna o trabalho mais rápido, mas a eficiência e a precisão desta pesquisa dependem muito do operador e de seus conhecimentos químicos e espectroscópicos.

Para fabricantes de polímeros sintéticos ou laboratórios de pesquisa que usam a espectroscopia IR como técnica de caracterização, o ideal seria a elaboração de uma biblioteca de espectros própria, contendo os espectros IR das amostras comumente produzidas, as matérias-primas e os reagentes. É relevante que todos os espectros sejam obtidos nas mesmas condições experimentais: acessório usado, preparação de amostra, número de varreduras, resolução e faixa espectral, de preferência em unidades de absorvância.

Antes de efetuar a tentativa de atribuição de frequências vibracionais fundamentais às correspondentes vibrações normais também seria interessante consultar algumas referências bibliográficas específicas^(1,6,15-19) ou o CD-Rom⁽²⁰⁾ aplicativo, que costumam apresentar tabelas contendo as frequências vibracionais fundamentais dos grupos funcionais comumente encontrados na estrutura de cadeias poliméricas. Naturalmente, estes dados constituem apenas uma orientação, pois as frequências vibracionais fundamentais variam de estrutura para estrutura, e segundo os estados físicos, temperaturas, acoplamentos, conforme a natureza dos grupos adjacentes diferentes e o modo de obtenção do espectro IR.

Agradecimentos

Agradeço aos alunos Laércio Gomes Lage e Patrícia Gomes Delgado pela inestimável colaboração na preparação deste trabalho.

Referências bibliográficas

1. N. B. Colthup, L. H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Ed., Academic Press, Boston, 1990.
2. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Application in Inorganic Chemistry*, 5th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
3. M. Diem, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
4. J. M. Chalmers, G. Dent, *Industrial Analysis with Vibrational Spectroscopy*, *The Royal Society of Chemistry*, Oxford, UK, 1997.
5. F. M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
6. H. W. Siesler and K. Holland-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymer*, Marcel Dekker, New York, 1980.
7. P. C. Painter, M. M. Coleman, J. L. Koenig, *The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
8. P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
9. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
10. W. Herres and J. Gronholz, *Understanding FT-IR Data Processing*, Bruker Analytische MeBtechnik GmbH, Wikingerstr. 13, 7500 Karlsruhe, 21, West Germany.
11. B. Coleman, *Practical Sampling Techniques of IR analysis*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
12. H. A. Willis, J.H. Van Der Maas and R.G.J. Miller, *Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1991.
13. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, 1999.
14. D. J. Bower and W.F. Maddams, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
15. A. H. Fawcett, *Polymer Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
16. K. Nakanishi and P. H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2nd Ed., Holden-Day, San Francisco, 1977.
17. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, L. Verbit, R. G. Cooks, G. H. Stout, *Organic Structural Analysis*, Macmillan, New York, 1976.
18. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a Ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.
19. D. L. Pavia, G. M. Lampam, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*, 2nd Ed., Fort Worth, Harcourt Brace College, 1996.
20. C. B. Abrams, CD-ROM, *Infrared Spectroscopy Tutorial and Reference*, Perkin Elmer, 1992-3.

Microscopia eletrônica de transmissão

Carlos Alberto Correa
Universidade São Francisco / Itatiba

1 - Introdução

Os microscópios eletrônicos foram desenvolvidos devido às limitações na resolução dos microscópios ópticos, fisicamente limitada pelo comprimento de onda da luz visível, isto é 0,2 micrometro ou um aumento de 500x ou 1000x. No início dos anos 30 esse limite teórico havia sido alcançado quando os cientistas da época procuravam elucidar detalhes do interior das células orgânicas (núcleo, mitocôndrias, etc.). Essas estruturas exigiam aumentos de cerca de 10 000x, o que era inviável com o uso de microscópios ópticos. O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi desenvolvido por Max Knoll e Ernest Ruska em 1931, seguindo o princípio da microscopia óptica de luz transmitida, exceto que em vez do uso de uma fonte de luz visível para se observar detalhes da amostra, é utilizado, como fonte de “luz”, um feixe de elétrons acelerado em alto vácuo. O MET é um exemplo de equipamento onde a natureza dual do elétron, ora como partícula ou ora onda, é utilizado plenamente para obtenção de informações microestruturais dos materiais. (1-5)

Há pelo menos quatro décadas o MET tornou-se um instrumento de pesquisa largamente empregado na análise microestrutural de materiais, após o uso extensivo nas áreas médicas e biológicas. No princípio, a aplicação mais comum da MET resumia-se à simples obtenção de imagens da microestrutura e padrões de difração de sistemas cristalinos. Mais recentemente, o desenvolvimento de novas técnicas analíticas permitiu a obtenção de informações microestruturais quantitativas, a partir da análise de interações do feixe de elétrons com os constituintes da amostra. O primeiro nível de informação microestrutural é rotineiramente obtido através da difração de elétrons em filmes finos de amostras cristalinas. Esta técnica é largamente empregada para melhorar o contraste de imagens, utilizando elétrons transmitidos (não-difratados) ou elétrons difratados a partir de uma dada família de planos cristalinos bem definidos. Alguns detalhes microestruturais da amostra, tais como orientação cristalográfica ou relações de orientação matriz-precipitados também podem ser obtidas, sendo que a nova geração de microscópios pode gerar padrões de difração de elétrons em pequenos volumes (<50 nm em diâmetro) através de microdifração de elétrons.

Nos últimos 10 anos, microsondas de EDS e WDS (Energia Dispersiva de Raios-X e Espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios-X) têm sido incorporadas aos MET's, possibilitando a determinação da composição química de microrregiões da amostra. A microscopia eletrônica de transmissão analítica é uma das poucas dentre as técnicas para análise microestrutural

de materiais que permitem a inspeção simultânea de aspectos microestruturais, através de imagens de alta resolução combinada com a aquisição de informações químicas e cristalográficas de regiões submicroscópicas da amostra.

Algumas considerações preliminares devem ser observadas para análise de polímeros por microscopia eletrônica:

- Conhecimento das dimensões e tipos de morfologia em polímeros (Tabela 1);
- Levantamento da “história” da amostra (Origem, processamento, história térmica etc.);
- Escolha da região mais representativa da amostra considerando-se a anisotropia e restrições dimensionais da análise;
- Exame preliminar com lupas ou microscópios ópticos de baixo aumento;
- Definição da técnica de preparação da amostra;
- Análise complementar sujeita a artefatos

Tabela 1 - Comparação entre as principais técnicas microscópicas²

Tipo	Aspecto	Dimensões	Aumento
Óptico			
Campo claro	Macro, microestruturas, cores, homogeneidade	1 cm - 0.2 μm	1x - 1 000x
Luz polarizada	Esferulitos	1 cm - 0.2 μm	50x - 1 200x
Contraste de fase	Mudanças de fase, índice de refração	1 cm - 0.2 μm	50x - 1 200x
Eletrônica convencional			
MEV - (IES - Imagem de Elétrons Secundários)	Topografia	1 cm - 5 nm	10x - 300 000x
MEV - (IERE - Imagem de Elétrons Retroespalhados)	Contraste por Z	100 μm - 10 nm	10x - 300 000x
MET	Morfologia Interna, estruturas lamelares e cristalinidade	0.1 mm - 0.3 nm	100x - 500 000x
Eletrônica analítica digital			
META - EDS / WDS/ EELS	Composição química qualitativa e quantitativa	0.1 mm - 0.3 nm	100x - 500 000x

Inúmeros problemas tecnológicos em materiais podem ser resolvidos com a utilização de microscopia eletrônica de transmissão - MET. A análise pode fornecer informações em nível superficial ou atômico, tais como, morfologia, composição química, informações cristalográficas e as inter-relações destas características com as propriedades macroscópicas e de interesse tecnológico dos materiais. Atualmente, o uso da MET é de grande importância no estudo da dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como no estudo da separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos, tais como blendas, copolímeros e plásticos **tenacificados**.

Quando comparada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), a MET possui vantagens e desvantagens que devem ser consideradas pelo potencial usuário da técnica. Assim, embora a MET apresente um melhor poder de resolução em relação a MEV, as áreas observadas são restritas, a preparação de amostras trabalhosa e custosa, necessita-se de técnicas de tingimento para contraste, além da alta susceptibilidade dos polímeros aos danos provocados por altas dosagens de radiação eletromagnética durante a análise. Além disso, a utilização correta da técnica exige do usuário uma sólida formação em ciência dos materiais e familiaridade com aspectos morfológicos e microestruturais observados conforme Tabela 1.

Além de uma breve introdução sobre os fundamentos da técnica, o presente capítulo pretende ilustrar as principais aplicações da microscopia eletrônica de transmissão em polímeros, desde estudos morfológicos quantitativos de distribuição de fases em copolímeros, blendas poliméricas e polímeros **tenacificados**, até o estudo de mecanismos de fratura nesses sistemas. São abordadas ainda as principais técnicas de preparação de filmes finos e métodos de tingimento preferencial de fases na amostra para obtenção de contraste.

2 - Fundamentos

A maioria dos sinais gerados pela interação do feixe de alta energia com os átomos constituintes da amostra pode ser detectada e analisada com microsondas acopladas à coluna do microscópio. Estes sinais fornecem informações microestruturais importantes sobre a amostra e podem ser utilizados como ferramenta analítica no estudo da morfologia, composição e microestrutura de materiais. Estas informações podem ser associadas com propriedades macroscópicas de interesse tecnológico como propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

2.1 - Interações da amostra com o feixe primário de elétrons

Elétrons podem ser descritos como partículas eletricamente carregadas (e^-) com massa (m) ou como ondas eletromagnéticas de comprimento de onda (λ). As interações do feixe primário de elétrons com a amostra é que tornam possível o estudo dos materiais por microscopia eletrônica. Os elétrons primários de alta energia, ao atingirem a amostra, produzem várias interações que podem ser analisados por detectores instalados na coluna do microscópio, tal como ilustrados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente. As reações assinaladas na parte superior do diagrama 1a são utilizadas na análise de amostras espessas ou em volume por MEV, enquanto as interações da parte inferior são aquelas examinadas em lâminas ou filmes finos por MET.

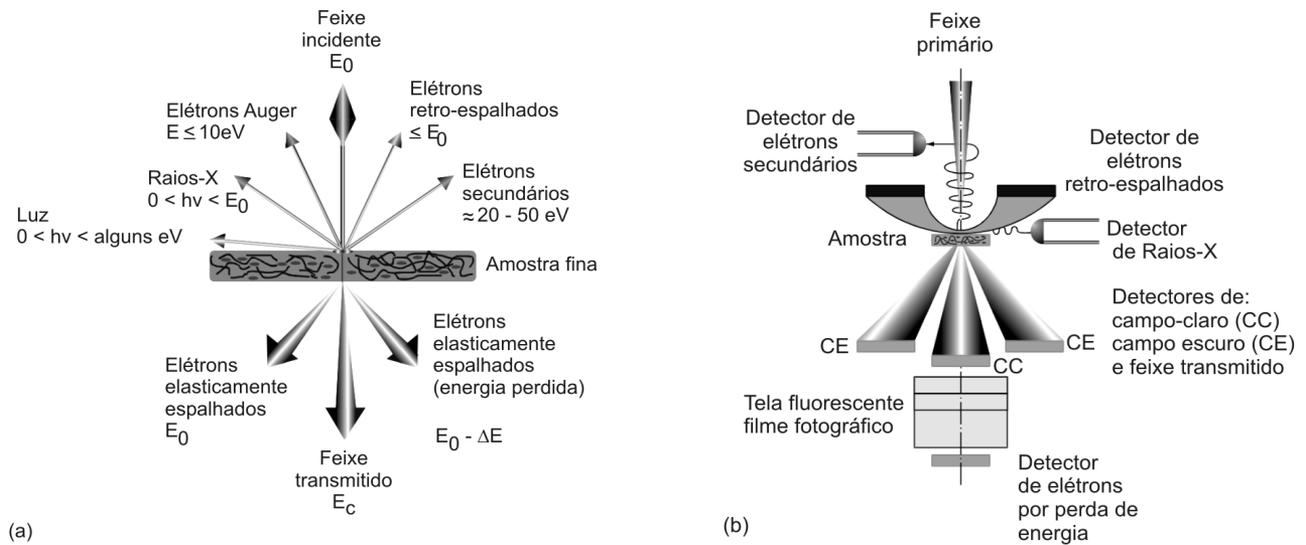


Figura 1 - a) - Interação de elétrons com as amostras e tipos de sinais gerados - b) Posicionamento de detectores na coluna do microscópio

2.1.1 - Espalhamento elástico

Afetam a trajetória, mas não alteram significativamente a velocidade ou energia cinética dos elétrons do feixe incidente, conforme ilustrado na Figura 2 (Menos de 1 eV é transferido do feixe para amostra para voltagens de 100 keV). Elétrons não-espalhados ou transmitidos são responsáveis pela difração de elétrons em filmes finos e pela emissão de elétrons retroespalhados (ERE). O feixe transmitido (E_c) não traz informações sobre a composição da amostra, mas contribui significativamente com a intensidade de iluminação da imagem dependendo do ângulo de espalhamento.

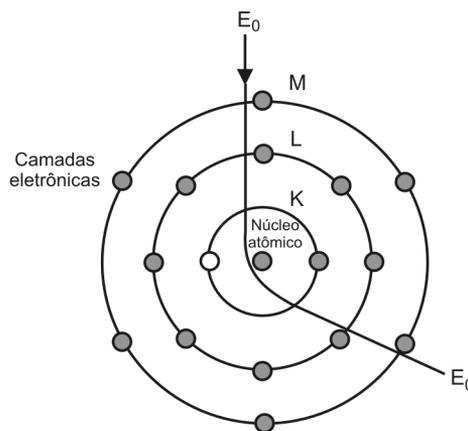


Figura 2 - Espalhamento elástico de elétrons

O contraste de imagens produzido por MET pode ser obtido por espalhamento elástico decorrente de interações coulombianas entre elétrons do feixe incidente e elétrons de átomos constituintes da amostra (Figura 2). Os elétrons retroespalhados (ERE) produzidos pela colisão do feixe primário com átomos da amostra são quase normais à direção do feixe incidente. O espalhamento elástico é proporcional ao quadrado do número atômico, e inversamente proporcional ao quadrado da energia

do feixe incidente (Z^2/E^2). Assim, átomos pesados como urânio (92), chumbo (82), ósmio (76), rutênio (44) e tungstênio (74) são utilizados para melhorar o contraste, principalmente em substâncias orgânicas e polímeros sintéticos. Este tipo de interação também é muito utilizado em MEV como forma de contraste entre partes da amostra com diferentes composições. Neste caso, as diferenças nas taxas de geração fazem com que elementos de número atômico mais elevado apareçam mais brilhantes na imagem do que elementos mais leves.

Todos os elétrons do feixe incidente possuem a mesma energia ou seja o mesmo comprimento de onda e penetram na amostra perpendicularmente à sua superfície. Os elétrons do feixe transmitido também podem ser desviados elasticamente (sem perda de energia) de sua direção original por átomos constituintes da amostra, segundo direções bem definidas quando estes átomos estão em arranjos periódicos, isto é, formando cristais. O espalhamento, neste caso, obedece a leis bem conhecidas da difração. Os elétrons difratados segundo o mesmo ângulo podem ser arranjados com lentes magnéticas na forma de *spots* ou anéis (sistemas policristalinos), cada qual correspondendo a um determinado espaçamento interplanar do cristal obedecendo a Lei de Bragg. O arranjo desses *spots* fornece informações microestruturais sobre a orientação, arranjo dos átomos e fases presentes na região de onde se obtém a difração através da técnica denominada Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*), muito utilizada na análise cristalográfica de materiais cristalinos.

Os elétrons secundários (ES) também são produzidos por interações dos elétrons do feixe incidente com átomos da amostra, transferindo parte de sua energia para um elétron de menor energia (geralmente da camada-K). Esta interação causa uma perda de energia e uma mudança de caminho do feixe incidente e a ionização do elétron no átomo da amostra. Este elétron ionizado acaba por abandonar o átomo com uma energia cinética bastante baixa (≈ 5 eV), sendo denominado “elétron secundário”. Cada elétron do feixe incidente pode produzir vários elétrons secundários. A geração de elétrons secundários está fortemente relacionada à topografia da amostra e este sinal é utilizado normalmente em estudos de fratura por MEV.

Outra classe de elétrons de menor energia denominados Auger são produzidos pela energização de átomos da amostra após a geração dos elétrons secundários. Desde que um elétron de menor energia foi emitido do átomo durante a geração dos elétrons secundários, forma-se uma vacância na camada interna de baixa energia. Um elétron de maior energia do mesmo átomo pode descer para o nível de menor energia, preenchendo assim esta vacância. Esse processo gera um excedente de energia no átomo que pode ser corrigido através da emissão de um elétron externo de baixa energia. O já denominado elétron Auger. Estes elétrons possuem uma energia característica, que é específica para cada átomo do qual ele foi emitido. Os elétrons Auger são coletados e agrupados de acordo com a sua energia para gerar informações sobre a composição da amostra. Desde que os elétrons Auger possuem relativamente baixa energia, eles são emitidos por microrregiões da amostra em profundidades acima de 3 nm. Assim, informações espectroscópicas sobre a composição química da amostra podem ser coletadas em microrregiões bem próximas à superfície.

A geração de raios X ou o fenômeno da catodoluminescência é de grande importância em microscopia eletrônica analítica. Estes são produzidos pela energização de átomos da amostra após a geração de elétrons secundários. Desde que um elétron de menor energia foi emitido do átomo durante a geração de elétrons secundários, uma vacância é gerada na camada interna (baixa energia). Um elétron de maior energia do mesmo átomo pode descer para um nível de menor energia, preenchendo assim aquela vacância. Ao descer ao nível de menor energia, o elétron emite o excedente de

energia na forma de raios X, balanceando assim a energia total do átomo. Os raios X ou a radiação emitida pelo átomo possuirão uma energia característica que é específica do átomo do qual ela foi originada. Esses sinais são coletados e agrupados de acordo com a sua faixa de energia para fornecer informações sobre a composição da amostra.

Neste tipo de análise, informações sobre composição referem-se normalmente a volumes relativamente grandes (1 a 2 micra de diâmetro), limitando a resolução espacial dessas imagens a cerca de 0,5 micron. Constituem este tipo de análise a EDS (Espectroscopia de dispersão de energia de raios X) e a WDS (Espectroscopia de dispersão de comprimento de onda de raios X). Tanto os detectores de EDS como os WDS produzem sinais de saída que são proporcionais à intensidade dos raios X produzidos pela amostra. Análises de EDS normalmente são apresentadas na forma de espectros, que relacionam contagem (número de sinais) com a energia dos raios X ou comprimento de onda de raios X, no caso do WDS. (3; 15)

2.1.2 - Espalhamento inelástico

É um fenômeno complexo que envolve interações específicas do feixe de elétrons, que resultam na transferência de energia dos elétrons do feixe incidente para a amostra, com muito pouca mudança na trajetória (0 -1 mrad). Ao contrário do espalhamento elástico, os elétrons espalhados inelasticamente são polienergéticos, isto é, podem ser observados através de um espectro de perda de energia. Na microscopia eletrônica de transmissão convencional, o espalhamento inelástico de elétrons tende a deteriorar o contraste de espalhamento por absorção (item 2.3.1) e as condições de contraste de fase. Nos microscópios com filtro de energia, filtros magnéticos são utilizados para determinação da composição química da amostra através da espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), podendo em alguns casos, dependendo da composição química da amostra, substituir o tingimento químico normalmente utilizado em polímeros. (12-14)

Ao atravessar um filme fino, existe sempre a probabilidade de que o elétron sofra o fenômeno de multiespalhamento. A probabilidade de que isso ocorra aumenta com a espessura da amostra e com o aumento do número atômico. O aumento de intensidade do multiespalhamento reduz a sensibilidade de detecção do espalhamento por ionização ou excitação de um determinado elemento, por causa da redução da razão sinal-ruído do espectro de perda de energia obtido. Dificuldades na preparação da amostra e complexidade de interpretação de espectros têm sido um dos principais problemas da disseminação do uso da EELS na análise de materiais.

2.2 - Aumento e resolução no microscópio eletrônico

A imagem microscópica ou micrografia é normalmente caracterizada por três parâmetros distintos: o aumento, a resolução e o contraste. O aumento constitui a relação entre o tamanho da imagem em relação ao objeto e nem sempre é o parâmetro de maior importância em microscopia. A resolução espacial ou o limite de resolução de um instrumento óptico é o parâmetro que melhor quantifica a capacidade do equipamento em distinguir detalhes estruturais entre dois objetos próximos. A olho nu, por exemplo, pode-se enxergar (ou “resolver”) detalhes em objetos a uma proximidade de até 0.1 ou 0.2 mm, dependendo, claro, das condições de iluminação. Em outras palavras, o poder de resolução de um microscópio é uma medida da sua capacidade em tornar pontos próximos em um objeto

distinguíveis na imagem. Assim, na comparação de instrumentos ópticos, é importante saber qual possui o *melhor* poder de resolução e não o maior aumento. Na ausência de aberrações esféricas ou cromáticas, a resolução espacial de qualquer lente (vidro ou eletromagnética) pode ser quantificada através do critério de Rayleigh. Este critério estabelece que dois objetos ainda poderão ser distinguidos em uma imagem, quando o máximo de intensidade central de uma imagem coincidir com mínimo da outra podendo ser expresso pela relação abaixo:

$$\delta = \frac{0.6 \lambda}{\mu \times \sin\beta}$$

Onde λ = comprimento de onda da fonte de luz; μ = índice de refração do meio observado e $\sin\beta$ = a abertura numérica da lente $\cong 1$.

Se considerarmos um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm (verde), a resolução teórica de um bom microscópio óptico será de aproximadamente 300 nm, ou seja, cerca de 1 000 diâmetros atômicos. A microscopia óptica possui limitações para estudos em escala microestrutural que só foram resolvidas com a famosa equação de Broglie's (1924), que correlaciona o comprimento de onda (λ) à energia (E) da fonte de radiação empregada. Desprezados os efeitos relativísticos pode-se escrever:

$$\lambda \approx \frac{1.22}{E^{0.5}}$$

Onde E em elétron-volts (eV ou a medida da voltagem de aceleração do microscópio) e λ em nanômetros.

Portanto, a aceleração dos elétrons em um campo magnético de algumas dezenas de milhares de volts resulta em um comprimento de onda da fonte de elétrons da ordem de Angstroms. Assim, a resolução teórica de uma imagem de MET pode aproximar-se do comprimento de onda dos elétrons incidentes, embora essa resolução não seja atingida plenamente devido aos defeitos da lente, tais como aberração esférica, cromática e difração da abertura. Limites de resolução espacial em MET podem chegar a 0.15 nm, considerando-se o pequeno comprimento de onda dos elétrons como função da voltagem de aceleração ($\lambda = 0,39$ nm a 100 keV ou $\lambda = 0,27$ nm a 200 keV). A resolução no microscópio eletrônico também é afetada pelo diâmetro do *spot* e pela espessura do filme que minimiza os efeitos de multiespalhamento do volume excitado, conforme ilustrado na Figura 4. Neste caso, o aumento de resolução é alcançado com a redução da espessura do filme e minimização do diâmetro do *spot* através do uso de fontes monocromáticas em substituição a fontes termoiônicas.

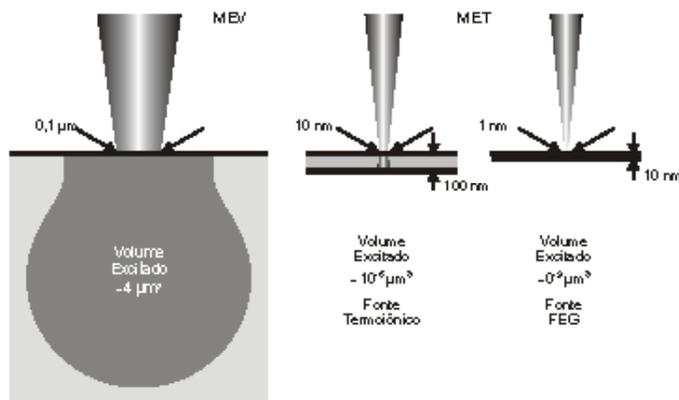


Figura 4 - Resolução espacial e limite de detecção em microscopia eletrônica em função do volume de interação, espessura do filme e diâmetro do *spot* do feixe primário

2.3 - Mecanismos de contraste em MET

Além da resolução, a formação de imagens em microscopia eletrônica requer que os objetos apresentem contraste. Por princípio, o contraste é a capacidade de um instrumento óptico distinguir traços característicos de estruturas distintas. O contraste ocorre quando a fonte de luz empregada na formação da imagem é absorvida e espalhada com diferentes intensidades pelos constituintes da amostra. Na microscopia eletrônica de transmissão, o contraste resulta de variações na espessura, abertura da lente objetiva e mudanças locais de composição entre os constituintes da amostra (2-3). O contraste de imagem pode ser obtido por espalhamento elástico e inelástico através da interação dos elétrons primários do feixe incidente, com a amostra podendo ser dividido em três classes:

2.3.1 - Contraste por absorção - massa/espessura

Segundo a Lei de Lambert, quando um feixe de luz se propaga em um material, a sua intensidade decai gradualmente em função da absorção e do espalhamento da radiação pela amostra, sendo proporcional à espessura da amostra, conforme a expressão:

$$I = I_0 \cdot e^{-kx}, \text{ onde } x = \text{espessura}$$

Esse tipo de contraste é de grande importância em materiais amorfos, tais como biológicos e poliméricos, onde a composição química da amostra apresenta poucas variações de densidade eletrônica entre seus átomos constituintes, normalmente requerendo o uso de tingimento químico preferencial de uma das fases. São exemplos deste tipo de contraste as réplicas de superfícies fraturadas em metais, como o processo de sombreamento para aumentar o contraste por absorção.

2.3.2 - Contraste por difração

Os elétrons espalhados segundo o mesmo ângulo podem ser arranjados com lentes magnéticas na forma de *spots* ou anéis (sistemas policristalinos), cada qual correspondendo a um determinado espaçamento interplanar difratado segundo a Lei de Bragg. Pode-se obter contraste seletivo através de padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED), segundo planos *hkl* ou direções cristalinas bem definidas. Esse tipo de contraste é de grande importância na determinação de parâmetros de rede e estrutura cristalina, assim como na orientação cristalográfica, discordâncias, contornos de grão e identificação de precipitados na forma de carbetos, nitretos em metais ou cargas inorgânicas em polímeros.

2.3.3 - Contraste de fase - natureza ondulatória

Ao atravessar a amostra, o feixe de elétrons sofre mudanças de fase. A diferença de fase entre o feixe incidente e o feixe difratado produz franjas de interferência, que podem ser correlacionadas com parâmetros de rede da estrutura cristalina. Elas são de grande importância na microscopia de alta resolução para obtenção de imagens de redes cristalinas com distância interplanar na faixa de 1 nm.

2.4 - O Instrumento

O princípio de funcionamento do MET é análogo ao do microscópio óptico, assemelhando-se a um projetor de *slides*. No projetor, a luz incide sobre a superfície do *slide* e a luz transmitida produz uma imagem que contém detalhes estruturais do objeto iluminado. Estes efeitos resultam da luz, sendo totalmente transmitida ou parcialmente absorvida pelos objetos ou detalhes do *slide*. O funcionamento do MET segue o mesmo princípio, exceto que nesses instrumentos um feixe de elétrons é acelerado sobre uma amostra transparente ao feixe de elétrons, como no *slide*. A parcela de elétrons transmitidos através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde a imagem pode ser observada diretamente.

O MET pode ser dividido em três componentes básicos:

- (a) Um canhão de elétrons ou fonte de elétrons de alta energia;
- (b) Um conjunto de lentes eletromagnéticas utilizadas no controle do feixe de elétrons e na formação de imagens.
- (c) Detectores de sinais

Na Figura 5, são ilustrados os principais elementos do MET para operação em modo difração e imagem.

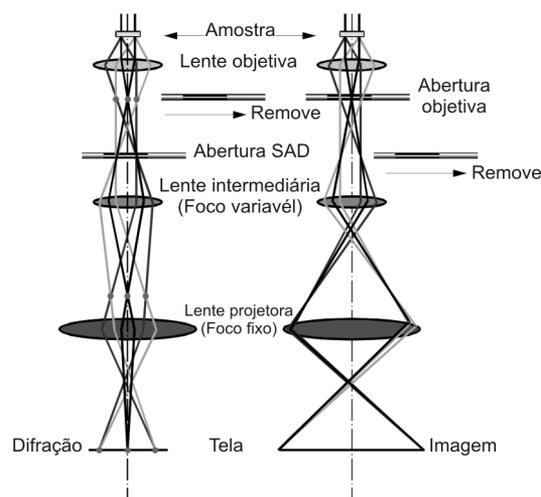


Figura 5 - Principais componentes do microscópio de transmissão convencional em operação para modo em difração e imagem

Os princípios envolvidos na operação de um MET são relacionados abaixo:

- 1) Um feixe de elétrons é gerado por uma fonte e acelerado em uma coluna sob alto vácuo em direção à amostra, utilizando um potencial elétrico positivo (catodo);
- 2) Este feixe de elétrons é confinado e colimado em um feixe monocromático, utilizando-se aberturas metálicas e lentes eletromagnéticas;
- 3) Este feixe ou *spot* é focado sobre a amostra, utilizando-se as lentes eletromagnéticas;
- 4) O feixe é restringido pela abertura da lente condensadora (normalmente selecionada pelo usuário), extraindo os elétrons com alto ângulo de desvio do eixo óptico do instrumento, isto é, da linha tracejada no centro da Figura 5;

- 5) Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons do feixe incidente é transmitida, enquanto a outra pode ser difratada por um arranjo periódico de planos atômicos hkl , gerando contraste por difração;
- 6) A parcela de elétrons transmitidos é focada pela lente objetiva em uma imagem;
- 7) Aberturas objetivas opcionais e abertura de área selecionada (SAED) podem restringir a passagem do feixe; a abertura objetiva pode ser utilizada para aumentar o contraste através do bloqueio de feixes difratados. A SAED permite o exame da periodicidade decorrente do arranjo ordenado de átomos na amostra;
- 8) A imagem percorre a parte inferior da coluna através das lentes intermediárias e projetoras, sendo ampliadas durante esse percurso;
- 9) Na tela fosforescente, as partes escuras da imagem correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos através da amostra (isto é, regiões mais espessas, ou mais densas ou que difrataram o feixe incidente). As áreas mais claras representam as regiões da amostra transparentes aos elétrons (são mais finas, menos densas ou não difrataram o feixe incidente);
- 10) As imagens obtidas podem ser fotografadas em negativos convencionais ou nos instrumentos mais modernos, captadas com auxílio de câmeras digitais (CCD).

Um microscópio eletrônico de transmissão típico pode ser operado na faixa de 60 a 200 keV, embora equipamentos de alta resolução utilizando 300 e 400 keV também possam ser encontrados no mercado. Alguns poucos microscópios podem ser encontrados com voltagens de 1MeV (HVEM) ou 1,25 MeV (HRTEM).

3 - Preparação de amostras para MET

Reconhecidamente, a preparação da amostra consiste na etapa mais crítica da análise por MET. A principal exigência para o sucesso da análise é o contraste e a transparência do filme ao feixe de elétrons, ou seja, os elétrons devem atravessar a amostra sem provocar alterações microestruturais, ou danos na amostra decorrentes de dosagem excessiva de radiação. A espessura da amostra deve ser uma função da energia do elétron e da densidade ou número atômico da amostra. Alguns exemplos típicos de espessuras de filmes para MET incluem desde 1 mm para o alumínio; alguns nanômetros para aços e de 50 - 100 nm para polímeros. As amostras para MET podem ser divididas em três classes distintas: amostras brutas (*in bulk*), materiais particulados ou filmes em geral (1; 2; 6).

As amostras brutas são típicas em estudos envolvendo metalurgia e cerâmicas. O primeiro passo na preparação de uma lâmina fina transparente ao feixe de elétrons, a partir de amostras brutas, é o corte de discos de espessura de até 1 mm utilizando serras elétricas diamantadas ou punções. Estes discos devem possuir tipicamente 3 mm de diâmetro para encaixe no porta-amostra do MET. Uma vez obtidos estes discos, eles devem ser lixados manualmente até uma espessura de aproximadamente 125 a 150 μm . Estes discos de 3 mm de diâmetro e 100 μm de espessura devem ser submetidos, no caso de materiais metálicos, a um polimento eletrolítico (Tenupol), ou bombardeamento com íons de argônio (polimento iônico) no caso de amostras rígidas não-condutoras como cerâmicas, compósitos, semicondutores, fibras ou pós adequadamente embebidos em resina epóxi.

3.1 - Ultramicrotomia

É a técnica mais utilizada na preparação de amostras biológicas e poliméricas. Devido às características e princípio de operação do equipamento, este é empregado apenas no preparo de amostras em que os danos na microestrutura durante o corte da amostra não comprometem a análise. O ultramicrótomo pode operar em modo semifino (<0.1 mm), para preparação de filmes para microscopia óptica, e ultrafino, (<100 nm) para preparação de filmes para MET. O ultramicrótomo pode ser operado utilizando facas de vidro ou de diamante conforme o tipo de amostra a ser seccionada. Obviamente, deve-se considerar o componente custo, uma vez que as facas de diamante são relativamente caras, podendo chegar a US\$ 2 mil (preço de 2003). Em alguns casos, para materiais com temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, é necessário operar o ultramicrótomo em temperaturas criogênicas. Embora possa haver problemas com a deformação da amostra, não há alteração química do sistema, sendo portanto de grande interesse em situações que exijam microanálise – por exemplo, em materiais que apresentam múltiplas fases. O critério de escolha da região para extração da amostra é da maior importância, uma vez que a extensão da região a ser observada deverá ser limitada a 3 mm pelo diâmetro do porta-amostras. A escolha torna-se crítica quando o objetivo da análise é estudar os mecanismos de fratura ou amostras com características anisotrópicas. No caso de polímeros, a utilização de corpos de prova de impacto ou tração moldados por injeção após os testes é muito comum, conforme ilustrado na Figura 6.

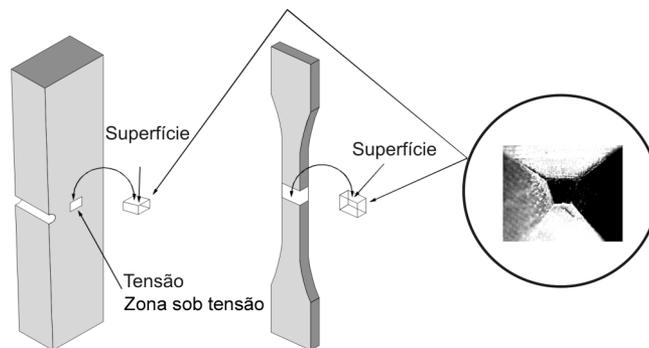


Figura 6 - Corpos de prova ilustrando a região de interesse para extração de amostras para ultramicrotomia e o bloco após *trimming*

3.1.1 - Descrição do ultramicrótomo

O princípio de operação do ultramicrótomo é bastante simples e consiste no avanço controlado de um braço mecânico contra uma faca de vidro ou de diamante, conforme ilustrado nas Figura 7. Além de amostras brutas, é possível utilizar ultramicrotomia em amostras particuladas, filmes ou fibras adequadamente embutidas em resinas epóxi ou poliéster insaturado (6). A preparação da superfície de corte é uma etapa muito importante na ultramicrotomia e consiste no desbaste (*trimming*) do topo da superfície a ser microtomada na forma trapezoidal, conforme ilustrado na Figura 6. Essa geometria permite uma melhor distribuição de tensões durante o corte (Figura 7c). Além de facilitar a coleta da amostra, produz filmes mais homogêneos sem grandes variações de espessura (Figura 8).

A ultramicrotomia pode ser considerada uma arte que requer muito treinamento e, acima de tudo, muita paciência do usuário para se chegar a um estágio de proficiência da técnica. Não existem fórmulas mágicas, como em qualquer ofício que exija habilidades específicas. Em polímeros ou blendas com T_g muito baixos, são necessários procedimentos de corte em temperaturas criogênicas, que podem ser realizadas em condições secas ou úmidas. Nestes casos, as dificuldades aumentam bastante já que em ambiente seco desenvolve-se muita carga eletrostática e em ambiente úmido são necessários solventes com baixo ponto de congelamento, tal como o dimetil-sulfóxido (DMSO) (C_2H_6SO), normalmente utilizado em solução 3:2 DMSO/ H_2O . Ainda não existem claras evidências se o uso destas substâncias em ultramicrotomia podem produzir alterações químicas na amostra.

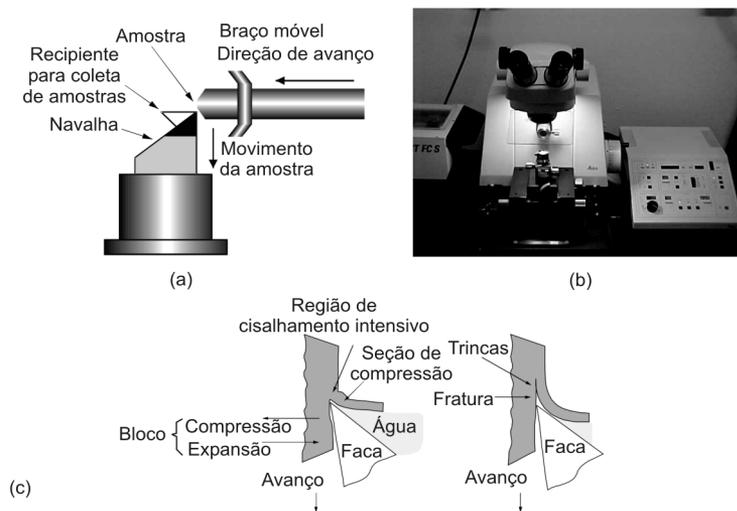


Figura 7 - (a) Diagrama esquemático do ultramicrótopo - (b) Ultramicrótopo Leica – Dema/UFSCar - (c) Deformação da amostra e distribuição de tensões durante o corte

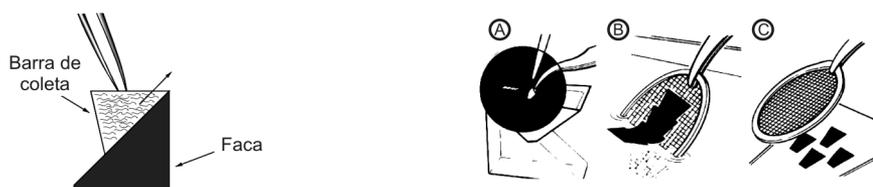


Figura 8 - Esquema do coletor acoplado à faca de corte e dos filmes após o corte em ambiente úmido. A) seleção; B) coleta com grade; C) Deposição para secagem. Malis, (6)

A qualidade dos filmes seccionados depende muito do comportamento deformacional do material durante o processo de corte, e existem diversos tipos de facas para propósitos específicos. Melhores resultados são alcançados com materiais que deformam elasticamente, e consegue recuperar seu formato original, depois de removida a deformação. Em alguns casos, é necessário o embutimento da amostra em resinas de poliéster insaturado ou epóxi, que funcionam como suporte da amostra; ou seccionamento em temperaturas criogênicas, para minimizar os efeitos da deformação plástica durante o corte (6).

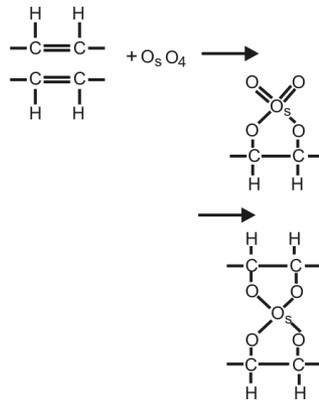
Espessuras diferentes são obtidas através do controle automático do avanço do braço contendo a amostra na direção da faca. Alternativamente, a Tabela 2 ilustra o critério utilizado para estimativa da espessura do filme através do princípio físico da interferência de cores de um filme sobre água, tomando-se como base o índice de refração do PS = 1.5.

Tabela 2 - Cores de interferência versus espessura

Coors	Espessura (nm)
Prata	75
Ouro	120
Púrpura	170
Azul	215
Verde-amarelo	260

3.1.2 - Tingimento químico

A principal limitação encontrada na aplicação da microscopia eletrônica no estudo de polímeros é fruto do pouco contraste decorrente das baixas flutuações de densidade eletrônica entre os constituintes da amostra. Assim, além da ultramicrotomia, a preparação de amostras poliméricas para análise no MET exige tratamento químico ou tingimento, visando melhor contraste diferencial entre as áreas de interesse (2; 6; 7-12). A ausência de contraste eletrônico em amostras poliméricas é decorrência da natureza química desses materiais que, no caso de hidrocarbonetos, apresentam pouca variação de densidade eletrônica entre seus constituintes. Normalmente, o tingimento preferencial consiste de reações com agentes oxidantes ou complexos metálicos, que aumentam a densidade eletrônica em microrregiões localizadas da amostra. Os tipos mais comuns de agentes de tingimento utilizados em polímeros são o tetróxido de ósmio e o rutênio*. Embora bastante semelhantes quimicamente, esses dois compostos apresentam usos distintos. No caso do tetróxido de ósmio, a reação se dá por enxertia de ligações duplas em compostos diênicos, tal como ilustrado abaixo (2).



Este procedimento é de grande importância na caracterização de plásticos tenacificados com borrachas contendo dienos, tais como HIPS (Poliestireno de Alto impacto), ABS (Acrlonitrila-Butadieno-Estireno), Polipropileno tenacificado com borracha de EPDM/EDM, epóxies tenacificados, dentre outros. As microrregiões com maiores densidades eletrônicas, constituídas por borracha grafitizada com tetróxido de ósmio ou rutênio, apresentam-se escuras na MET em campo claro. O procedimento consiste na exposição da amostra ao vapor do agente de tingimento, de preferência antes da amostra ser seccionada, já que o agente possui ação reticulante, tornando assim a amostra mais rígida para o

* É importante ressaltar que o vapor de ambas as substâncias é extremamente tóxico, exigindo cuidados especiais no manuseio. Recomenda-se o uso de soluções diluídas, em capela, com ventilação e vestuário apropriado.

corde. Segundo a literatura, a difusão do tetróxido de ósmio em poliestireno é de cerca de $3-4 \times 10^{-11}$ cm²/s, isto é, uma penetração de cerca de 0.4 mm em quatro dias de exposição. Podemos encontrar na literatura exemplos do uso de tetróxido de ósmio, com poliácridatos saturados (em duas etapas), no qual a amostra reage inicialmente por absorção seletiva com hidrazina (2; 12).

O tetróxido de rutênio é um poderoso agente oxidante, que reage preferencialmente com polímeros que contêm grupos funcionais éteres, aromáticos ou aminas. O rutênio não é tão penetrante quanto o ósmio e é menos estável, devendo ser preparado sempre que possível 2 a 3 dias antes do uso. Embora não seja tão seletivo quanto o ósmio, o rutênio tem sido amplamente utilizado em blendas e sistemas poliméricos multifásicos. No caso do tingimento de amostras com soluções de rutênio, a exposição dos filmes seccionados por períodos relativamente curtos de 10-60 s tem apresentado resultados satisfatórios (12).

Da mesma forma, a distinção entre regiões amorfas e cristalinas em materiais poliméricos requer o uso de reagentes químicos específicos para melhor contraste entre as fases. O ácido fosfotungstênico (PTA) tem sido relacionado na literatura como exemplo de tingimento em polímeros semicristalinos (2). Na Tabela A1, são apresentados outros exemplos de tingimentos químicos empregados em polímeros.

Alguns trabalhos também fazem referência ao contraste induzido por radiação que, dependendo de diferenças de susceptibilidade entre componentes do sistema polimérico, podem provocar alterações de densidade do material por cisão de cadeias e formação de ligações cruzadas. Estes efeitos podem gerar contraste diferencial na amostra pela simples exposição do material ao feixe de elétrons de alta energia (13-16).

4 - Aplicações típicas de MET no estudo de sistemas poliméricos

A análise por MET pode fornecer informações em nível de superfície ou atômico, tais como morfologia (tamanho e forma dos constituintes da amostra) ou composição, esta via análise qualitativa e quantitativa dos principais constituintes da amostra, através de padrões de difração (espalhamento elástico) ou espectroscopia de absorção (espalhamento inelástico). É sempre importante ressaltar que a análise por MET deve ser utilizada como uma técnica complementar e nunca isoladamente, uma vez que, embora ela permita observar detalhes microestruturais em nível atômico, existem limitações quanto ao tamanho da amostra e geração de artefatos durante a preparação e análise. A seguir são apresentados alguns exemplos clássicos da aplicação da MET em polímeros.

4.1 - Deposição sobre filmes de carbono

Uma técnica muito utilizada em MET para análise de amostras particuladas ou pós e látex consiste na deposição direta sobre uma grade revestida com filme fino de carbono. No caso de látex, uma solução diluída da amostra deve ser pulverizada sobre a grade e imediatamente congelada antes que ocorra a secagem das gotas ao ar. O contraste pode ser obtido por sombreamento a frio da amostra com ouro ou carbono em câmara de vácuo. A Figura 9 ilustra um látex de poliestireno utilizado como padrão em medidas de análise quantitativa, observado por essa técnica.

Fi-

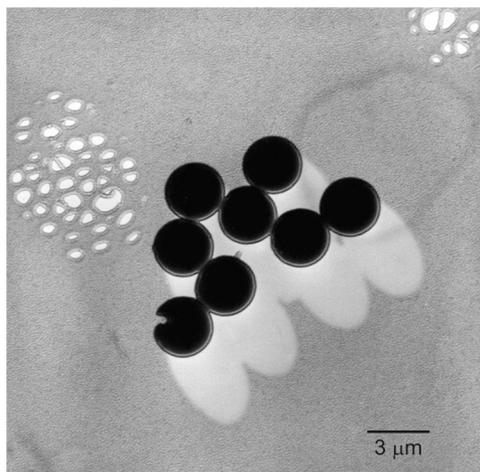


Figura 9 - Imagens obtidas por MET em campo claro de amostras de látex de poliestireno depositado sobre filme de carbono

4.2 - Sistemas poliméricos multifásicos - morfologia

Avanços recentes no controle estéreo-específico de reações de polimerização permitem a manufatura de plásticos tenacificados com diferentes tipos de morfologia [17-19]. No caso particular do HIPS e do terpolímero (ABS), a fase elastomérica apresenta estruturas complexas constituídas de borracha e subinclusões de poliestireno ou SAN, dependendo de a polimerização ter sido efetuada em massa ou emulsão. Os elastômeros mais utilizados são o polibutadieno (PBd) ou a borracha de estireno-butadieno (SBR). Nestes sistemas, o tamanho e a morfologia das partículas de borracha são determinados durante a inversão de fases no processo de polimerização em massa. A polimerização em massa produz morfologias com espectro amplo de tamanho de partículas, do tipo múltiplas inclusões ou “salame”, enquanto a polimerização em emulsão de copolímeros butadieno-estireno apresenta uma distribuição de tamanhos mais estreita, do tipo núcleo-concha ou *core-shell*, uma vez que, neste caso, o tamanho de partícula é definido na fase inicial do processo. O tamanho médio e distribuição de tamanhos de partículas, grau de reticulação e quantidade de subinclusões estão relacionados de maneira intrínseca às propriedades de interesse industrial. Estes são os principais parâmetros a serem otimizados durante o processo de compatibilização dos componentes da blenda polimérica (17-20).

Os plásticos tenacificados são exemplos clássicos de sistemas poliméricos multifásicos, que contêm insaturações, e podem ser tingidos com tetróxido de ósmio ou rutênio. Na figura 10, são apresentadas micrografias de morfologias do HIPS obtido por polimerização em massa e emulsão, e copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) obtidos por esta técnica.

As regiões escuras observadas na Figura 10 correspondem às fases ricas em butadieno que foram tingidas com o tetróxido de ósmio. No caso do HIPS (Figuras 10 a-c), os detalhes das subinclusões de poliestireno podem ser observados claramente na partícula de borracha formando uma partícula celular bifásica (processo em massa, 10a) ou núcleo-concha/*coreshell* (processo em emulsão 10 b). O controle efetivo do tamanho de partículas em HIPS é importante para propriedades de interesse tecnológico, tais como brilho e tenacidade (17-18). No caso de copolímeros tribloco do tipo ABC, variando-se a proporção entre os blocos podem ser observadas três estruturas de domínios: esferas, cilindros ou lamelas [18; 25]. Na figura 10d observam-se estruturas de domínios cilíndricos do estireno-

no típicas de copolímeros tribloco SBS (Estireno-Butadieno-Estireno). Estruturas lamelares em um copolímero tribloco de (poli(estireno-b-isopreno-b-2-vinilpiridina) podem ser observadas na figura 10 e, onde as regiões claras correspondem às lamelas de PS, as mais escuras às de PI e as cinzas às de P2VP tingidas com iodeto de metila.

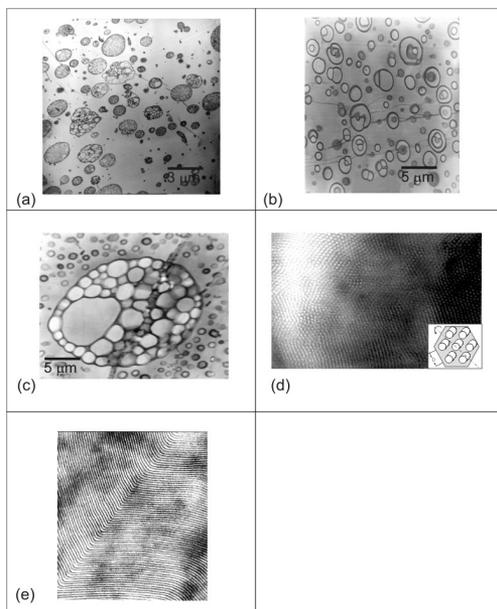


Figura 10 - Morfologia de fases em plásticos tenacificados e copolímeros em bloco: (a) Partículas do tipo “salami” em HIPS obtido por polimerização em massa; (b) Partículas do tipo núcleo-concha ou “core-shell” em HIPS obtido por emulsão; (c) Blenda de HIPS obtidos pelo processo em emulsão e massa. (d) Copolímero tribloco SBS e estrutura de domínios; (e) Copolímero Tribloco do tipo ABC (poli (estireno-b-isopreno-b-2-vinilpiridina). * Amostras (d) e (e) cortesia Prof^a. Maria do Carmo Gonçalves, IQ/Unicamp.

Imagens de amostras não-tingidas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia (EFTEM) são ilustradas na Figura 11 para amostras de polipropileno heterofásico e blendas de policarbonato com SAN [14; 20].

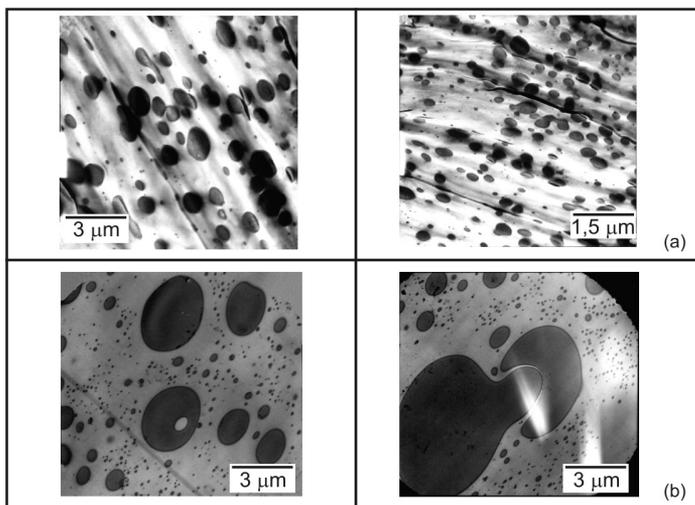


Figura 11 - Morfologias típicas em sistemas poliméricos multifásicos observadas por microscopia eletrônica de transmissão com filtro de energia (EFTEM). (a) Polipropileno heterofásico (b) Blendas PC/SAN

As micrografias do policarbonato clorado com o copolímero SAN, obtidas através de EFTEM, ilustram as mudanças de miscibilidade do sistema devido a alterações nas interações específicas entre os componentes da blenda. As imagens mostradas na figura 11 b foram obtidas de amostras não-tingidas, onde a fase dispersa rica em cloro e oxigênio apresenta-se escura em função da densidade eletrônica mais elevada em relação aos demais constituintes da fase contínua. Estes átomos são responsáveis pelo forte espalhamento inelástico no policarbonato clorado, que por sua vez são filtrados da imagem obtida em campo claro, formada apenas por elétrons transmitidos ou não espalhados.

4.3 - Mecanismos de fratura

Através da MET é possível o estudo dos mecanismos de fratura característicos em muitos sistemas poliméricos. Nos plásticos tenacificados, a morfologia do sistema está diretamente relacionada ao processo de tenacificação. No caso de processos de dilatação, o aumento de volume durante o processo de deformação produz o embranquecimento de toda a peça, devido à formação de microfibrilações (*crazing*) em torno das partículas de borracha. Eventualmente, podem ser observados microvazios na fase escura indicando a cavitação da fase borracha na partícula. Algumas teorias recentes têm procurado correlacionar a cavitação das partículas de borracha com a morfologia do sistema multifásico (21-24). Na figura 12, são ilustradas microfibrilações acompanhadas de cavitação da borracha em HIPS com distribuição bimodal.

O escoamento por cisalhamento consiste num deslizamento da matriz em condições isovolumétricas para melhor acomodar as tensões. A predominância de um ou outro mecanismo depende das características da matriz, sendo que polímeros amorfos, como o HIPS, sofrem o fenômeno de microfibrilamento múltiplo, enquanto polímeros semicristalinos, tais como as poliamidas, são tenacificados preferencialmente por escoamento sob cisalhamento. Em materiais como o ABS, os dois mecanismos podem estar presentes. Algumas pesquisas têm sugerido que a cavitação da borracha em muitos polímeros tenacificados é uma etapa precursora dos mecanismos acima relacionados. Medidas de espalhamento de baixo-ângulo em tempo real (RTSAXS) de amostras sob impacto evidenciam que a cavitação deve ocorrer nos primeiros estágios do processo de deformação. Nestes casos, o grau de reticulação da borracha é um aspecto crítico para o controle adequado do processo de tenacificação, conforme modelos apresentados por Bucknall et al. (23-24).

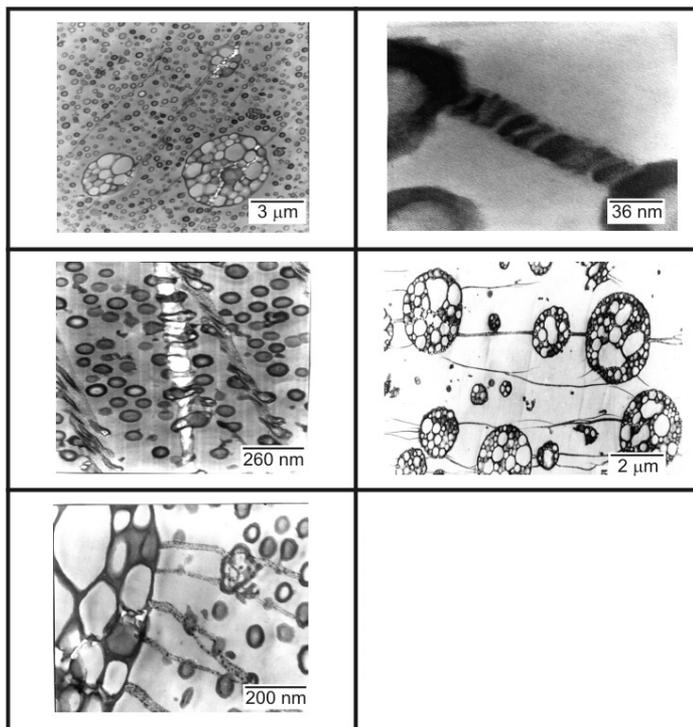


Figura 12 - Microscopia eletrônica de transmissão de microfibrilações (*crazing*) e sitios cavitationais em amostras deformadas de poliestireno de alto impacto (HIPS) obtido por emulsão e blends de HIPS em emulsão e massa.

4.4 - Sistemas semicristalinos

Uma das grandes vantagens do MET em relação às demais técnicas microscópicas é a possibilidade de observar estruturas fibrilares ou lamelares típicas de polímeros semicristalinos (25-26). Assim, enquanto no modo imagem é possível observar detalhes da morfologia do polímero, em modo difração podemos determinar a estrutura e a orientação cristalina através da análise de padrões de difração de elétrons. Todavia, embora possível, a baixa estabilidade dos polímeros à alta intensidade do feixe de elétrons em MET, acaba por destruir a estrutura cristalina com o tempo de exposição ao feixe, conforme ilustrado a seguir na Figura 13, para padrões de difração obtidos a partir de monocristais de polietileno.

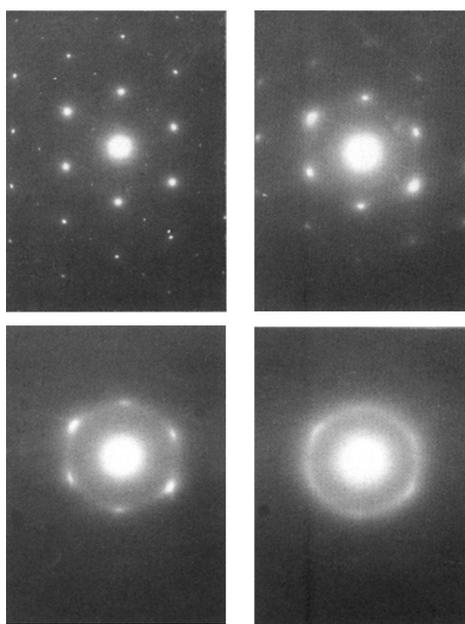
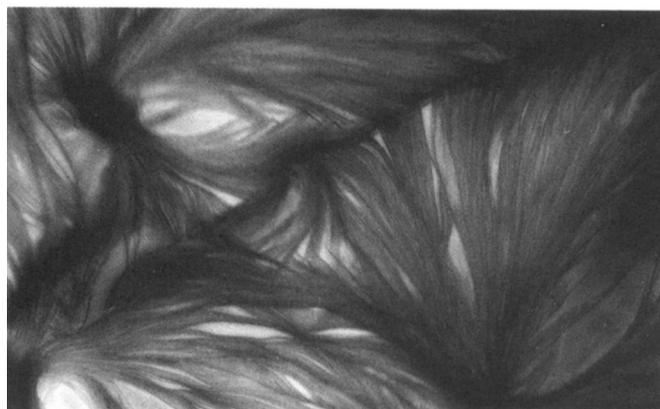


Figura 13 - Sequência de difratogramas de elétrons obtidos de um monocristal de polietileno mostrando a perda de cristalinidade devido a irradiação no MET. Exposição de 26 s entre poses. (16 s de exposição fotográfica + 10 s de espera). [Cortesia Kestenbach & Canevarolo, 1994]

Na Figura 14 são observados detalhes da morfologia lamelar de uma amostra de poliestireno sindiotático (sPS) obtido por solução. O sPS apresenta cerca de 98% de estéreo-regularidade e, conseqüentemente, uma elevada cristalinidade. A estrutura observada no MET é predominantemente esferulítica, e o contraste de fases neste caso é obtido pela técnica de desfocalização descrita por H-J. Kestenbach e Canevarolo, onde as regiões cristalinas tornam-se mais escuras em condições de subfocagem (25).

Figura 14 - Morfologia lamelar de amostra de poliestireno sindiotático, preparada a partir de solução diluída. Campo claro da região de encontro de dois esferulitos com contraste de fase por desfocalização. Aumento 20K



A mesma técnica pode ser utilizada para confirmar a presença da morfologia do tipo *shish-kebab* em amostras de polietileno obtidas por solução diluída e orientadas pela técnica de Petermann e Gohil. Neste caso apresentado na Figura 15, o núcleo cristalino é representado pelo *shish* (traços verticais) e as lamelas pelo *kebab* (segmentos horizontais). O difratograma de elétrons indica o alinhamento correto das macromoléculas nesta estrutura, com a direção 002 paralela aos cristais de *shish* e perpendiculares às lamelas de *kebab* (26).

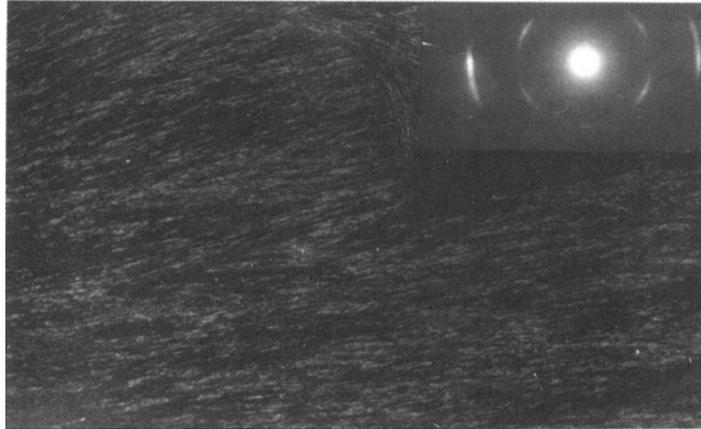


Figura 15 - Morfologia do tipo *shish-kebab* em filme de polietileno preparado a partir de solução diluída. Contraste por desfocagem (Aumento 20K). Regiões escuras da imagem representam contraste Bragg de difração (contornos isóclonos). Cortesia Kestenbach & Petermann, 1994

4.5 - Análise quantitativa de imagens e considerações estereológicas

Como forma de quantificar relações importantes em sistemas poliméricos multifásicos, as imagens obtidas por MET devem ser processadas através de métodos digitais de captação e tratamento de imagens, utilizando *software* apropriado. Normalmente, após a captação, a imagem cinza é transformada em uma imagem digital binária, de forma que as relações entre as regiões claras e escuras possam ser determinadas conforme ilustrado na Figura 16.

É óbvio que o quesito essencial para a digitalização de imagens é que estas apresentem um bom contraste, que permita uma clara distinção entre as fases. Através da análise digital de imagens é possível quantificar, com bastante precisão, a proporção relativa entre as fases ou calcular o diâmetro médio

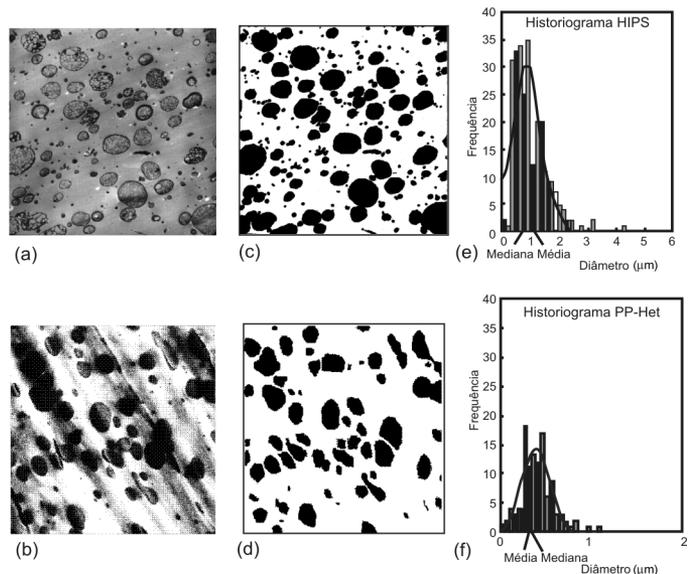


Figura 16 - Imagem obtida no MET do HIPS (a) e do PP heterofásico (b). Forma binária do mesmo conjunto de imagens obtidas por processamento digital de imagens (c; d); histograma representativo do espectro de distribuição de tamanhos de partículas (e; f) (28)

equivalente das partículas, com base no diâmetro de uma esfera com área equivalente à da partícula. Na análise de micrografias obtidas por MET, é necessário ter em mente que as imagens observadas foram ultramicrotomadas de amostras brutas em filmes extremamente finos. No caso de plásticos tenacificados, o diâmetro das partículas de borracha pode variar de alguns nanômetros até algumas micras, enquanto a espessura do filme varia de 50 a 100 nm. Portanto, nas micrografias obtidas por MET, são observadas apenas frações aparentes dos objetos projetados na imagem.

Enquanto a maioria dos pesquisadores considera a fração aparente de partículas observadas por MEV como uma boa aproximação para espessura zero, isto é, uma superfície matemática (Princípio de Delesse-Rosewal), já para a equivalência entre fração aparente e volumétrica real das partículas na matriz para uma espessura de filme ($t = 0$), esta não pode ser desprezada na análise de imagens de micrografias por MET (10; 31). A equação abaixo tem sido utilizada em alguns casos restritos (distribuições monomodais) para correlacionar o espectro de partículas em 2-D com o espectro real de partículas em 3-D para filmes de espessura finita.

$$\Phi = \frac{4\bar{R}}{4\bar{R} + 3t} \Phi_A$$

Onde Φ = Fração volumétrica real das partículas na matriz; Φ_A = fração aparente de partículas ou observada na micrografia; e \bar{R} = Raio médio real das partículas e t = espessura do filme.

Enquanto no MEV a análise é bastante direta – os diâmetros das cavidades são considerados como representativos dos diâmetros reais das partículas, isto é, do equador das partículas, no MET o diâmetro real das partículas só é observado para partículas totalmente embebidas no filme (Figura 17). Assim, quase todos os círculos observados na micrografia do MET são, na verdade, projeções de partículas microtomadas. O efeito da espessura do filme na fração volumétrica de partículas observada é ilustrado na Figura 17.

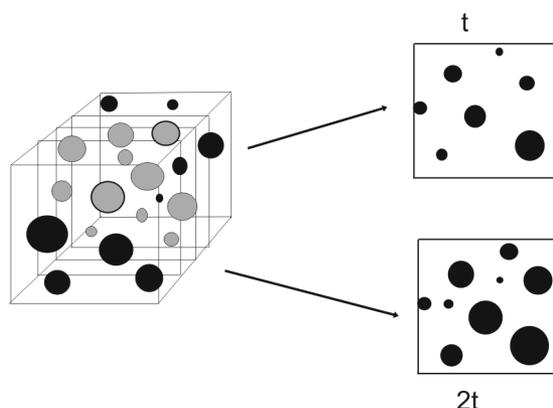


Figura 17 - Efeito da espessura do filme na fração volumétrica aparente de partículas, observada em micrografias obtidas por MET

Em filmes ultrafinos ($t < 70$ nm), os resultados de fração volumétrica e espectro de distribuição de partículas, em materiais contendo partículas muito maiores do que a espessura do filme, tende a ser subestimada. Desta forma, a razão entre a espessura do filme e o diâmetro médio das

partículas deve ser considerado na reconstrução do espectro real de tamanho de partículas. A Figura 18 ilustra esquematicamente uma amostra seccionada, contendo partículas parcialmente e totalmente embebidas no filme.

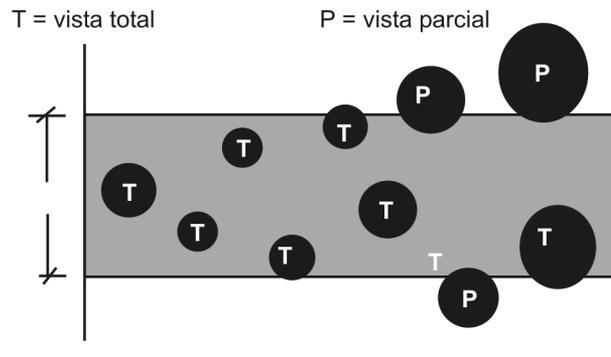


Figura 18 - Efeito da microtomia do filme na redução da fração volumétrica aparente (seção transversal de um filme ultramicrotomado)

Na Figura 19, o efeito da espessura do filme e do espectro de distribuição de tamanhos de partículas sobre a fração volumétrica aparente Φ_A é ilustrado para medidas obtidas em filmes microtomados de duas amostras de Poliestireno de Alto Impacto, HIPSA (Partículas do tipo *salami* com distribuição larga e assimétrica) e HIPSB (Partículas do tipo *core-shell* com distribuição simétrica e quasi-monodispersa).

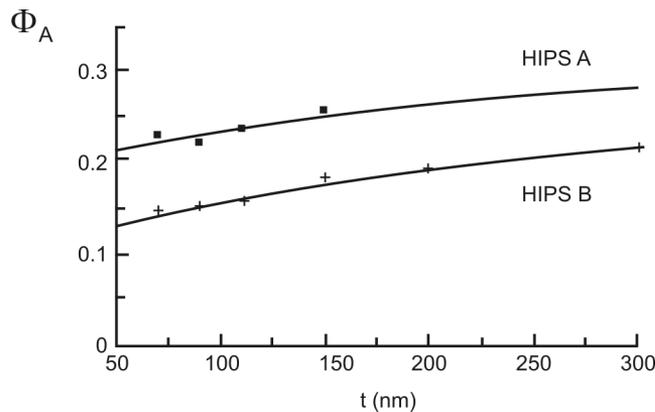


Figura 19 - Efeito da espessura do filme na fração volumétrica aparente de duas amostras de HIPS com espectro de tamanho de partículas distinto

Os resultados apresentados na Figura 19 ilustram claramente uma dependência quase linear da Φ_A com a espessura do filme, t . Portanto, desconsiderar o efeito da espessura em análise quantitativa de micrografias obtidas por MET pode implicar em medidas incorretas. Um outro problema prático que pode ocorrer em polímeros tenacificados com borracha consiste no fenômeno da sobreposição de partículas na imagem. Este efeito é relevante quando a fração volumétrica das partículas torna-se elevada.

De qualquer maneira, um estudo quantitativo para correlacionar o espectro aparente de partículas em 2D com o espectro em 3D demanda um controle efetivo de espessura do filme durante

a microtomia da amostra. A obtenção de filmes de espessura uniforme só pode ser alcançada após o completo domínio da técnica de ultramicrotomia, e depende do comportamento da deformação do material. Os melhores resultados são alcançados utilizando-se facas de diamante ou através de ultramicrotomia criogênica.

Em casos reais, nos quais o espectro de distribuição de partículas é normalmente polidisperso, existem alguns métodos para reconstrução do espectro real (3D) de partículas a partir do espectro aparente (2D), utilizando-se princípios estereológicos. Nestes métodos, o espectro aparente, $f(r)$, é correlacionado com o espectro real, $F(R)$, através da equação de Volterra, considerando inúmeras fatias com diferentes espessuras. A equação típica de Volterra tem sido empregada por alguns autores para correlacionar o espectro real e aparente e possui a forma abaixo:

$$f(r) = \frac{t}{(t + 2\bar{R})} F(R) + \frac{2r}{(t + 2\bar{R})} \int_r^{\infty} \frac{F(R)dR}{\sqrt{R^2 - r^2}}$$

Na literatura podem ser encontradas algumas tentativas de aplicação deste método a sistemas poliméricos multifásicos (29; 31). Estes métodos são normalmente tediosos, por exigirem muitos cuidados na preparação de amostras para análise. Alguns dos métodos propostos para solucionar a equação de Volterra incluem métodos numéricos, como diferenças finitas, ou métodos estatísticos, como a máxima semelhança. A abordagem destes métodos está fora do escopo do presente capítulo e recomenda-se ao leitor interessado no assunto a consultar as referências (27-31).

Tabela A1 - Tipos mais comuns de tingimento químico em polímeros (*Staining*)²

Polímero	Tingimento
Hidrocarbonetos insaturados, álcoois, éteres e aminas	Tetróxido de Ósmio ou Rutênio
Hidrocarbonetos saturados, ácidos e ésteres	Dois estágios: a) Hidrazina b) Tetróxido de Ósmio
Hidrocarbonetos saturados (PE e PP)	Ácido clorosulfônico e acetato de uranila
Amidas, Ésteres e PP	Ácido fosfotungstênico (PTA)/acetato de uranila
Éteres, álcoois, aromáticos, aminas, bisfenol-A e estirênicos	Tetróxido de Rutênio
Ésteres, poliamidas aromáticas	Sulfeto de prata
Ácidos e ésteres	Acetato de uranila

Agradecimentos e sugestões

Graças à preciosa colaboração dos Professores. H.-J. Kestenbach e S. V. Canevarolo, foi possível a apresentação de exemplos de aplicações da MET em sistemas poliméricos semicristalinos, onde são observados aspectos típicos da morfologia destes sistemas, associada a padrões de difração obtidos por microdifração de elétrons em áreas selecionadas. Além destas colaborações, a maioria dos exemplos apresentados foi obtida durante o Doutorado do autor na Inglaterra e posteriormente no período que atuou como supervisor da área de microscopia eletrônica de transmissão do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar em São Carlos, SP. O autor agradece a revisão dos manuscritos e sugestões dos Profs. Elias Hage Jr. da UFSCar e Marcelo Falcão de Oliveira, da USF.

Devido ao caráter abrangente do livro e à complexidade do assunto, recomenda-se ao leitor interessado em um maior detalhamento dos fundamentos de MET, e técnicas descritas neste capítulo, os livros *Polymer Microscopy*, de L. C. Sawyer & D. T. Grubb (2ª Ed./1996) e o livro texto recém publicado em português *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*, de W.A. Mannheimer (2002).

Referências bibliográficas

1. Williams, D. B., & C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*. (1996) Plenum Press, New York.
2. Sawyer L. C. and D. T. Grubb, *Polymer Microscopy* (1987) Chapman & Hall.
3. Goldstein, J. I. et al. *Scanning Electron Microscopy an X-Ray Microanalysis - A Textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists*. (1994) Plenum Press, New York.
4. Bennett, L. H. and Swartzendruber L. J., in *ASM Handbook - Volume 10. Materials Characterization*. (1992) American Society for Metals.
5. Mannheimer, W., *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. (2002). Ed. E-Papers Serviços Editoriais. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise.
6. Malis, T. F. and Steele, D., *Ultramicrotomy for Materials Science, Workshop on Specimen Preparation for TEM of Materials II*; Ed. R. Anderson, Vol. 199, *Materials Research Symposium Proceedings* (1990). Materials Research Society, Pittsburgh.
7. Trent, J. S., Scheinbeim, J. I. and Couchman, P. R., *Ruthenium Tetraoxide Staining of Polymers for Electron Microscopy*. *Macromolecules* 16 (1983), 589-598.
8. Thomas, E. L. and Talmon, Y., *Polymer* 19 (1978) (225).
9. Correa, C. A. *Morphological Aspects and Failure Mechanism in Rubber Toughened Polystyrene*. *Anais da Acta Microscópica* Vol 4, Supplement B, (1995).
10. Correa, C. A., *Caracterização de Polímeros Multifásicos. Parte I: Processamento e Morfologia*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* ano V - Nº 2 (ABPol) (1995).
11. Correa, C. A., Chinaglia, C. R. and Kauffmann, A. *Failure Analysis in Rubber Toughened Polystyrene by Contrasting SEM and TEM Images*. *Anais da Acta Microscópica* Vol 5, Supplement B, (1996) 338-339.
12. Hobbs, S. Y. and Watkins, W. H., *Morphology Characterization by Microscopy Techniques*. In *Polymer Blends*, Vol 1 Chap. 9 (2000) Wiley-Interscience, New York.
13. Correa, C. A. and Hage Jr, E., *On The Use Of Energy Filtering Transmission Electron Microscopy (Eftem) For Analysis Of Unstained Multiphase Polymer Systems*. *Polymer* 40 (1999) 2171-2173.
14. Correa, C. A., Bonse, B. C., Pessan L. A., Chinaglia, C. R. and Hage Jr, E., "Advanced Microscopy Techniques For Characterization of Unstained Multiphase Polymer Systems". *Acta Microscopica*, vol. 7, Supplement A (1998) 373.
15. Du Chesne, A., "Energy Filtering Transmission Electron Microscopy of Polymers. Benefit and Limitations of The Method". *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1813-1830 (1999).
16. Chinaglia, C. & Correa, C. A., in *Análise de Fratura em Compostos Poliméricos Através De Imagens Por Contraste Químico e Microanálise EDS*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* Ano VII - N 3 (ABPol) (1997).
17. Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*, Applied Science, London (1977).

18. Echete, A., Rubber Toughened Styrene Polymers In.: Rubber Toughened Plastics - Advanced Chemistry Series 222. Ed. C. K. Riew, Washington (1989).
19. Keskkula, H., "Optimum Particle Size in High Impact Polystyrene" In: Rubber Toughened Plastics - Advances Chemistry Series 222. Ed C. K. Riew, Washington (1989).
20. Lotti, C., Correa, C. A., Canevarolo, S. V. "Polypropylene Toughened with Olefinic Elastomers. Part II. Crystallization and Morphological Characterization". Materials Research, Brasil, v.3, n.2, p.37-44, 2000.
21. Correa, C. A. "Estudos de Mecanismos de Tenacificação por Microscopia Eletrônica de Transmissão". Anais do 12º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Águas de Lindóia (1996).
22. Correa, C. A. and Sousa, J. A., Rubber Particle Size and Cavitation Process in HIPS Blends. Journal of Materials Science 32, (1997) 6539-6547.
23. Bucknall, C. B., Correa, C. A., Soares, V. L., and Zhang, X. C. "Role of Rubber Particle Size in Toughened Polystyrene". Proceedings of the 9th international Conference on deformation field and fracture of polymers, (1994), Cambridge, Inglaterra.
24. Correa, C. A., Bucknall, C. B, Soares, V. L. P. "Role of the rubber particle in rubber toughened plastics". Proceedings of the 35th American Chemical Society Anual Spring Meeting, (1994), San Diego, CA. USA.
25. Kestenbach, H.-J. e Canevarolo, S. V., A estrutura de materiais poliméricos no microscópio eletrônico de transmissão" Revista Metalurgia e Materiais – ABM, Vol. 50, No 426, p. 168 (1994).
26. Kestenbach, H.-J. e Petermann, J., Micellar morphology and its plastic deformation behaviour in ultra-high molecular weight polyethylene. J. Materials Sci. 29, p. 6539 (1994)
27. Exner, H. and Hougardy, H. (Eds), "Quantitative Image Analysis of Microstructures - A Pratical Guide to Techniques, Instrumentation and Assessment of Materials" - Informationsgesellschaft Verlag (1988).
28. Correa, C. A., Horiuchi, L. N., Yamakawa, R. S., Canevarolo, S. V., "Desenvolvimento de métodos estatísticos para a avaliação do tamanho médio de partículas em plásticos tenacificados com elastômeros". Anais do 13º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Curitiba (1998).
29. Weibel, E. R. "Stereological Methods", Vol.1 e 2. Academic Press – New York (1979).
30. Chan, S. L. "Image Analysis" In: Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites. (A. C. Roulin-Moloney Ed.) Elsevier Applied Applied Science, London (1989)
31. Maestrini, C., Castellani, L., Merlotti, M. e Vichi, M., J. Mater. Sci 27, 5994 (1992)

Ruptura dielétrica

Maria Zanin
DEMa/UFSCar, São Carlos, SP

Marcelo M. Ueki
PPG-CEM/UFSCar, São Carlos, SP

1 - Introdução

O ensaio de ruptura elétrica (*electric* ou *dielectric breakdown*) talvez seja um dos ensaios mais antigos realizados em materiais isolantes elétricos. Já em torno de 1890, vários artigos publicados por Koller já citavam esse tipo de ensaio (1). Ela é definida como a voltagem de ruptura dividida pela espessura do isolamento, e representa o máximo campo elétrico que o material pode suportar indefinidamente, requisito básico para a aceitação de um material como isolante elétrico (1, 2).

A propriedade determinada pelos ensaios de ruptura é fortemente influenciada por uma série de condições experimentais: geometria da amostra e do eletrodo, espessura da amostra, tipo e tempo de aplicação da solitação elétrica, meio que envolve a amostra, temperatura etc. Afora as condições experimentais do ensaio propriamente dito, as condições da amostra, como: homogeneidade, composição química e imperfeições, também alteram os resultados (1-4).

Mesmo que as variáveis citadas estejam sob certo controle, o espalhamento dos resultados é inevitável, devido, por exemplo, à impossibilidade de se controlar alguma variável durante o processamento do material ou ao limite de acurácia dos equipamentos de medidas. Desta forma, há, muitas vezes, necessidade de criar réplicas para se obter um valor aceitável, e ainda utilizar ferramentas estatísticas para avaliar a significância e a confiabilidade dos resultados (1, 2, 5). Das diversas possibilidades de tratamento estatístico, a distribuição de Weibull é considerada a mais adequada para os ensaios de ruptura elétrica (1, 5).

Por outro lado, há de se considerar a finalidade do experimento, ou seja, quando se deseja determinar a rigidez intrínseca do material, e a outra situação, quando o experimento é um ensaio de rotina, normatizado, com resultados que possam ser comparativos, o que não significa que seja inadequado para estudos científicos, já que é também utilizado para esta finalidade (1, 2, 6, 7). Como rigidez elétrica intrínseca, adota-se o nível de tensão por unidade de espessura, em que o material romperá a sua isolação elétrica sem a influência de descargas elétricas e instabilidade térmica (1). Neste caso, os efeitos da geometria e condições do eletrodo devem ser minimizados, ou seja, grande atenção deve ser dada às concentrações de tensão que podem ser proporcionadas pela presença de cantos ou arestas vivas.

A partir destas considerações, este capítulo foi elaborado apresentando, inicialmente, alguns aspectos sobre a fundamentação teórica dos processos que envolvem a ruptura dielétrica, além de

um item sobre a influência de aditivos nesta propriedade. Atenção especial será dada à descrição dos procedimentos e cuidados experimentais que devem ser levados em conta na determinação do valor da rigidez dielétrica dos materiais poliméricos.

2 - Processos e teorias sobre ruptura dielétrica

Os materiais poliméricos têm ganho muito espaço como isolantes aplicados em alta tensão, e o entendimento dos mecanismos de ruptura dielétrica, para estes materiais, tem se tornado vital para o projeto adequado do produto (1). A ruptura dielétrica nestes materiais tem-se apresentado como um assunto difícil e confuso, devido à complexidade do fenômeno e à influência da estrutura física e química (3, 4). Este fenômeno é observado quando a aplicação de altos campos elétricos resulta em movimento de portadores de cargas livres, injeção de portadores pelo eletrodo (emissão Schottky) e pelas impurezas no volume do material (emissão Poole-Frenkel), formação de cargas espaciais e aquecimento do dielétrico. Estes processos podem ocorrer simultaneamente ou não, levando o material dielétrico à falha elétrica, o que é verificado pelo aumento súbito da corrente através do material (1, 5). Portanto, existe um nível máximo de campo elétrico (tensão por unidade de espessura do dielétrico), que o material pode suportar por um longo período sem falhar, conceituado como *rigidez dielétrica* do material (1, 5).

As medidas desta propriedade são bastante influenciadas pelas condições experimentais (1, 2, 5-8), como temperatura, tempo de aplicação da tensão, geometria do eletrodo e corpo de prova, ambiente, etc.

Muitos estudos sobre a influência do material na ruptura dielétrica têm sido realizados, e está claro, pela literatura, que os fatores que mais contribuem para o processo nos polímeros são os físicos e morfológicos, e não os químicos (3). Porém, é conhecido que os fatores físicos e morfológicos são influenciados pelos fatores químicos (2, 5). Assim, é possível imaginar a existência de pontos obscuros no entendimento do fenômeno da ruptura em polímeros.

Atualmente, os principais processos que envolvem a ruptura dielétrica são eletrônico, térmico e eletromecânico.

2.1 - Processo de ruptura eletrônico

Este processo depende diretamente do número de elétrons móveis (livres) e de sua distribuição de energia, que depende diretamente do campo elétrico aplicado ao dielétrico (5, 7). As teorias para este processo baseiam-se, geralmente, em critérios de balanço de energia, sendo a mais conhecida a *Teoria de um Simple Elétron*, proposta por Von Hippel. Nesta teoria, o elétron interage somente com a estrutura do material, pois o número de elétrons livres é considerado muito pequeno. O valor do campo elétrico crítico, pelo critério de Von Hippel, corresponde ao campo elétrico (E_b), onde a taxa de ganho de energia devido ao campo elétrico externo é maior que a taxa de perda de energia devido às colisões com fónons, para todos os elétrons.

Este critério, o Critério de Baixa Energia, sugere também que todos os elétrons na banda de condução, quando submetidos a um campo elétrico, teriam a mesma energia, o que é discutível pois os elétrons na banda de condução seguem uma distribuição de energia. Esta teoria descreve muito pouco os resultados obtidos experimentalmente (1, 7).

Um outro modelo que tenta explicar o processo de ruptura eletrônico é o de elétrons coletivos. Por este modelo, existe a possibilidade da interação elétron-elétron. Fröhlich e Paranjape, citados por NELSON (1), postularam que elétrons de alta energia podem trocar energia por colisão com outros elétrons, resultando em elétrons com energias menores. No caso real, em isolantes poliméricos com defeitos, a energia pode ser transferida para a rede por portadores de cargas capturados em equilíbrio térmico com os portadores livres. Esta afirmação pode ser aceita pelo fato de que polímeros possuem poucos portadores livres. A teoria de Fröhlich para amorfos ou dielétricos, com muitos portadores aprisionados, indicam dois diferentes comportamentos de ruptura dielétrica. Abaixo de uma temperatura crítica T_c , a interação entre elétrons poderá ser desprezada, já que a rigidez dielétrica apresentará um pequeno aumento com o aumento da temperatura. Acima de T_c , a interação entre elétrons será dominante e o campo elétrico para a ruptura será dado por (1):

$$E_b = \left(\frac{c}{\Delta W^{1/2}} \right) \exp(\Delta W / 2kT) \quad \text{para } T > T_c \quad (1)$$

Onde:

- ΔW é a energia média das armadilhas próximas à banda de condução;
- c é uma constante definida por Fröhlich em termos da frequência de vibração da rede;
- k é a constante de Boltzmann.

Mesmo prevendo o decréscimo do campo elétrico (E_b) para temperaturas elevadas, o previsto por esta teoria não ajusta totalmente os resultados experimentais (1).

Um terceiro modelo para a ruptura eletrônica é o modelo da avalanche eletrônica, que se baseia no mecanismo de Townsend, o qual sugere a geração sucessiva de avalanches de elétrons secundários (1, 5).

Um elétron injetado pelo catodo, sob a ação de campo elétrico, poderá quebrar ligações químicas por colisão ionizante. Agora, dois elétrons estão livres no material para continuar este processo até promover a avalanche. Segundo O'Dwyer, citado por NELSON (1), uma avalanche deve conter em torno de 10^{12} elétrons, correspondendo a 40 ionizações por colisão, por elétron inicial. A taxa de ionização crítica por unidade de comprimento α_c será:

$$\alpha_c = \frac{40}{d} \quad (2)$$

onde d é a distância entre eletrodos.

A dependência da taxa de ionização α pode ser expressa por:

$$\alpha = A \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (3)$$

onde: A e B são constantes e E o campo elétrico.

A partir das equações 2 e 3, o campo crítico de ruptura E_b pode ser dado por:

$$E_b = \frac{B}{\ln\left(\frac{A \cdot d}{40}\right)} \quad (4)$$

2.2 - Processo de ruptura térmico

Este processo ocorre quando o aquecimento no dielétrico, devido à condução eletrônica, leva o dielétrico à instabilidade térmica, pois o aumento na temperatura aumenta a condutividade do dielétrico e assim sucessivamente (1, 5, 9, 10), levando à falha quando o sistema se funde, trinca, queima ou se decompõe (10). Em campos alternados, processos de relaxação poderão contribuir mais ainda para este processo. A possibilidade de ocorrer ou não a ruptura térmica dependerá da taxa com que o calor é transferido para o meio ambiente. A equação de balanço de calor, para tensão contínua (DC) por unidade de volume, é expressa por (1, 5, 9):

$$\sigma E^2 = C_v \frac{dT}{dt} + \text{div}(k \text{grad} T) \quad (5)$$

onde:

- σ e k são a condutividade elétrica e térmica, respectivamente;
- C_v é o calor específico a volume constante.

A ruptura térmica em polímeros é mais passível de ocorrer em altas temperaturas e em altas frequências, onde a condutividade elétrica aumenta e os processos de relaxação estão mais presentes (9).

Quando a tensão é aplicada por um tempo muito curto (impulso elétrico na ordem de microssegundos, por exemplo), o processo de ruptura pode ser térmico e caracterizado como ruptura térmica por impulso (1, 5).

Caso uma alta tensão elétrica for mantida por um longo período a altas temperaturas, chegando a uma condição de $(dT/dt) \rightarrow 0$, sem que ocorra ruptura, a tensão crítica de ruptura V_b , para uma temperatura de fusão do material (T_m), poderá ser dada por (1, 5, 9):

$$V_b^2 = 8 \int_{T_a}^{T_m} (k/\sigma) dT \quad (6)$$

onde: T_a é a temperatura ambiente na superfície do eletrodo.

Esta equação é válida somente para dielétricos espessos, e esta condição é definida com condição de estado estacionário. Caso o dielétrico seja muito fino, a tensão de ruptura começa a ter dependência com a espessura, mais especificamente com a raiz quadrada da espessura (1).

2.3 - Processo de ruptura eletromecânico

Quando um campo elétrico é aplicado a eletrodos colocados sobre a superfície de um dielétrico, este campo exercerá uma força compressiva sobre este material, devido à mútua atração Coulombiana. Para uma tensão elétrica constante (V), esta força atrativa F será dada por (5, 9):

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial d} \right)_V = \frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{1}{2} C V^2 \right)_V \quad (7)$$

onde:

- U é a energia armazenada entre os eletrodos;
- d a espessura do dielétrico;
- C , a capacitância do capacitor formado por este arranjo.

A expressão da força por unidade de área será (5, 9):

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon' \left(\frac{V}{d}\right)^2 \quad (8)$$

onde: ε' é a constante dielétrica.

Quando a força compressiva está em equilíbrio com a força elétrica, pode-se escrever a relação:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon' \left(\frac{V}{d}\right)^2 = Y \ln\left(\frac{d_0}{d}\right) \quad (9)$$

onde: d_0 é a espessura inicial do dielétrico e Y é o módulo de Young.

O máximo campo elétrico E_b que o dielétrico pode suportar sem um colapso da estrutura será:

$$E_b = \left(\frac{Y}{\varepsilon_0 \varepsilon'}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \quad (10)$$

Para um dado valor de V , $d \ln(d/d_0)$ chega a um valor máximo quando $d/d_0 = \exp(-1/2) \approx 0,6$, portanto o mínimo valor de d/d_0 será 0,6, assim a maior rigidez dielétrica aparente será E_a (9):

$$E_a = \left(\frac{Y}{\varepsilon_0 \varepsilon'}\right)^{0,5} \quad (11)$$

3 - Influência de aditivos e cargas minerais na ruptura dielétrica

O uso de agentes nucleantes como aditivos para refinar a microestrutura em materiais poliméricos, produzindo maior número de esferulitos, porém menores e mais uniformes aumenta a rigidez dielétrica desses materiais (3). KOLESOV (11), utilizando aproximadamente 1% de ceresina como agente nucleante, e KITAGAWA, SAWA e IEDA (12), empregando DMTP (antioxidante atuando como nucleante) também em torno de 1%, verificaram um aumento substancial na rigidez dielétrica de polietilenos. A redução do tamanho dos esferulitos proporciona um aumento de densidade na fase amorfa, o que resulta num caminho livre médio menor livre caminho médio para os elétrons nesta região (11, 12). A explicação para o aumento da rigidez dielétrica é parecida em ambos estudos. Em seu estudo, KITAGAWA, SAWA e IEDA (12) adicionaram também pirina, composto rico em elétrons π , porém com pouca ação como agente nucleante, e verificaram um aumento acentuado na rigidez dielétrica. Por microscopia eletrônica e óptica, e utilizando um ensaio de rigidez com eletrodos ponta-plano, concluíram que a grande porção de pirina está presente na região de con-

torno entre esferulitos, aumentando a densidade nesta região, sendo o aumento da densidade o responsável pelo aumento do campo crítico de ruptura E_b . Observaram também que, como uma pequena quantidade de pirina foi encontrada na região entre lamelas, esta região também sofre um aumento de rigidez dielétrica.

Para baixas taxas de aplicação de tensão, estes autores encontraram que a diferença de rigidez dielétrica entre o HDPE virgem, oxidado e os dopados se torna pequena. Este fato pode estar relacionado com a formação de carga espacial com a dopagem por pirina. Ao analisar estes trabalhos, conclui-se que ainda não é bem entendido o decréscimo de E_b com o aumento da concentração de pirina.

O uso de agentes antiestáticos tem sido analisado como um acelerador dos processos de ruptura. MIZUTANI, MITANI e IEDA (13) adicionaram um complexo de dodecil dihidroxi etil betaina e hidróxido de cálcio (agente anti-estático AS-1) em HDPE na proporção de 0,1% em peso. Estudando os processos de condução em altos campos, verificaram um aumento na injeção de elétrons. A adição deste agente antiestático provocou um aumento de três ordens de grandeza na condutividade, explicado pela injeção de elétrons devido à formação de níveis de energia na banda proibida, e pela mobilidade dos íons presentes na estrutura do antiestático. Este comportamento é muito importante, pois o aumento da injeção de portadores tem sido proposto (O'Dwyer em 1973) como um dos possíveis mecanismos de ruptura (14).

A dopagem de LDPE entre 3-15% com iodo (I_2), realizada por YOSHINO e colaboradores (15), também propiciou um aumento na mobilidade de portadores (duas ordens de grandeza), porém com mecanismos pouco entendidos. Eles propõem que o iodo, estando presente na fase amorfa, e em grande quantidade, produz uma espécie de ponte entre as regiões cristalinas, onde a mobilidade é considerada maior, facilitando o deslocamento dos portadores. Este aumento na condutividade (mobilidade) é considerado responsável pela diminuição da rigidez dielétrica. A influência de cargas inorgânicas sólidas na rigidez dielétrica ainda sofre controvérsias. Carbonato de chumbo, quartzo (1% em peso diminui E_b em 82%) e óxido de magnésio, quando adicionados ao polietileno, diminuem a rigidez dielétrica. Porém, Antonov, Fainstein e Adrianova, citados por KU e LIEPINS (2), verificaram que a adição de pequena quantidade de quartzo e dióxido de titânio no poli(tereftalato de etileno) (PET) tem pouco efeito sobre a rigidez dielétrica deste material, podendo este comportamento estar relacionado ao fato destes materiais não atuarem como agentes nucleantes no PET.

Gumin e Zakgein, também citados por KU e LIEPINS (2), verificaram que a introdução de 1% de negro de fumo em resinas diminui a rigidez dielétrica em 90%, porém níveis superiores a 1% não propiciam quedas significativas na rigidez dielétrica, E_b . Este trabalho mostra que o negro de fumo é prejudicial à rigidez dielétrica.

A dispersão e a distribuição dos aditivos nas resinas poliméricas também podem afetar os valores da rigidez dielétrica, conforme ilustra o trabalho de UEKI e ZANIN (16), que estudaram polietileno de alta densidade com negro de fumo. Este aditivo é utilizado em formulações para proteger os isolantes poliméricos contra a degradação a raios ultravioleta (17, 18). A incorporação do negro de fumo (2,0% em peso) foi realizada empregando equipamentos com diferentes capacidades de mistura, ou seja, utilizando uma extrusora de rosca simples e uma extrusora de rosca dupla corrotacional.

Uma extrusora de dupla rosca co-rotacional tem a característica de possuir eficiência de dispersão e distribuição de partículas bastante superior à de rosca simples. Neste trabalho, eles obtiveram um aumento da rigidez dielétrica, E_b , de 25,5 kV/mm na mistura obtida em rosca simples, para 42,5 kV/mm na mistura desenvolvida em extrusora de dupla rosca. A mais importante constatação está relacionada à menor dispersão dos resultados do ensaio de rigidez dielétrica para a mistura desenvolvida em dupla rosca, aumentando a qualidade e confiabilidade do isolante polimérico em termos de rigidez dielétrica (16).

Assim, para melhorar a performance dos atuais sistemas isolantes elétricos compostos por materiais poliméricos e diferentes tipos de aditivos, é necessário esclarecer a relação entre propriedades elétricas, mais especificamente a rigidez dielétrica, com a estrutura química e física, presença de aditivos, cargas e imperfeições (4).

4 - Procedimentos experimentais.

Como já foi citado, a geometria e as condições do eletrodo influenciam acentuadamente os resultados experimentais. A utilização de eletrodos de cantos arredondados e o envolvimento do sistema eletrodo-amostra por um meio de maior rigidez dielétrica têm minimizado a formação de descargas, elevando o valor da tensão de ruptura (1, 2). No âmbito dos ensaios de rotina, bem como no de pesquisa, têm-se desenvolvido diferentes tipos de eletrodos, com o intuito de se obter resultados mais precisos que representem a propriedade do material.

4.1 - Eletrodos para determinação de rigidez dielétrica intrínseca

Para a determinação da rigidez dielétrica intrínseca, são utilizados eletrodos especiais, que tentam evitar os efeitos de campo elétrico que ocorrem nas bordas. A Figura 1 ilustra alguns tipos de sistemas de eletrodos empregados em ensaios para determinação da rigidez intrínseca. O modelo da Figura 1.a é o sistema mais simples e o da Figura 1.b, com depressão, é o mais comumente utilizado (1). A região de menor espessura é o ponto submetido ao maior nível de tensão elétrica, portanto, onde a ruptura elétrica se verificará. O sistema de eletrodos da Figura 1.c e o da Figura 1.d são bastante precisos, embora ainda apresentem diferenças entre seus resultados, evidenciando a influência do arranjo experimental no resultado da rigidez dielétrica (1).

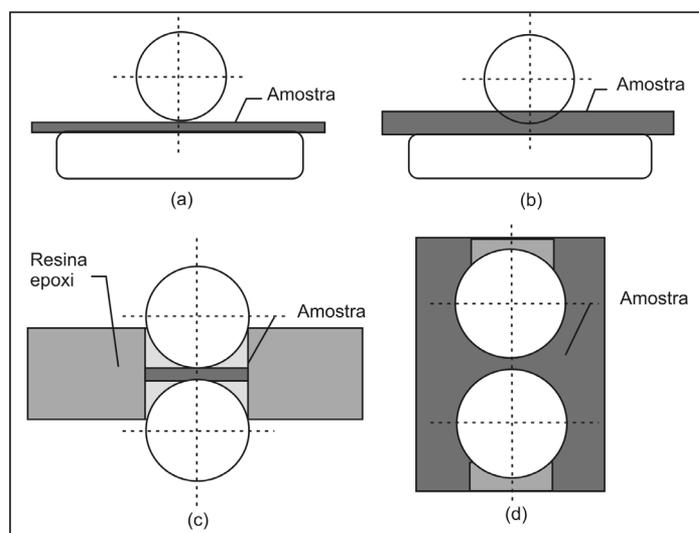


Figura 1 - Tipos de eletrodos para determinação de rigidez dielétrica intrínseca. a) amostra em filme, b) amostra com depressão, c) amostra tipo McKeown, d) amostra cilíndrica

4.2 - Eletrodos para medidas de rotina

Para ensaios de rotina, a simplicidade e a facilidade de utilização são enfatizadas nas montagens experimentais. Considerando o fato de que a geometria do eletrodo estará de alguma maneira influenciando os resultados de rigidez elétrica, há a necessidade de padronizar estes ensaios. As normas mais comumente aplicadas são: IEC 243, ASTM D 149, ASTM D 1389-62, BS 2918, NC C26-225, NBR 5405, JIS C2110, VDE 0303 (9). A Figura 2 apresenta as geometrias de eletrodos recomendadas pela ASTM e IEC, que são semelhantes às recomendadas pela NBR 5405 (1).

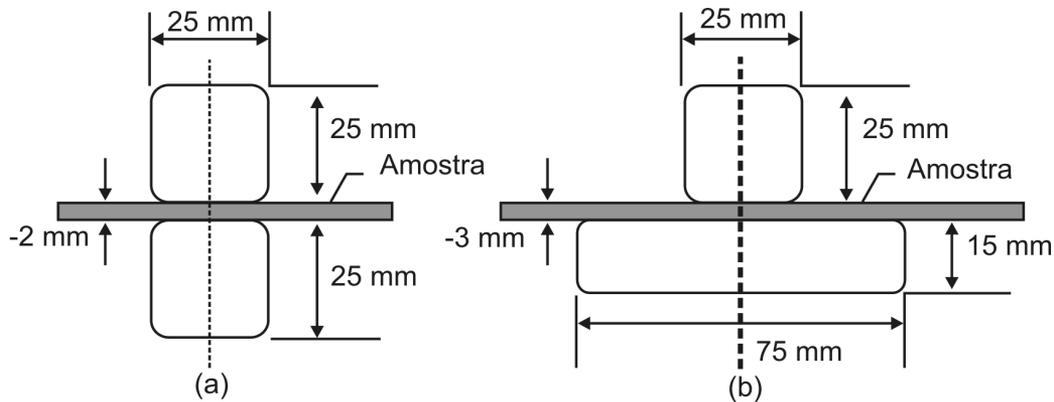


Figura 2 - Tipos de eletrodos para determinação da rigidez dielétrica em ensaios de rotina. a) Eletrodos com diâmetros iguais (ASTM D149); b) Eletrodos com diâmetros diferentes (IEC 243)

Para minimizar os efeitos dos eletrodos nos resultados de rigidez dielétrica, recomenda-se também realizar os ensaios imergindo o conjunto de eletrodos e amostra em óleo de silicone, ou ainda embuti-los em resina epóxi.

4.3 - Considerações sobre tratamentos de dados

Como apresentado anteriormente, os ensaios de rigidez dielétrica produzem resultados com certo grau de espalhamento, o que implica na necessidade de criar réplicas visando determinar um valor aceitável. Para tanto, é de grande importância o uso de ferramentas estatísticas para avaliar a significância e confiabilidade dos resultados.

Das diversas possibilidades de tratamento estatístico dos resultados de ensaio de rigidez dielétrica, a distribuição de Weibull é considerada a mais adequada e será tratada especialmente neste ítem (1, 5, 7). Entre outras distribuições, pode-se citar a Normal e também a Log-Normal. Uma distribuição é entendida como sendo um modelo matemático que melhor descreve um conjunto de dados (1, 5).

A probabilidade acumulada de falha, $P(x)$, para a distribuição de Weibull pode ser escrita na sua forma genérica como:

$$P(x) = \begin{cases} 1 - \exp\left(-\frac{x - x_s}{x_o}\right)^\beta & x_s < x < \infty \\ 0 & x < x_s \end{cases} \quad (12)$$

onde:

- x é a tensão de falha;
- x_s é o limiar para que ocorra a falha, também conhecido como parâmetro de locação;
- x_0 e β são os parâmetros de escala e de forma respectivamente.

Normalmente, x_s é considerado zero (distribuição de Weibull de dois parâmetros), significando que para qualquer valor de tensão aplicada diferente de zero existe a possibilidade do isolante falhar. O termo x_s depende de: parâmetros do eletrodo, defeitos extrínsecos, taxa de aplicação da tensão, mecanismo de ruptura envolvido, fenômenos de contato e de superfície.

Para o caso de ensaio de rigidez dielétrica, tem-se a probabilidade de falha acumulada como:

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right)^\beta \quad (13)$$

onde:

- E é a tensão de ruptura dividida pela espessura do dielétrico;
- E_0 é o campo elétrico nominal que corresponde à 63,2% de probabilidade de falha acumulada.

Este valor corresponde a $P(E)$, onde o parâmetro de escala é independente do parâmetro de forma, ou seja, $P(E_0) = (1 - 1/e) = 0,6321$. Quando os dois parâmetros estão determinados, a distribuição está especificada. Para a determinação destes parâmetros, dois métodos serão considerados: o método de Máxima Verossimilhança (*Maximum Likelihood*) e o método Gráfico.

4.3.1 - Método da máxima verossimilhança

O método de Máxima Verossimilhança é considerado o mais preciso e importante método estimador de parâmetros (19). O logaritmo da função de verossimilhança é dado por:

$$\begin{aligned} \ln L(x_i, b, c) &= \sum_{i=1}^n \ln f(x_i, b, c) \\ &= n \cdot \ln b - n \cdot \ln c + (c-1) \sum_{i=1}^n \ln \frac{x_i}{c} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{c}\right)^c \end{aligned} \quad (14)$$

onde:

- x_i , com $i = 1$ até n , corresponde aos dados de uma amostragem de “ n ” resultados;
- “ b ” e “ c ” são os estimadores de β e E_0 , respectivamente.

Os estimadores de “ b ” e “ c ” são obtidos pela maximização do logaritmo de “ L ”, ou seja, resolvendo a equação dada por:

$$\frac{\partial \ln L}{\partial c} = \frac{\partial \ln L}{\partial c} = 0 \quad (15)$$

Com a maximização de (15) obtém-se duas relações dadas por (16) e (17). Pela equação (16) determina-se numericamente “b” ou β . Substituindo o valor de “b” na equação (17) calcula-se “c” ou E_0 .

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i^b \ln x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^b} - \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \ln x_i = \frac{1}{b} \quad (16)$$

$$c = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^b \right]^{\frac{1}{b}} \quad (17)$$

4.3.2 - Método gráfico

Por este método, os parâmetros de forma (β) e de escala x_0 (ou E_0) são determinados pela linearização da equação (12). Considerando o parâmetro de localização, x_s , nulo a equação (12) linearizada fica:

$$\log[-\ln(1 - P(x_i))] = \beta \log x_i - \beta \log x_0 \quad (18)$$

Deste modo, o termo β está associado ao coeficiente angular e o termo $\beta \log x_0$ ao coeficiente linear.

Inicialmente, deve-se dispor os valores de “ x_i ” em ordem crescente e determinar para cada “ x_i ” um valor apropriado de probabilidade acumulada de falha $P(x_i)$. Neste caso, é empregada uma relação geral para determinar $P(x_i)$ (chamada de função de “rank”) em termos de número de dados experimentais:

$$P(x_i) = P(i, n) = \frac{i + A}{n + 2B + 1} \quad (19)$$

onde: n é o número de amostras, i é a i -ésima amostra para tensão de ruptura E_{bi} , quando colocadas em ordem crescente de E_b . A Tabela 1 apresenta algumas das funções de “rank” utilizadas no cálculo de rigidez dielétrica, E_0 (20).

Tabela 1 - Funções de “rank” utilizadas na análise de dados de rigidez dielétrica (20)

A	B	Designação	P(i,n)
0	0	Weibull	$\frac{i}{n+1}$
-0,5	-0,5	Hazen	$\frac{i-0,5}{n}$
-0,3175	-0,3175	Filliben	$\frac{i-0,3175}{n+0,365}$
-0,3	-0,3	Bernad	$\frac{i-0,3}{n+0,4}$
-0,5	-0,375	Blom (IEC)	$\frac{i-0,5}{n+0,25}$

Mais recentemente tem-se utilizado a distribuição de Weibull de três parâmetros que considera o limiar E_s , ficando mais genérica ainda que a anteriormente apresentada.

$$P(x) = 1 - \exp\left(-\frac{x - x_s}{x_o - x_s}\right)^\beta$$

ou

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\frac{E - E_o}{E_o - E_s}\right)^\beta$$

Segundo dados de literatura (2), E_s pode ser utilizado como parâmetro para avaliar o envelhecimento do isolante.

4.3.3 - Procedimento exemplificado para tratamento de dados por Weibull

A Tabela 2 apresenta os resultados de ensaio de rigidez dielétrica em corrente contínua (C.C.) para três polietilenos de alta densidade (HDPE), em ordem crescente de valores e seus respectivos valores de $P(E_{b,i})$. O HDPE A foi um polietileno com 2,0% de negro de fumo cujo processo de incorporação do negro de fumo ocorreu numa extrusora de rosca simples. O HDPE B apresentava o mesmo polietileno base de A, mas com negro de fumo (2,0% em peso) incorporado numa extrusora de rosca dupla. O HDPE puro é o polietileno como recebido do fabricante. As amostras para o ensaio foram constituídas de filmes com espessura entre 50-70 mm, e o sistema de eletrodos utilizado foi um esfera-plano imerso

em óleo de silicone. A forma de solicitação foi uma rampa de tensão de 500V/s. A partir dos dados da Tabela 2, foi construído o gráfico da Figura 3, aplicando o método Gráfico. Os valores de $P(E_{b,i})$ utilizados foram obtidos empregando a função de Blom, apresentada na Tabela 1.

Tabela 2 - Resultados de Rigidez dielétrica ($E_{b,i}$) e de probabilidade acumulada de falha para 10 amostras utilizando a função de Blom ($n= 10$).

		HDPE A	HDPE B	HDPE puro
i	$P(E_{b,i})$	$E_{b,i}$ (kV/mm)		
1	0,049	13,7	33,4	40,2
2	0,146	19,2	37,6	42,1
3	0,244	22,9	40,1	49,2
4	0,341	23,2	40,5	52,3
5	0,439	23,7	40,7	53,2
6	0,537	23,9	41,5	55,5
7	0,634	25,2	42,8	59,7
8	0,732	25,9	43,1	60,4
9	0,829	26,0	44,0	63,3
10	0,927	28,0	44,3	64,9

Por um ajuste de uma função linear para os pontos das curvas da Figura 3, os valores de E_0 e β foram determinados e seus valores estão apresentados na Tabela 3. O valor de β obtido através do método Gráfico pode ser associado à dispersão dos resultados do ensaio, neste caso associados com a dispersão do negro de fumo na matriz de polietileno de alta densidade. Menor a dispersão dos resultados, maior o valor de β (7, 21). Maior o valor de β , melhor a dispersão de negro de fumo no isolante polimérico (16, 21).

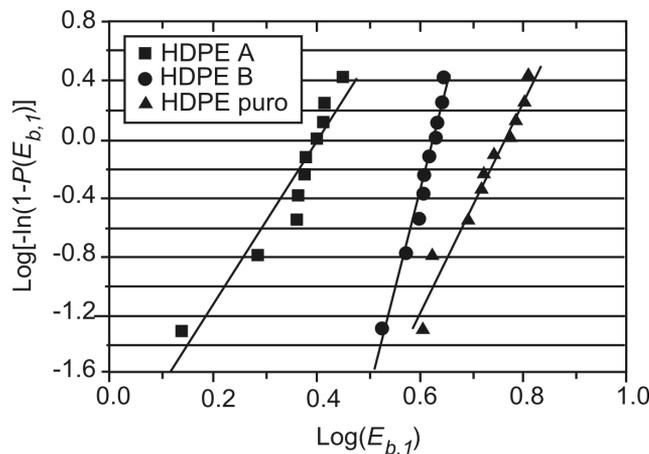


Figura 3 - Linearização do modelo de Weibull. $E_{b,i}$ a rigidez dielétrica da i -ésima amostra em ordem crescente e $P(E_{b,i})$ a função probabilidade acumulada de falha

Tabela 3 - Valores de E_0 e β obtidos a partir do gráfico da Figura 3

	E_0 (kV/mm)	β
HDPE A	25,5	5,52
HDPE B	42,5	13,75
HDPE puro	58,1	7,19

Este exemplo do uso de ferramenta estatística com o HDPE ilustra a riqueza de informações que podem se obtidas a partir da análise de dados empregando distribuição estatística.

4.3.4 - Métodos padronizados

A rigidez dielétrica de materiais poliméricos sob frequência industrial (48 a 62 Hz) pode ser determinada por métodos padronizados, conforme descrito nas normas: NBR 5405, da Associação Brasileira de Normas Técnicas; IEC 243-1 da International Electrotechnical Commission e ASTM D149, da American Society for Testing and Materials. Estes métodos são bastante úteis quando se trata de ensaios de rotina ou ainda de controle de qualidade. No entanto, resultados de rigidez dielétrica, obtidos por métodos recomendados por estas normas, devem ser evitados para o desenvolvimento de projetos, pois são muito limitados.

Um resultado de ensaio de rigidez dielétrica não tem significado nenhum se detalhes experimentais completos sobre o ensaio não forem fornecidos. Como já discutido neste capítulo, esta propriedade pode ser afetada por muitos fatores, tais como:

- Dimensões, formato, morfologia, homogeneidade e contaminantes do corpo de prova.
- Temperatura, pressão, umidade do ambiente.
- Tipo, dimensões e formato de eletrodos.
- Frequência, forma de onda e o tempo e forma de aplicação da tensão, etc.

Todos esses fatores devem ser considerados e controlados. É importante observar que resultados obtidos por métodos diferentes não são comparáveis diretamente. A condição do meio ambiente pode afetar a rigidez dielétrica do material ou mesmo o próprio ensaio. Assim, se possível, recomenda-se que o material seja ensaiado no meio em que serão utilizados. O meio que envolve o conjunto amostra-eletrodo pode ser gasoso ou líquido, mas deve satisfazer os requisitos previamente especificados.

Com relação aos eletrodos, os conjuntos recomendados para ensaio de rotina são os mesmos apresentados na Figura 2. O metal recomendado para a construção dos eletrodos é o latão, mas outros metais podem ser utilizados, como, por exemplo, o aço inox, que minimiza o efeito de oxidação. Os conjuntos com eletrodos diferentes mostram-se mais práticos, pois neles a necessidade de centralização é minimizada. Estes conjuntos são adequados para ensaios de amostras na forma de placas ou filmes com espessura igual ou inferior a 3 mm. As normas também descrevem arranjos de eletrodos para amostras com geometrias tubulares rígidas ou flexíveis, fitas, tiras e chapas.

Na preparação das amostras, deve-se cuidar para que as superfícies em contato com os eletrodos sejam paralelas e tão planas e lisas quanto o material permitir. Quando os ensaios são efetuados

perpendicularmente à superfície do material isolante, os resultados obtidos em amostras de espessuras diferentes não são comparáveis diretamente. A espessura a ser considerada é a nominal ou a espessura média da amostra.

Com relação à execução dos ensaios, estes podem ser classificados basicamente pelo modo de aplicação da tensão, em ensaio com rampa de tensão, ensaio por degrau de tensão (passo a passo) e de perícia.

Nos ensaios com rampa de tensão, a tensão é elevada a taxas pré-determinadas de subida da tensão, que dependem do intervalo de tempo que as amostras devem romper a isolação ou perfurar. A depender deste tempo, os ensaios podem ainda ser subdivididos em curta duração, média duração e longa duração. Em um ensaio de curta duração, a tensão deve começar em zero e subir a uma taxa uniforme. A ruptura ou perfuração do isolante deve ocorrer entre 10 e 20 s. No ensaio de média duração, a tensão deve começar em torno de 40% da tensão de ruptura obtida por um ensaio de curta duração. A ruptura deve ocorrer entre 120 e 240 s. No caso de um ensaio de longa duração, a tensão de início também deve estar por volta de 40% da tensão de ruptura obtida por um ensaio de curta duração, e a ruptura deve ocorrer entre 300 e 600 s. A Tabela 4 apresenta as taxas de subida de tensão normalmente utilizadas para cada categoria de ensaio com rampa de tensão, conforme intervalo de tempo para a ruptura.

Tabela 4 - Taxas de subida da tensão para ensaios de rigidez dielétrica com rampa de tensão

Categoria	Taxas de subida da tensão (Vrms/s)	Tensão inicial (Vrms)
Curta duração (10 a 20 s)	100, 200, 500, 1000, 2000 e 5000	0
Média duração (120 a 240 s)	2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000	40% da tensão de ruptura de um ensaio de curta duração
Longa duração (300 a 600 s)	1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 e 200	40% da tensão de ruptura de um ensaio de curta duração

O ensaio de curta duração é o mais comumente empregado e a taxa de 500 V/s cobre uma ampla faixa de materiais poliméricos isolantes.

No ensaio por degrau de tensão, aplica-se inicialmente uma tensão com valor aproximadamente igual a 40% da tensão de ruptura, que pode ser determinada por um ensaio de curta duração. O ensaio é continuado elevando-se a tensão em degraus. O tempo por degrau define dois tipos de ensaio, degrau por 20 s e degrau por 60 s. No caso do ensaio com degrau de 20 s, a tensão permanece naquele nível durante 20 s e, passado este tempo, a tensão é imediatamente elevada para o próximo valor acima. A rigidez dielétrica ou tensão de ruptura são determinadas baseando-se no mais alto valor de tensão que garante a não ruptura do isolante durante 20 s. O que difere na comparação com o ensaio de degrau por 60 s é o tempo de aplicação do degrau que passa a ser de 60 s. No ensaio por degrau, a ruptura não deve ocorrer antes da aplicação do sexto degrau. Se esta condição não for obtida, a tensão inicial deve ser menor. A Tabela 5 apresenta os níveis de tensão que devem ser utilizados para cada degrau, conforme a tensão inicial escolhida a partir da coluna 1.

Tabela 5 - Tensões sucessivas a serem aplicadas (em kV eficazes)

0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	-	-	-	-	-
1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	-	-	-	-	-
2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8
5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	-	-	-	-	-
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	-	-	-	-	-
20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48
50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	-	-	-	-
110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	-	-	-	-	-

No ensaio de perícia, se há uma tensão prescrita, ela deve ser elevada até o valor prescrito o mais rapidamente possível, sem ocorrência de sobretensões transitórias, e deve ser mantida neste nível durante o tempo especificado

4.3.4.1 - Determinação do valor da rigidez dielétrica pelos ensaios padronizados.

As normas exigem que cinco ensaios sejam efetuados, sendo que o valor da rigidez dielétrica é determinado pela média aritmética dos resultados desses cinco ensaios. No entanto, se um dos resultados se afastar 15% da média aritmética, mais cinco ensaios suplementares devem ser realizados e a rigidez será determinada pela média aritmética dos dez resultados.

O relatório do ensaio deve incluir as seguintes informações: espessura nominal ou espessura média de cada amostra, natureza e propriedade do meio circundante durante o ensaio, condição de condicionamento das amostras (temperatura, umidade relativa), tipo de eletrodos, tensão de ruptura de cada amostra, método de aplicação da tensão, valor da tensão inicial aplicada e valor da média dos ensaios.

Normalmente, os resultados são expressos em kilovolts por mm (kV/mm). Outra unidade utilizada é a V/mil e equivale a 39,4 V/mm.

A Tabela 6 apresenta valores típicos de rigidez dielétrica, determinados segundo a ASTM D149 (25 e 26) para alguns materiais poliméricos, e foram obtidos a partir de informações colhidas junto à base de dados CAMPUS (25) e base de dados existente no endereço eletrônico www.plasticstechnology.com (26)

Tabela 6 - Valores típicos de rigidez dielétrica para alguns polímeros, conforme ASTM D149 (25 e 26).

	Rigidez Dielétrica (kV/mm)		Rigidez Dielétrica (kV/mm)		Rigidez Dielétrica (kV/mm)
LDPE	20-22	PMMA	60	PA6	30-100
HDPE	20-22	SAN	34-39	PC/ABS	24-30
PET	20	ABS	24-43	PC	30-35
EPDM	20-40	POM	32-40	PBT	22-35
XLPE	20-22	PA6,6	80-120	UHMWPE	40-45
NR	16-24	PA6,6 com fibra de vidro	30-70	Epoxi	16

Referências bibliográficas

1. NELSON, J. K. Breakdown Strength of Solids. In: BARTNIKAS, R. e EICHHORN, R. M., *Engineering Dielectrics Volume IIA - Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, New Jersey : ASTM STP 783, 1983. p. 445-520.
2. KU, C. C. e LIEPINS, R. Dielectric Breakdown of Polymers. In: *Electrical Properties of Polymers - Chemical Principles*, Munich: Hanser Publishers, 1987.p. 102-199.
3. PHILLIPS, P. J., Morphology- Electrical Properties Relations in Polymers., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI - 13, n. 2, p. 69-81, abr., 1978.
4. IEDA, M., "In Pursuit of Better Electrical Insulating Solid Polymers: Present Status and Future Trends.", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI - 21, n. 5, p. 793-802, out. 1986.
5. DISSADO, L. A. e FOTHERGILL, J. C., "*Electrical Degradation and Breakdown in Polymers.*", Londres: Peter Peregrinus Ltd., 1992, 601 pag.
6. IEDA, M., "Dielectric Breakdown Process of Polymer.", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI - 15, n. 3, p. 206-224, jun. 1980.
7. FISCHER, P. Dielectric Breakdown Phenomena in Polymers. In: SEANOR, D. A. *Electrical Properties of Polymers*. Florida: Academic Press, Inc., 1982. p. 319-367.
8. WHITEHEAD, S.; "Dielectric Breakdown of Solids", 271 pag., Oxford University Press, Londres, 1951.
9. BLYTHE, A. R. Dielectric Breakdown. In: *Electrical Properties of Polymers*. Oxford: Cambridge Univ. Press, 1979. p. 140-155.
10. BUDENSTEIN, P. P., "On the Mechanism of Dielectric Breakdown of Solids.", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI - 15, n. 3, p. 225-239, jun. 1980.
11. KOLESOV, S. N. "The Influence of Morphology on the Electric Strength of Polymer Insulation.", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI - 15, n. 5, p. 382-388, out. 1980.
12. KITAGAWA, K. SAWA, G. e IEDA, M., "Electric Breakdown Trough Spherulites and Along Their Boundaries in Polyethylene Thin Films.", *Electrical Engineering in Japan*, vol. 109A, n. 2, p. 42-51, 1989.
13. MIZUTANI, T. MITANI, K. e IEDA, M. "Influence of Antistatic Agent on Electrical Conduction of Polyethylene.", *Japan. J. Applied Physics*, vol. 22, n. 4, p. 677-680, abr. 1983.
14. SUZUKI, Y. *et al.* "Effects of Space Charge on Electrical Conduction in High-Density Polyethylene.", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 18, p. 2293-2302, 1985.
15. YOSHINO, K. *et al.* "Carrier Mobilities and Breakdown in Halogen Doped Polymers.", *J. Appl. Phys.*, vol. 51, n. 5, p. 2714-2717, mai. 1980.
16. UEKI, M. M. e ZANIN, M., "Relationship between Different Mixing Conditions and DC Breakdown Strength of High Density Polyethylene Compound.", *1997 IEEE Annual Report – Conference on Dielectric Insulation and Dielectric Phenomena*, Minneapolis, USA, 19-22 out., 1997.
17. CORRY, B. R., Carbon Black. In: KATZ, H. S. e MILEWSKI, J. V., *Handbook of Fillers for Plastics*, New York: Van Nostrand Reinhold, p. 388-419, 1987.
18. MWILA, J., MIRAFTAB, M. e HORROCKS, A. R., "Effect of Carbon Black on the Oxidation of Polyolefins – An Overview." *Polymer Degradation and Stability*, n. 44, p. 351-356, 1994.
19. BAIN, L. J., *Statistical Analysis of Reliability and Life-testing Models*, New York: Marcel Dekker, Inc., vol. 24, 450 pag., 1978.
20. CACCIARI, M. e MONTANARI, G. C., "Estimating the Cumulative Probability of Failure Data Points to be Plotted on Weibull and other Probability Paper.", *IEEE Trans. on Dielec. and Elect. Insul.*, p. 1224-1229, vol. 26, n. 6, 1991.
21. UEKI, M. M.; ZANIN, M., "Influence of Additives on the Dielectric Strength of High-density Polyethylene.", *IEEE Trans. on Dielec. and Elect. Insul.*, vol. 6, n. 6, p 876-881, 1999.
22. ZANIN, M e GIACOMETTI, J. A., "Electric Conductivity of Ethylene Propylene Copolymer: Effect of Alumina." *8^o International Symposium Electrects, Paris, France*. p. 899-903, set. 1994.
23. ZANIN, M *et al.* "Change Injection and Polarization in EPDM probed with Thermal Pulse Technique.", *IEEE - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Pennsylvania, USA*. p. 215-220, out. 1993.
24. COPPARD, R. W. *et al.* "The effect of Aluminum Inclusions on the Dielectric Breakdown of Polyethylene.", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, n. 23, p. 1554-1561, 1990.
25. CAMPUS 4.0 - CAMPUS® Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards. (<http://www.campusplastics.com>), base de dados eletrônica em plásticos.
26. Plastics Technology Online, (<http://www.plasticstechnology.com>), 2003, página da Internet contendo informações técnicas em materiais poliméricos.