

OPERANDO EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS Y OTROS MATERIALES. I. EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

José Luis Prin^{1,2}, Gilma Hernández^{1,2} y Blanca Rojas de Gásque^{1,2}

¹) Universidad de Oriente, Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO). Cerro del Medio, Av. Universidad, Cumaná, Estado Sucre. Venezuela.

²) Red CYTED, Nodo UDO de la Red Temática 208RT0340. “Rede iberoamericana de biofabricação: Materiais, processos e simulação”. Correo electrónico: joseluis_prin@hotmail.com o blanca_gascue@yahoo.com

Recibido: Junio de 2009; Aceptado: Septiembre de 2009

RESUMEN

El presente trabajo abarca la descripción operativa y técnica de la microscopía electrónica y la ultramicrotomía, tanto desde el punto de vista operacional de quienes manipulan rutinariamente estos equipos, como desde su aplicación como herramientas para la evaluación de la morfología en los materiales polímeros.

Debido a la descripción detallada que se reporta en cada una de las técnicas, se hizo necesario dividir este trabajo en tres partes, que abarcan la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la ultramicrotomía, todos ellos acompañados de algunos ejemplos de aplicación en diversos materiales poliméricos. Específicamente este módulo se centra en el MEB.

Palabras claves: Microscopía electrónica de barrido, Ultramicrotomía, Morfología.

ABSTRACT

The present work embraces the operative description of the Electronic Microscopy and the Ultramicrotome, so much from the operational point of view of those who manipulate these teams routinely, like from its application like tools for the evaluation of the morphology in the material polymers.

Due to the detailed description that is reported in each one of the techniques, it became necessary to divide this work in three parts that embrace the scanning electronic microscopy (SEM), the transmission electronic microscopy (TEM) and the ultramicrotome, and some application in diverse material polymers. Specifically this module is centered in the SEM.

Key words: Scanning Electronic Microscopy, Ultramicrotome, Morphology

INTRODUCCIÓN

La microscopía electrónica permite estudiar la variación de parámetros en los materiales en función de las condiciones de síntesis, los tratamientos térmicos, mecánicos o químicos. Entre las propiedades más importantes a estudiar por microscopía electrónica de barrido (MEB) o mediante la microscopía electrónica de transmisión (MET) en los materiales están: la observación de la compatibilidad en mezclas, el estudio de la textura, forma y distribución de las fases y el estudio de la cristalización, co-cristalización y segregación de fases.

Este tipo de estudios se ha reportado exhaustivamente en la literatura, no obstante, se detecta la poca presencia de literatura especializada (no comercial) que reporte el conocimiento técnico de los microscopios electrónicos, sus partes y como se pueden manejar los parámetros operacionales, para recoger la información que permita un análisis válido de las muestras poliméricas o de otros materiales. En este sentido, este trabajo presenta detalladamente y de una forma clara, en tres partes:

los dos sistemas de microscopía electrónica, la ultramicrotomía como una herramienta complementaria, y algunos ejemplos de aplicación en la Ciencia de los Polímeros de las diferentes técnicas.

Los microscopios electrónicos como herramienta. Los microscopios electrónicos llevan casi 70 años disponibles comercialmente y existen en la actualidad en todo el mundo, siendo utilizados tanto en materiales biológicos como no biológicos. El primer microscopio electrónico fue un microscopio de transmisión (MET), sin embargo fue el microscopio electrónico de barrido (MEB) el que realmente revolucionó la microscopía electrónica. La principal diferencia entre ambos radica en que el MET permite hacer observaciones de la morfología interna de la muestra, mientras que el MEB se utiliza para análisis de la morfología superficial. Estos aparatos combinan la posibilidad de obtener imágenes de gran resolución con el análisis químico de pequeñas áreas del material, por ello se ha incrementado notablemente el campo de aplicación de esta técnica. La tecnología demanda cada día más al científico e ingeniero, capacidad en la obtención de información acerca de la microestructura como en la ultraestructura, el estudio a un nivel microscópico, para entender la interacción que existe y porque se forma determinada fase o reacción orgánica e inorgánica [1,2].

Por otro lado, típicamente, la resolución de la visión humana está limitada a 0,1-0,2 mm. (100-200 micrones). El límite de resolución para un microscopio óptico es 0,1-0,2 μm . Este límite es debido a la longitud de onda de una fuente de iluminación. En este caso, la longitud de onda de luz blanca visible es 2.000Å. Esto limita a áreas de observación en muestras en el orden de 0,1-0,2 mm (100-200 μm). El límite de resolución puede disminuirse si emplea una radiación con una menor longitud de onda (véase la Figura 1).

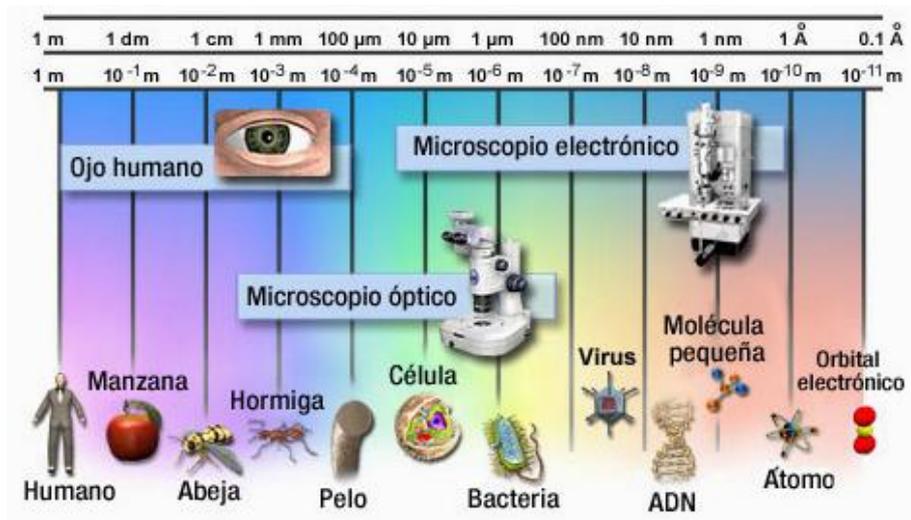


Figura 1. Limite de resolución mediante la longitud de onda [3].

La resolución de un microscopio se define como la menor distancia entre dos puntos en una muestra que pueden ser diferenciados como objetos diferentes [1,2]. La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas pequeñas es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos.

El microscopio electrónico de barrido (MEB). Un MEB consta esencialmente de las siguientes partes:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz de electrones que se desplaza sobre la muestra.
- Una cámara de observación, con distintos grados de movimientos para observar mejor la imagen.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de observación de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del microscopio electrónico de transmisión.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.

El principio operativo de un MEB se puede resumir de la siguiente manera: Este equipo utiliza una fuente de electrones (con un voltaje operativo entre 0,1 y 30 keV y lentes electromagnéticas para enfocar, sobre una muestra recubierta (conductora), un haz de electrones muy concentrado. Esta interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en el MEB se puede trabajar a bajos keV, dependiendo de la muestra a observar, de igual forma el equipo tiene la capacidad de realizar análisis químico de la muestra, y en este caso debe trabajar con voltajes mayores, entre 15 y 30 keV.

A continuación se presentan las principales variables operativas que fijan, en función de la muestra, los parámetros en el MEB que determinarán la obtención de las imágenes de los materiales estudiados.

1. Sistema de vacío. Si se desea obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio en un alto vacío. Se denomina sistema de vacío al conjunto de dispositivos y procedimientos que se utilizan para este fin.

Un alto vacío corresponde a una baja presión, y las principales unidades se expresan en la Figura 2. En el sistema internacional es importante recordar el Pascal (Pa), que es la fuerza de presión que ejerce un Newton sobre 1 m^2 y que $1 \text{ atmósfera} = 101.325 \text{ Pa}$.

La columna se debe mantener en alto vacío, básicamente por cuatro razones:

1. Para permitir el desplazamiento de electrones: Como la distancia entre el cañón de electrones y la pantalla es de aproximadamente un metro, se debe evacuar el gas de toda la columna. En caso contrario, los electrones serían dispersos o detenidos por moléculas de gas, dada la escasa energía cinética de ellos. La forma ideal de trabajo sería remover todo el aire de la columna, pero esto es imposible. Gases, principalmente aire y vapor de agua, penetran en el sistema y deben extraerse continuamente. La mayoría de los microscopios operan con un vacío del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$; en estas condiciones, un electrón puede viajar teóricamente unos 2,5 m antes de encontrar moléculas de gas [4].

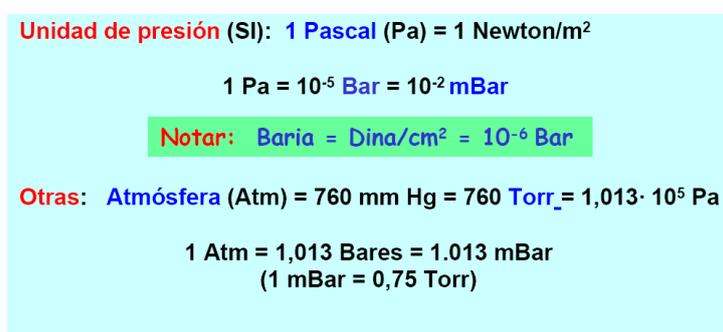


Figura 2. Unidades de presión.

Un alto vacío correspondiente aproximadamente a 10^{-6} Torr . Se considera bajo vacío aquel comprendido entre 10 y 10^{-3} Torr . Un muy buen vacío es 10^{-6} Torr ; un cm^3 de aire a esta presión contiene aproximadamente 10×10^{10} moléculas.

2. Para evitar descargas de alta tensión en el cañón electrónico: Cualquier molécula de gas presente entre el filamento y la placa anódica se convierte en un ión positivo al ser bombardeado por los electrones. Esto produciría una descarga eléctrica entre el filamento y el ánodo, lo que impediría la formación de un haz estable de electrones, además de interferir en el contraste de la imagen.

3. Para evitar contaminación del espécimen y de las aberturas o aperturas: Debido a que los gases residuales se condensan en la cámara de observación y la contaminan, es necesaria la presencia en el MEB de una trampa de vacío con nitrógeno líquido.

4. Para incrementar la vida útil del filamento: A bajo vacío, la vida del filamento se reduce significativamente por oxidación del tungsteno. Esta oxidación también afecta la eficiencia de

filamento para emitir electrones.

El vacío de la columna se obtiene con diversos tipos de bombas: bomba mecánica o rotatoria (Figura 3), bombas de difusión de aceite o de mercurio (Figura 4), bombas termoiónicas, turbomoleculares, etc.

Es difícil crear un alto vacío en una sola etapa. Por lo tanto, se utiliza un sistema donde se emplean diferentes tipos de bombas, en serie. Esto es factible gracias a una serie de válvulas electromagnéticas de distribución.

En una primera etapa se crea un pre-vacío de $\sim 10^{-1}$ a 10^{-3} Torr, que se obtiene con una bomba mecánica de rotación, de gran capacidad pero de bajo rendimiento.

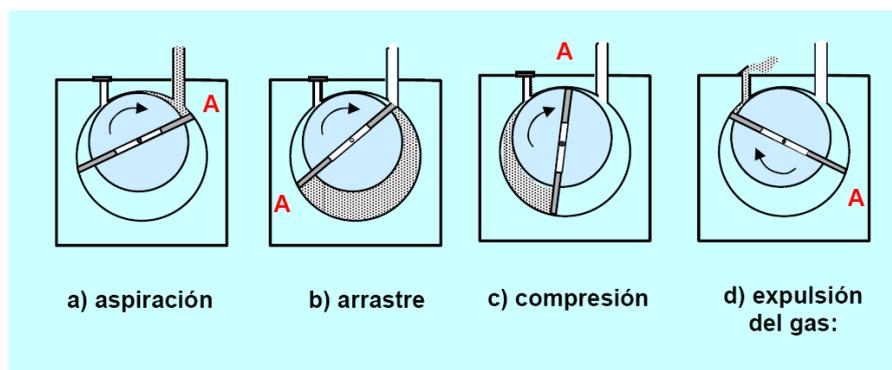


Figura 3. Bomba rotatoria de paletas, consiste en un arrastre y compresión del gas con expulsión hacia la atmósfera mediante una rueda de paletas radiales, que gira excéntricamente en el interior de un cilindro (desde a hasta d) [5].

En la segunda etapa, se obtiene un alto vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr, por medio de una bomba difusora que funciona con aceite.

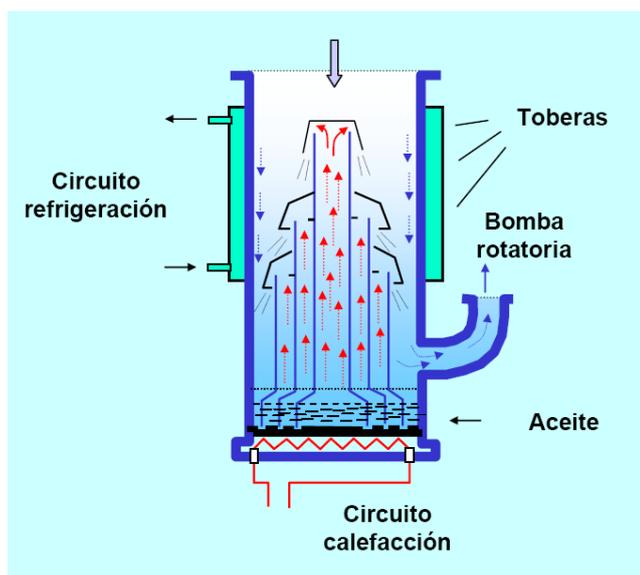


Figura 4. Bomba difusora que consiste en un arrastre de las moléculas del gas hacia abajo, que realiza ciclos constante de aspiración de aire, por colisión con las moléculas de vapor de aceite, atrapando estas moléculas y expulsándolas hacia afuera mediante la bomba rotatoria [5].

Las bombas difusoras deben funcionar continuamente mientras el microscopio está trabajando, por las pequeñas fugas de aire que puedan existir, y porque constantemente se producen gases que conviene eliminar ininterrumpidamente.

Por muy bueno que sea el sistema de bombas utilizado, es difícil obtener un vacío perfecto, ya que siempre existe gas residual. A temperatura ambiente y presión atmosférica existen alrededor 3×10^{19} moléculas por cm^3 . Es decir, se extraen millones de moléculas por cm^3 [5].

2. Medidores de vacío. Las condiciones de presión del microscopio se controlan utilizando diferentes tipos de manómetros entre ellos están los tubos de descarga de gases y los manómetros térmicos, como el *Pirani* y el *Penning* (Figuras 5 y 6). Estos últimos se basan en el hecho que la conducción térmica en gases a bajas presiones, es función de la concentración molecular.

El medidor *Pirani*, diseñado en 1906, da una medida de la presión a través de la variación de la conductividad térmica del gas. Este dispositivo consta de un filamento metálico suspendido en un tubo en el sistema de vacío y conectado a una fuente de voltaje o corriente constante [6]. El alambre puede ser de tungsteno u otro material cuya resistencia varíe mucho con la temperatura. Al aumentar el vacío, se reduce la pérdida de calor por conducción a través del gas y aumenta la temperatura y la resistencia del conductor, que se mide con un aparato adecuado. Estos y otros tipos de medidores se resumen de manera descriptiva, en función del vacío en que pueden trabajar, en el esquema de la Figura 7.

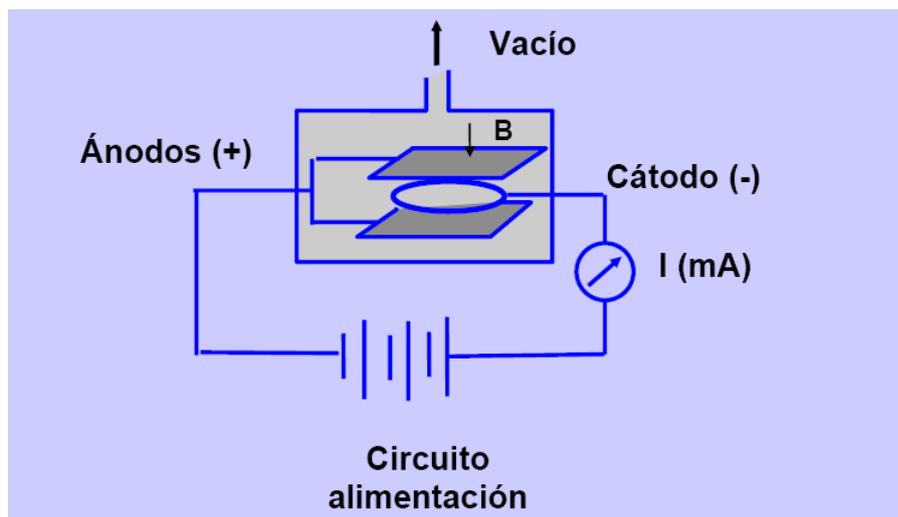


Figura 5. Medidor *Penning* utilizado para alto vacío [6].

Con el objeto de eliminar la necesidad de ventilar y reevacuar toda la columna después de cada cambio de muestra o película fotográfica, se incorporan al sistema una serie de válvulas que permiten que ciertas secciones de la columna sean aisladas de las restantes. Así, sólo estas áreas

vuelven a la presión atmosférica y pueden ser rápidamente reevacuadas, y luego conectadas al resto de la columna.

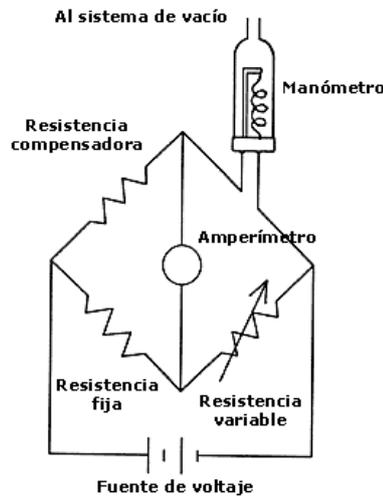


Figura 6. Medidor Pirani utilizado para bajo vacío [6].

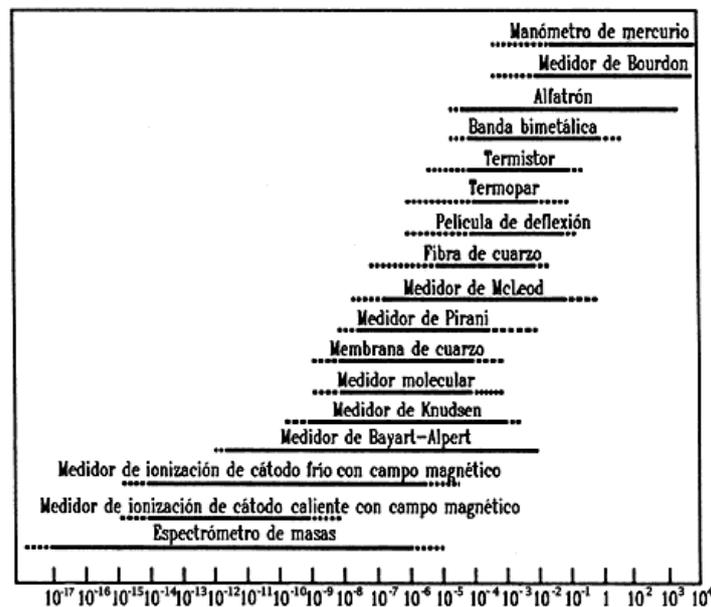


Figura 7. Medidores utilizados para sistemas de vacío. El eje x describe el vacío (en Torr) en que son útiles [6].

3. Sistema de refrigeración. Es un sistema que permite enfriar tanto las bombas difusoras (que generan considerable cantidad de calor), como las propias lentes, que también se calientan cuando pasa a través de ellas una corriente eléctrica. Esto se consigue haciendo circular a su alrededor agua tratada, filtrada y refrigerada. Las lentes de características más críticas disponen de un serpentín interior, por el cual circula una corriente de agua, que estabiliza su temperatura. De esta forma se evitan pequeñas pero importantes dilataciones de sus elementos.

4. Unidad óptico-electrónica. Esta unidad incluye un cañón electrónico, un sistema de barrido y un sistema de lentes electromagnéticas que producen un haz finamente colimado.

4.1. Cañón electrónico. La fuente emisora de electrones más utilizada es un filamento de tungsteno que se calienta al rojo-blanco por medio de una corriente eléctrica, en un vacío del orden de 10^{-6} Torr. Entre el ánodo acelerador y el filamento se coloca un electrodo adicional, llamado cilindro de *Wehnelt* o placa catódica, que permite que los electrones emitidos por el filamento se focalicen en un punto ligeramente por debajo del cilindro de *Wehnelt* [1,2].

Con un diseño adecuado y un potencial convenientemente elegido, se puede lograr un punto de cruce de diámetro menor que el diámetro de la zona emisora de electrones en el filamento. En efecto, mientras esta última es del orden de 90 μm , la zona o punto de cruce puede llegar aproximadamente a unos 40 μm . El voltaje de aceleración de los electrones puede variar entre 0,5 y 30 keV, dependiendo de las características del microscopio electrónico de barrido y la muestra a observar. La intensidad de la corriente del haz de electrones fluctúa entre 10^{-7} y 10^{-12} Ampere. Es posible obtener una fuente electrónica más brillante y de mayor duración utilizando un cátodo de hexaboruro de lantano (LaB_6), pero requiere un vacío mayor, de aproximadamente de 10^{-8} Torr.

Si se desea aumentar la emisión electrónica, se puede aumentar la temperatura de trabajo del emisor. Pero en la práctica este mecanismo tiene un límite, dado por la resistencia mecánica del filamento y la duración del mismo. Otra forma de aumentar la emisión es utilizar el llamado cátodo frío. Este dispositivo está compuesto fundamentalmente por un cátodo de tungsteno de punta muy aguda, y un ánodo situado muy cerca del cátodo conectado a un potencial positivo. El campo eléctrico resultante, de aproximadamente 10^7 volt/cm sobre la punta, es suficiente para arrancar electrones de la misma. En esta forma, se obtiene un brillo considerablemente mayor que el producido por una emisión termoiónica [2].

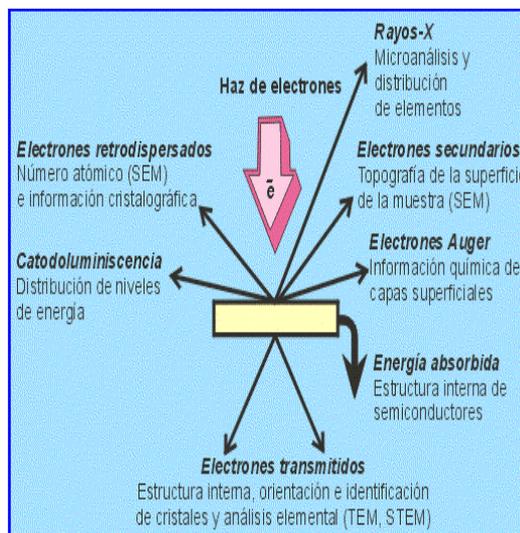


Figura 8. Señales que se generan con la interacción haz/muestra [7].

4.2 Sistemas de lentes electrónicas. El microscopio electrónico de barrido emplea dos, tres o cuatro lentes electromagnéticas, cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones de aproximadamente de 50 μm en su origen, a valores comprendidos entre 25 y 10 nm al incidir sobre la muestra. Así se obtiene un haz de electrones extremadamente fino y, de acuerdo con el voltaje de aceleración, penetra un poco en el espécimen, determinando un volumen de interacción haz/muestra de una forma aproximada, de donde se desprenden electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, además de otras radiaciones (ver figura 8).

La resolución de un microscopio electrónico de barrido está directamente relacionada con las dimensiones de la zona de muestra que es excitada por el haz primario. La intensidad de las señales emitidas está influida por las dimensiones de las zonas de donde ellas se generan, y por la absorción por la muestra misma, lo que a su vez está determinado por la composición de la muestra y la energía de los electrones del haz incidente.

Como la energía de los electrones secundarios es muy baja (10-50 eV), éstos son totalmente absorbidos al atravesar una distancia del orden de 10 nm y por lo tanto, sólo una pequeña parte del volumen contribuye a emitir electrones secundarios que pueden llegar al detector. Las dimensiones de esta sección son ligeramente mayores que el diámetro del haz incidente. Reduciendo el diámetro del haz que incide sobre la muestra, se reducen las dimensiones del volumen excitado, y se mejora la resolución. Pero esto tiene un límite. Normalmente el haz de un microscopio de barrido tiene unos 8 nm de diámetro, y la resolución obtenida es de aproximadamente 10 a 2 nm, dependiendo de la naturaleza y condiciones de la muestra tanto como el voltaje de la operación y tamaño de la abertura o abertura del diafragma.

La resolución de la imagen de electrones secundarios se reduce al disminuir la tensión de aceleración de los electrones incidentes. En la resolución influyen también otros factores como el tipo de muestra, el tipo de electrones con que se trabaja, el tiempo de exposición, la contaminación, las vibraciones eléctricas y mecánicas, etc.

4.3. Sistema de barrido. Este sistema consiste en un campo de deflexión simple o doble, que puede ser electrostático o electromagnético, y que produce el desplazamiento del haz electrónico sobre la superficie de la muestra. Este campo se localiza cerca de la última lente condensadora, mal llamada “objetiva”, en algunos casos [2].

El haz de electrones se mueve en líneas rectas superpuestas, barriendo la superficie del espécimen en un área rectangular. La misma señal que se aplica a las bobinas deflectoras, se utiliza para barrer en forma sincronizada el haz del tubo de rayos catódicos, produciéndose así una correspondencia punto a punto, entre la superficie de la muestra, que es barrida por el haz de

electrones y la pantalla donde se observa la imagen. Este sistema es similar al de la televisión, pero con velocidades de barrido más bajas. El tiempo de barrido oscila entre 0,5 y 500 segundos, indicando con estos valores el tiempo que demora el haz para barrer verticalmente la zona de la muestra que se está observando en la pantalla (ver figura 9).

Usualmente se trabaja con un tiempo de barrido de 10 segundos, durante la observación preliminar de la muestra. Las micrografías se toman con un tiempo de 50 segundos, con lo cual se tiene un mayor número de líneas de barrido, y por lo tanto, una mayor resolución.

5. Portamuestra. La cámara del portamuestra está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene el espécimen permiten varios movimientos:

- Desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X e Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra.
- Movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y movimiento de inclinación en el plano horizontal entre $(-5$ y $+45^\circ)$.

Esto permite inclinar el espécimen, tomando como eje cualquier punto que se está observando. También es posible inclinar el espécimen sin necesidad de variar el enfoque, lo que es indispensable si se desea tomar un par estereoscópico de micrografías.

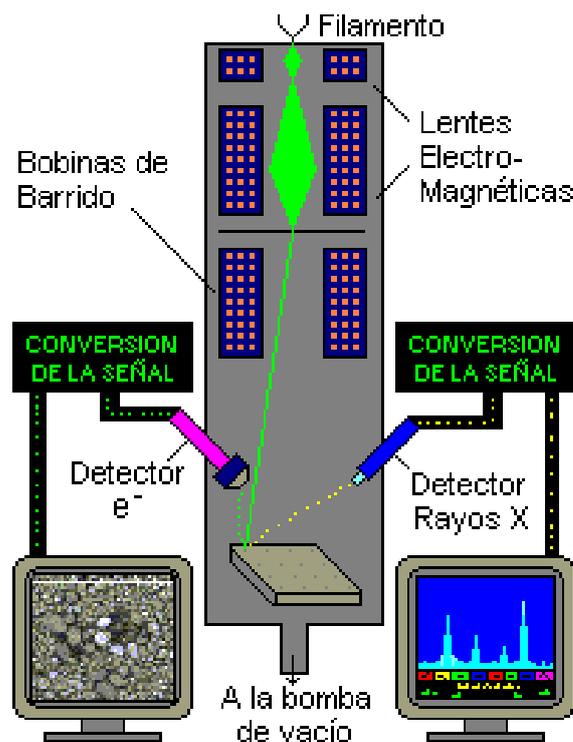


Figura 9. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

Existen diferentes tipos de portamuestras, según el tamaño del espécimen a observar. Es preferible usar un portamuestra más pequeño con una distancia de trabajo menor, y obtener así mayor resolución. Dispositivos anexos permiten calentar la muestra por medios eléctricos, o bien enfriarla por medio del sistema de “dedo frío”. Es posible también tensarla o comprimirla mecánicamente.

6. Sistema de detección. La emisión secundaria surge cuando el haz primario tiene energía de varios de cientos de electrón voltios. Si bien en un principio la corriente secundaria es proporcional a esa energía, llega un momento que nuevos incrementos energéticos del haz primario saturan la superficie emisora, estabilizándose la salida de electrones, e incluso disminuyendo si la energía aumenta excesivamente.

Cada muestra presenta un coeficiente de emisión secundaria (δ) que es característico, y que se define como la relación entre los electrones emitidos por la superficie respecto a los primarios que la impactan (ver figura 8) [2].

Los electrones secundarios son de menor energía que los primarios, y por esta razón, aún cuando se produzcan una penetración profunda por el haz, sólo pueden abandonar la muestra los que se generan muy superficialmente ($< 50 \text{ \AA}$).

Los electrones secundarios que se desprenden de cada punto, se detectan mediante un cristal de centello, cuya superficie se mantiene a un potencial positivo de 10 a 12 kV. Este cristal está unido al extremo de un bastón de Lucita, que tiene el otro extremo descansando contra la ventana del tubo fotomultiplicador. Así, los electrones secundarios colectados alcanzaran un centellador, donde se origina una señal luminosa que, amplificada por un fotomultiplicador, se convierte en una cascada de fotones. Estos fotones inciden en el fotocátodo, que es parte del fotomultiplicador, y se genera finalmente una señal eléctrica amplificada, capaz de modular el haz de un tubo de rayos catódicos, obteniéndose de esta forma un punto correspondiente de la imagen [2].

El alto voltaje que se aplica a la rejilla o grilla del detector hace que los electrones secundarios, de baja energía, recorran una trayectoria curva al dejar la superficie de la muestra. Esto permite obtener señales aún de regiones muy inclinadas con respecto al detector, además de acelerarlas en dirección a él. Esto no sucede en el caso de electrones retrodispersados, que viajan en línea recta produciendo imágenes de contraste muy marcado con efectos de luz y sombra bien definidos. Tanto electrones secundarios como retrodispersados pueden ser captados por un mismo detector.

La variación de intensidad de las señales generadas por la muestra se convierte en señales eléctricas, lo que permite obtener imágenes en un microscopio de barrido, pasando de una señal o

pulso eléctrico análogo a digital, tal como se percibe en el MEB.

3.5. Sistema de proyección o visualización de las imágenes. Las imágenes se proyectan en dos tubos de rayos catódicos de alta resolución, que funcionan en sincronización con el barrido electrónico de la muestra. Uno de ellos, para observación visual, tiene una pantalla de gran resistencia. Fijando el tiempo de barrido en 10 segundos, se obtiene una imagen de 500 líneas. La pantalla del segundo tubo es azul, para registro de micrografía y de baja resistencia. Adosada a esta segunda pantalla va la cámara fotográfica. Aquí se utiliza un barrido más lento, de 1.000 o más líneas. Cuando mayor sea el número de líneas en la pantalla fotográfica, mayor será la resolución de la imagen final.

Las dos pantallas pueden tener el mismo tamaño, siendo éste el tamaño máximo de la imagen, la cual puede reducirse hasta un mínimo de 10x10 mm, en cualquier parte de la pantalla fluorescente.

Al modular la intensidad del tubo de rayos catódicos con la señal eléctrica dada por los detectores, se obtiene en la pantalla una especie de imagen de la muestra. Es decir, en la pantalla se describe la variación de un tipo dado de emisión producida por la superficie de la muestra barrida por efecto del haz primario.

El aumento lineal de la imagen (A) obtenida con un sistema está dado por la relación entre el ancho de la pantalla de observación y la amplitud de la zona barrida por el haz primario:

$$A = \frac{\text{largo pantalla}}{\text{largo de la región barrida}} \quad (2)$$

Para altos aumentos, la región barrida del espécimen es muy pequeña comparada con la región rastreada en la pantalla fluorescente. El MEB permite un rango de aumentos que va desde 15 a 300.000 veces, dependiendo del MEB, la naturaleza y la forma del material examinado.

3.6. Tipo de imágenes obtenidas por electrones secundarios. Se ha demostrado que un cambio de inclinación de la superficie de una muestra con respecto al haz electrónico incidente, aún de pocos grados, produce una variación apreciable en el número de electrones secundarios emitidos. Así, un borde agudo o una protuberancia sobre la superficie generan un gran número de electrones secundarios. Lo mismo sucede si se trata de un escalón profundo sobre la superficie de la muestra. Las hendiduras o depresiones producen menos electrones detectables. Estos hechos deben considerarse al analizar las imágenes obtenidas.

Los efectos de variación de la emisión secundaria en función de las características topográficas de una superficie, permiten que se pueda interpretar la imagen de electrones

secundarios como una imagen óptica de dicha superficie. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.

Entre los factores que influyen en el contraste de una imagen podemos mencionar:

a. El ángulo de incidencia del haz electrónico sobre la superficie. Este es un factor determinante en la emisión de electrones secundarios: cuanto más rasante sea el haz, más electrones serán emitidos, ya que solamente los electrones originados en regiones muy próximas a la superficie pueden ser captados por el detector.

b. La composición química del material en estudio. En las imágenes de electrones secundarios también se observan variaciones de contraste, debido a diferencias en la estructura atómica, ya que parte de los electrones que llegan al detector son en realidad electrones secundarios producidos por electrones previamente retrodispersados.

Las imágenes obtenidas con electrones secundarios son de gran utilidad para estudios topográficos y sus trayectorias son curvas, de modo que la imagen aparece con sombras suaves y difusas.

3.7. Microanálisis y distribución de elementos por rayos X. Cuando el haz de electrones del MEB bombardea la muestra, se producen rayos X que son característicos de los elementos específicos alcanzados por este haz (ver Figura 8), lo que se denomina en la literatura como Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (*EDX*). Se pueden adaptar, tanto en el MET como en el MEB, detectores que capten esos rayos X, y mediante analizadores apropiados determinan la identidad de cada elemento.

De manera que, con accesorios y detectores adecuados, los MET y los MEB se pueden convertir en herramientas de análisis que permitan descubrir la presencia de elementos químicos, siempre que su número atómico sea superior a 4 [2].

El detector de rayos X por dispersión de energía (*EDX*), recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal. El espectro de radiación de rayos X emitido para cualquier material puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo, mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y, cuya intensidad, para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier longitud de onda con la producida en una muestra patrón de composición conocida [2].

4. Ejemplos de imágenes y análisis obtenidos por MEB en materiales polímeros.

4.1. Mezclas de polietileno y polímero de cristal líquido (LCP). Se prepararon mezclas de polietileno y polímero de cristal líquido, PE/LCP, en una miniextrusora (ATLAS. LME.) agregando PE funcionalizado con dietilmaleato como agente compatibilizante (PE/LCP/PE-f-DEM 74/18/8 y 88/4/8). Paralelamente, se realizaron otras mezclas en las mismas condiciones pero sin la adición del agente compatibilizante (80/20 y 95/5 de PE/LCP). Las mezclas fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido, en un MEB Phillips XL-30. En las mezclas PE/LCP/PE-f-DEM 74/18/8 y PE/LCP 80/20, el LCP se presentó en forma de fibras dispersas en la matriz del PELBD (Figura 10). Sin embargo, en la mezcla donde estaba presente el PE-f-DEM algunas fibras aparecen quebradas en la superficie de fractura (Figura 10a) indicando que se favoreció algún tipo de interacción de las fibras con la matriz que la mantiene adherida a la misma [8].

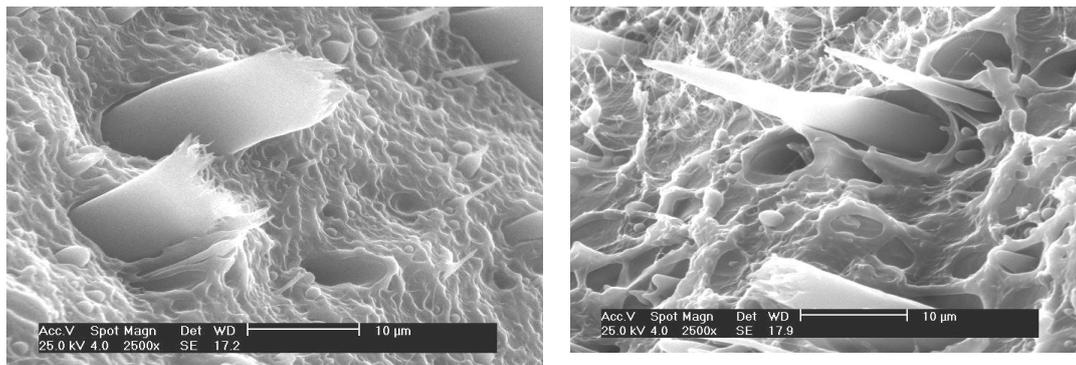


Figura 10. Micrografías de la: (a) Mezcla PE/LCP/PE-f-DEM 74/18/8 y (b) Mezcla PE/LCP 80/20.

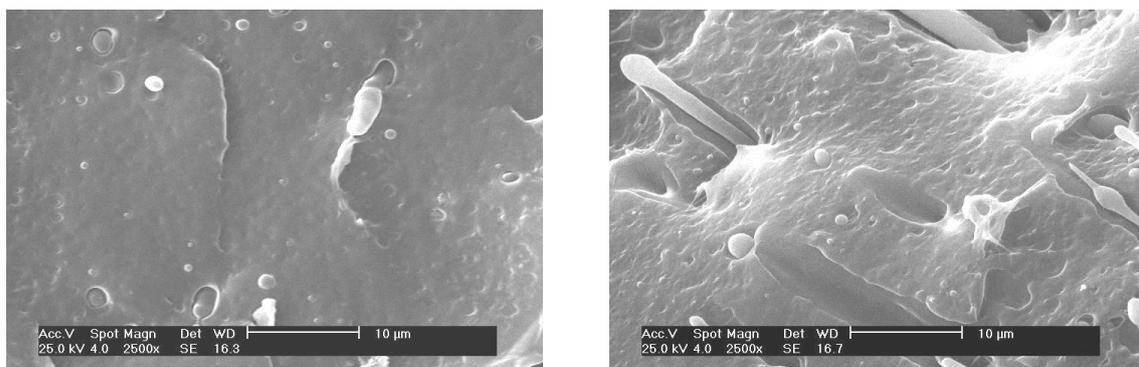


Figura 11. Micrografías de la: a) Mezcla PE/LCP/PE-f-DEM 88/4/8 y b) Mezcla PE/LCP 95/5.

En la mezcla PE/LCP/PE-f-DEM 88/4/8 se observó prácticamente una sola fase homogénea en el producto (Figura 11), a diferencia de la mezcla PE/LCP 95/5 sin PE funcionalizado. Los resultados obtenidos por MEB representan un indicativo de la mejora en la dispersión y de un posible incremento en la adhesión interfacial entre las fases la del polietileno y los cristales líquidos poliméricos.

4.2. Absorción de iones de cobre y de magnesio por parte de hidrogeles poliméricos.

Con el fin de analizar comparativamente la capacidad de absorción de iones metálicos por parte de los hidrogeles copolímeros de acrilamida-co- ácido acrílico (AAM/AAC), sintetizados a diferentes proporciones AAM/AAC (60/40 y 90/10) se colocó, en cada caso, una pastilla de xerogel en una solución de sulfato de cobre (o de magnesio) durante 12 horas, con agitación constante. Transcurrido el tiempo de agitación, se extrajo la pastilla de hidrogel y se dejó secar hasta que alcanzara su estado de xerogel. Al estar seca fue fracturada, luego fue adherida a un portamuestra de aluminio mediante una cinta conductora. Finalmente, la muestra fue cubierta al vacío con una fina capa de carbón en un evaporador de alto vacío HUS-5GB (*Hitachi*). La muestra preparada fue analizada en un equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDX) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la serie XL 30 (*Phillips*).

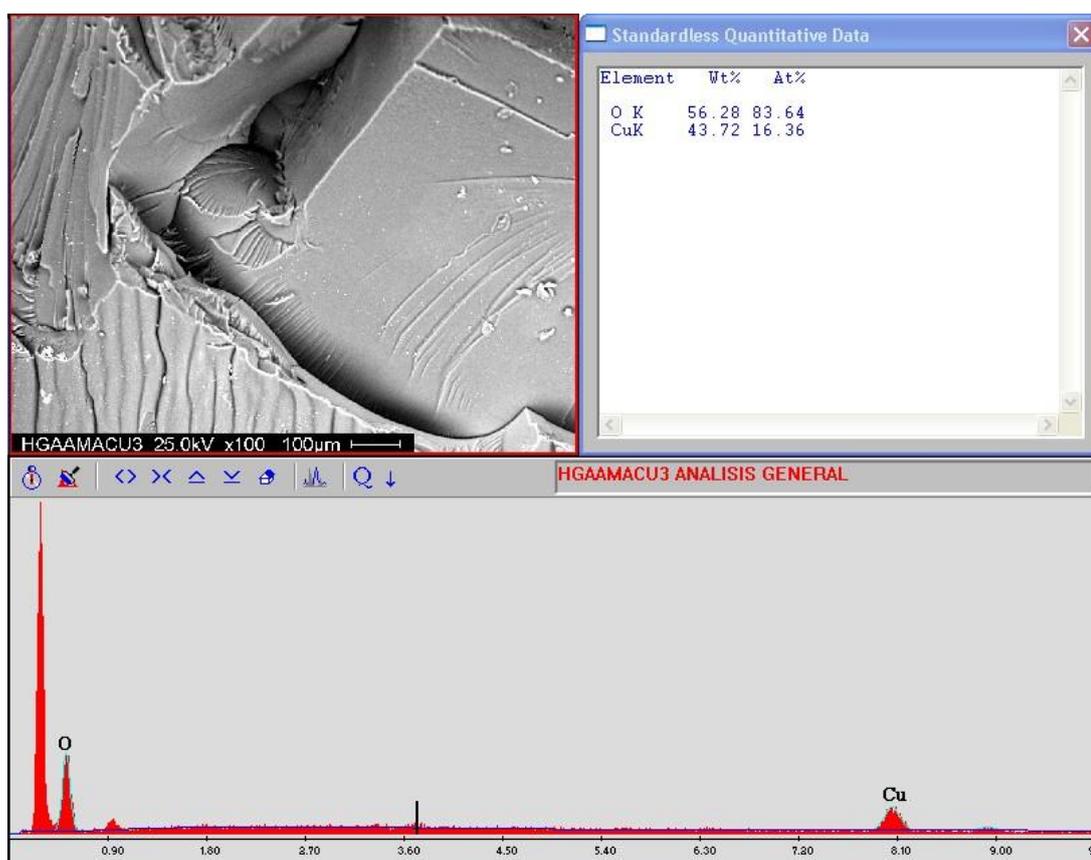


Figura 12. Micrografía MEB y análisis EDX del hidrogel que estuvo sumergido en la solución de sulfato de cobre.

Los resultados obtenidos en el analizador EDX acoplado al MEB para los hidrogeles de AAm/AAC arrojaron en todos los casos la presencia efectiva del cobre y del magnesio en el hidrogel, tal como se puede apreciar en las Figuras 12 y 13, para los espectros EDX de los hidrogeles.

Los porcentajes en peso oscilaron entre un 15 y un 40%, encontrándose los valores más altos de acumulación del metal en aquellos hidrogeles sintetizados con una mayor cantidad de ácido. Esta diferencia en la capacidad de absorción se le puede atribuir al incremento efectivo que generó el ácido alimentado, en la cantidad de grupos ionizables (COOH) en las cadenas que componen el copolímero, lo que favoreció las interacciones con los iones metálicos.

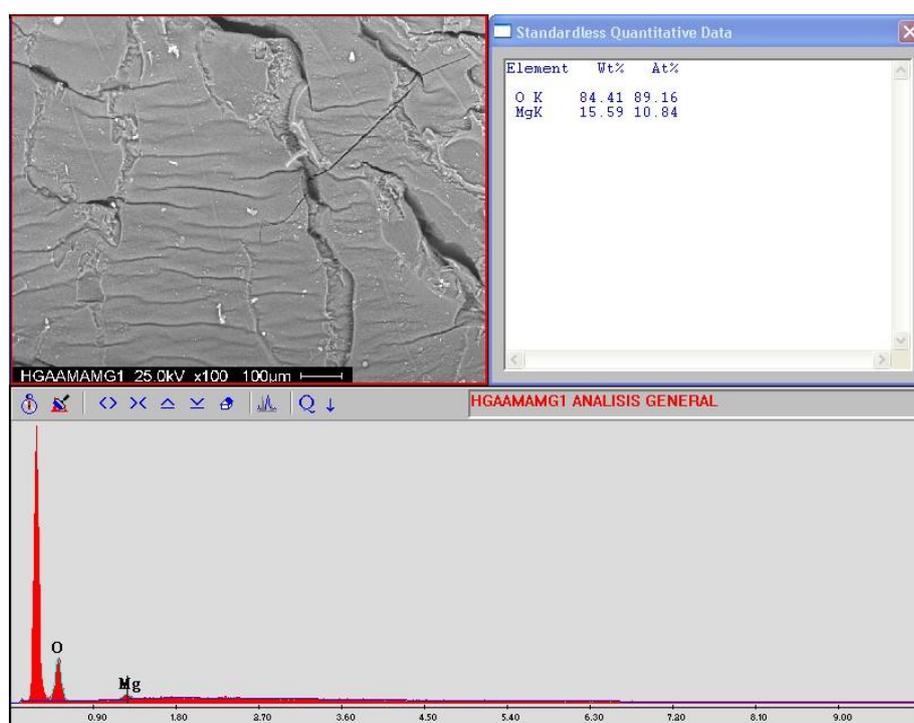


Figura 13. Micrografía MEB y análisis EDX del hidrogel que estuvo sumergido en la soluciones de sulfato de magnesio.

El conocimiento y control de este tipo de interacciones son muy importantes en aplicaciones como el tratamiento de aguas residuales y la liberación de fertilizantes en suelos áridos entre otros [9].

Agradecimientos. Al FONACIT, al CI-UDO (N° CI-5-1902-116/03) y a la OPSU-Proyecto POA 15.1/2008 por los recursos otorgados que permiten el financiamiento de los materiales, equipos, servicios y traslados necesarios para hacer estos trabajos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Williams DB, Barry Carter C “*Transmisión Electrón Microscopy*”, 1996
2. Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Fiori C, Lifshin E “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum, New York, 1981
3. <http://biologiaceleularb.com.ar/joomlaespanol/images/diagramas/u3tamrelat.jpg>
4. Weissler GL, Carlson RW “*Methods of Experimental Physics: Vacuum Physics and Technology*”, Academic Press, vol. 14, 1979
5. O'Hanlon JF “*A User's Guide to Vacuum Technology*”, John Wiley & Sons, 1980
6. Roberts y Vanderslice, *Ultrahigh Vacuum and its Applications*, Series in Solid State Physical Electronics, 1963
7. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
8. López J “*Estudio del Polietileno Lineal de Baja Densidad modificado químicamente en Mezclas con un Polímero de Cristal Líquido*”, Tesis de Pregrado. Departamento de Química, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente (2000)
9. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I “*Síntesis y caracterización de hidrogeles copoliméricos obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico y ácido acrílico*”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **9**, 3 (2008)