

# Estudos de superfícies em escala nanométrica com o Microscópio de Força Atômica

Gerson Anderson de Carvalho Lopes<sup>2</sup>, Henrique Duarte da Fonseca Filho<sup>2</sup> e Robert Ronald Maguina Zamora<sup>3</sup>

1 Graduado em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Amapá e em Licenciatura em Física pela Universidade Federal do Amapá

2 Graduado em Física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2001), mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2004) e doutorado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2008). Atualmente é professor Adjunto II da Universidade Federal do Amapá

3 Professor Adjunto II da UNIFAP desde 2006. Bacharelado em Física pela Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo (1996), Perú, mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2001) e doutorado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2005).

**RESUMO:** O Microscópio de Força Atômica (AFM, *atomic force microscopy*) é uma poderosa ferramenta de investigação de superfícies em escala nanométrica. Com este equipamento é possível visualizar átomos individuais, nas imagens de maior resolução. Por meio das imagens geradas com o AFM pode-se extrair dados sobre as propriedades das superfícies analisadas, sendo este o motivo deste equipamento ter se tornado uma das mais importantes ferramentas da ciência dos materiais nas últimas décadas. Neste artigo são mostrados alguns avanços no estudo de superfícies dos materiais com o AFM, enfatizando um de seus modos de operação.

Palavras-chave: microscópio de força atômica; superfícies de materiais; nanotecnologia.

## 1 Introdução

Desde que na década de 1980, com o trabalho pioneiro de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (1982) da IBM de Zurich, a Microscopia de Ponta de Prova (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) tornou-se uma das mais importantes ferramentas de estudo de superfícies em escala nanométrica, isto é, com dimensões de um bilionésimo de metro.

Um importante integrante da família SPM é o Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), mostrado na figura 1, que é um equipamento utilizado para se fazer imagens de superfícies em escala nanométrica, com a possibilidade da visualização em três

dimensões. Em imagens de alta resolução pode-se “enxergar” átomos individuais, visto que as dimensões atômicas comuns são da ordem de  $10^{-9}$  m. A imagem gerada pelo AFM não é uma fotografia da superfície da amostra, pois este aparelho não utiliza luz para gerá-la, porém trata-se de um mapa topográfico da superfície em questão (GOTSMAN et al., 1999).



Figura 1: Microscópio de força atômica modelo Nanosurf easyscan 2 ([www.nanosurf.com](http://www.nanosurf.com), acesso em 09/03/2012).

Além de gerar imagens da superfície dos materiais, o AFM também pode ser usado para investigar propriedades destes substratos e ainda para construir padrões desejados para determinadas aplicações nas superfícies destas amostras. Determinadas aplicações exigem a fabricação de defeitos controlados na superfície de alguns materiais, e para tanto se necessita conhecer fisicamente como ocorre a criação destes defeitos e, em particular, o gasto de energia neste processo (FONSECA FILHO, 2008).

Neste artigo, pretende-se mostrar alguns avanços no estudo de superfícies em escala nanométrica utilizando o microscópio de força atômica, enfatizando recentes resultados experimentais obtidos em um dos modos de operação do AFM.

## 2 O Microscópio de Força Atômica

O Microscópio de Força Atômica é composto de uma ponta montada sobre uma haste, chamada de *cantilever*, que percorre certo número de linhas predefinido pelo usuário do microscópio ao longo da superfície da amostra, que se encontra acoplada sobre um suporte em forma de disco, que por sua vez, é fixado magneticamente a um cilindro de material piezolétrico (GOTMSMAN et al., 1999) conforme mostrado na figura 2.

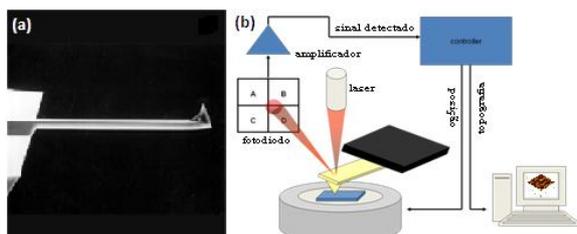


Figura 2: (a) Fotografia de um *cantilever* com uma ponta de Si montada na extremidade. (b) Esquema de um AFM.

Ao longo da varredura, devido à rugosidade da amostra, a ponta passa por regiões de diferentes altitudes, de modo que o *cantilever* sofre deflexões, que são detectadas pela variação do ângulo de reflexão de um laser proveniente de um laser que incide sobre a face superior da haste e incide sobre um fotodetector. O sinal é transferido a um módulo eletrônico que monta uma imagem do relevo da amostra, enviando o sinal ao computador, e transmite um sinal (*feedback*) à cerâmica piezolétrica do modo a reajustar a distância ponta-amostra. Este ajuste é garantido pela propriedade da cerâmica piezolétrica de deformar-se quando submetida à diferenças de potencial.

Apesar de a maioria dos AFM comumente utilizarem uma cerâmica piezolétrica, alguns modelos, como o NanoSurf EasyScan 2 instalado no laboratório de Ciência dos Materiais do Departamento de Física da UNIFAP, utilizam para o ajuste de altura uma bobina eletromagnética. Este mecanismo apresenta uma vantagem, em relação à cerâmica piezolétrica, de minimizar os efeitos de histerese da cerâmica.

Esta técnica de microscopia é fundamentada no princípio de que entre a ponta do AFM e a superfície da amostra atuam forças intermoleculares (capilaridade, forças de Van der Waals, etc.) que variam segundo a distância ponta-amostra (SUMOMOGI; ENDO; KUWAHARA, 1995). Ao longo da varredura realizada pelo AFM, variações na magnitude desta força são detectadas, indicando que a distância ponta-amostra também sofreu variações. Constrói-se desta forma uma função da forma  $z(x, y)$ , em que  $z$  representa a altura da a-

mostra num ponto sobre a superfície de coordenadas  $(x,y)$ .

Para gerar as imagens, o software do AFM associa uma escala de cores a cada valor de  $z$ , convertendo os dados brutos em uma matriz de pontos conhecidos como *pixels*, de modo que, em geral, as regiões mais altas são representadas com tonalidades mais claras e as regiões mais baixas são representadas com tonalidades mais escuras. As imagens podem ser geradas em duas ou em três dimensões. A figura 3 mostra uma simulação de imageamento com o AFM de uma superfície fictícia que apresenta um degrau, gerada pelo software de operação do AFM.

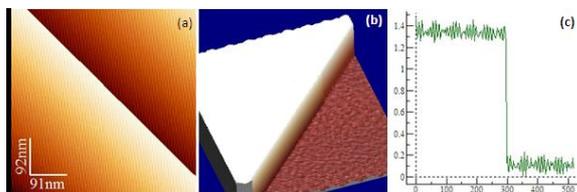


Figura 3: (a) Imagem de uma superfície fictícia gerada pelo software Nanosurf EasyScan 2. (b) Imagem processada mostrando um degrau na superfície. (c) Perfil na direção da diagonal da imagem em (a) com escala em nm.

O AFM pode operar em diferentes maneiras para medir a topografia da superfície. Geralmente classificam-se os modos de operação em: a) Modo de Contato; b) Modo de Não-Contato e c) Modo de Semi-Contato ou *Tapping*. A seguir são descritas as particularidades de cada modo de operação.

No modo de operação contato, a ponta encontra-se tocando a superfície durante toda a varredura, isto é, as forças entre ponta e amostra são predominantemente repulsivas. Para este modo existem ainda duas diferentes opções de trabalho: o modo de força constante e o modo de altura constante. No primeiro

tipo, o sistema de feedback atua no sentido de restaurar o valor estabelecido da força sempre que a topografia da superfície gerar uma variação deste valor. Ao passar por uma região de altura diferente, o *cantilever* sofre uma deflexão, que é imediatamente percebida pelo fotodetector e, portanto, este encaminha um sinal elétrico que é aplicado à cerâmica piezelétrica, que se deforma nanometricamente para reestabelecer a distância necessária para que a força se mantenha constante (Hyon et al., 2000).

Já no tipo de varredura com altura constante, durante toda a varredura o *cantilever* é mantido em uma altura fixa, e a variável de trabalho é agora a força entre a ponta e a superfície. Esta grandeza varia à medida que a sonda passa por regiões de alturas diferentes sobre a amostra. Esta técnica é mais bem aplicada a superfícies relativamente planas, pois se as variações de altura forem significativas, pode acarretar na fratura do *cantilever* devido às grandes deflexões a que ele fica submetido.

No modo de operação não-contato, a ponta não toca em nenhum momento da varredura a superfície, ou seja, as forças entre ponta e amostra são predominantemente atrativas. A variável de trabalho é a amplitude de oscilação do *cantilever*. Este é posto em vibração com frequência próxima à de ressonância e, no ponto mais baixo, a força é medida. As forças de interação entre a ponta e a amostra, tipicamente de Van der Waals, fazem variar a frequência de vibração da haste, que serve como sinal de *feedback* para o ajuste da distância ponta-amostra. As variações são armazenadas como dado para a geração da imagem. Este modo de operação é útil, por exemplo, no estudo da adesão de uma ponta metálica

sobre uma superfície de um material polimérico (SCHIRMEISEN; WEINER; FUCHS, 2003).

No modo de operação semi-contato ou *tapping* o conjunto ponta-*cantilever* é submetido à ação de uma força oscilatória externa, de modo que ele é posto a vibrar com uma frequência  $\omega$  próxima à frequência de ressonância. A separação de equilíbrio entre a ponta e a amostra é menor do que a amplitude de oscilação. Em consequência, a ponta toca a superfície uma vez a cada ciclo.

Altas amplitudes, de cerca de 100nm, fornecem ao *cantilever* energia suficiente para superar as forças de adesão (TAMAYO; GARCIA, 1996). Os danos à amostra, em comparação com o modo de contato, são menores, visto que as forças laterais e de cisalhamento são reduzidas.

### 3 Medidas utilizando modo Tapping

O modo de *Tapping* do AFM é particularmente importante nas áreas de nanolitografia (do grego: escrever na pedra. São técnicas para criação de padrões na superfície de nanomateriais) e nanotribologia (estudo das propriedades físicas das superfícies). Fatores relevantes do modo *tapping* como forças, deformação e tempo de contato podem ser determinados como funções da frequência de *tapping*, amplitude de amortecimento e propriedades elásticas e viscoelásticas da amostra (TAMAYO; GARCIA, 1996; COLTON, 2004). Tempos de contato por oscilação típicos são de cerca de  $10^{-7}$ s para amostras duras e de cerca de  $6 \times 10^{-7}$  s para amostras macias, isto é, entre uma e duas ordens de magnitude menores do que suas equivalentes

no modo de contato do microscópio de força atômica.

Este modo tem encontrado um vasto campo de aplicações, em particular no imageamento de superfícies metálicas (LANDZMANN, 1990), semicondutoras (FONSECA FILHO, 2008) e biomoléculas (ADAMICK; BERQUAND; MEZZENGA, 2011). O modo de *tapping* possibilita a aquisição simultânea de informações sobre a topografia e sobre a fase, esta última como função de fatores como a adesão e a elasticidade da superfície. A imagem de fase é gerada pela defasagem da oscilação do *cantilever* em relação ao sinal de excitação enviado ao controlador da cerâmica piezolétrica que induz a haste a vibrar em sua frequência de ressonância. Por acentuar as bordas, este tipo de imagem é ocasionalmente útil para resolver alguns detalhes não vistos na imagem de altura (KIM; SHTEIN; FORREST, 2002).

Como um exemplo de imagens obtidas com o AFM neste modo de operação, a figura 4 apresenta a imagem de um padrão hexagonal de partículas de ouro sobre uma superfície de policarbonato, obtida por Hölcher e Anczykowski (2005) enquanto realizavam medidas de forças de interação conservativas e dissipativas entre ponta-amostra em condições ambientes.

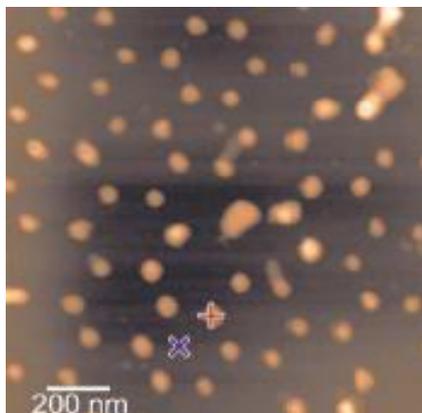


Figura 4: Padrão projetado de partículas de ouro sobre policarbonato. As marcas indicam os locais onde os pesquisadores efetuaram as medidas.

A figura 5 é uma imagem feita com AFM de uma molécula de hyaluronan, um polímero linear de alto peso molecular, obtida por Cowman et al. (1998), sobre uma superfície de mica. Este polímero é responsável, entre outras coisas, pelo transporte de água e hidratação de alguns tecidos vivos.



Figura 5: Imagem de AFM de uma molécula de hyaluronan sobre uma superfície de mica evidenciando a característica linear deste polímero.

#### 4 Dissipação de energia

Cleveland et al (1998) em busca de um modelo para descrever o modo *tapping* do AFM, tiveram algumas surpresas.

De fato, o modelo que descreve o funcionamento do modo de *tapping* considera o *cantilever* como um oscilador forçado não linear, governado pela seguinte equação:

$$m \frac{d^2z}{dt^2} = -k_c z - \frac{m\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + F_0 \cos(\omega t) + F(z_c, z) \quad (1)$$

Em que  $k_c$ ,  $\omega_0$  e  $Q$  são, respectivamente, a constante elástica, a frequência de ressonância e o fator de qualidade do *cantilever*, o termo senoidal é o sinal de excitação aplicado ao *cantilever* e  $F(z_c, z)$  é a interação ponta-superfície quando o *cantilever* está em sua posição de equilíbrio ( $z_c$ ).

No caso do modelo construído por Cleveland e colaboradores (1998) reproduziu com êxito várias características das curvas experimentais de amplitude e fase em função da distância, apesar de que a única perda de energia no modelo correspondesse ao amortecimento do ar no corpo do *cantilever*. Também de acordo com os resultados experimentais, a solução de estado estacionário para o *cantilever* oscilando mostrou-se quase senoidal apesar de que uma dependência com a força altamente não linear foi introduzida para modelar a interação ponta-amostra.

Estes cientistas então empreenderam uma pesquisa para estudar qual o papel que a dissipação de energia exerce no modo de *tapping* do AFM, derivaram a expressão para a potência dissipada mostrada a seguir, em que  $\overline{P}_d$  é a potência dissipada entre a ponta e a superfície,  $k$  é a constante elástica do *cantilever*,  $A$  é a amplitude de oscilação do *cantilever*,  $\omega$  é a frequência de oscilação do *cantilever*,  $\omega_0$  é a frequência de res-

sonância do cantilever,  $Q_{cant}$  é o fator de qualidade do cantilever e  $\varphi$  é a fase:

$$\overline{P}_d = \frac{1}{2} \frac{kA^2 \omega}{Q_{cant}} \left[ \frac{Q_{cant} A_d \sin \varphi}{A} - \frac{\omega}{\omega_0} \right] \quad (2)$$

Comumente, a frequência de vibração pode ser escolhida como sendo  $\omega_0$ . E como a amplitude livre do cantilever pode ser definida como  $A_0 = Q_{cant} A_d$ , então, a expressão fica:

$$\overline{P}_d = \frac{1}{2} \frac{kA^2 \omega_0}{Q_{cant}} \left[ \frac{A_0 \sin \varphi}{A} - 1 \right] \quad (3)$$

Uma das consequências mais importantes da equação acima é a de que, se a ponta não perde nenhuma energia, então a amplitude e a fase não são independentes, como pode ser facilmente verificado fazendo  $\overline{P}_d = 0$ .

A equação 3 mostra como interpretar imagens de fase com amplitude constante. O  $\sin \varphi$  é diretamente proporcional à potência sendo perdida adicionada de uma constante. Logo, qualquer mudança na imagem de fase é diretamente devido a mudanças na energia dissipada na junção ponta-amostra.

É importante notar que nenhuma consideração é feita a respeito da natureza da interação ponta-amostra, e também que o método proposto por Cleveland et al. (1998) apenas fornece a energia total perdida nesta interação e não onde nem como ela foi perdida.

Em um experimento recente, Santos e Thomson (2011) desenvolveram um método para estabilizar a ponta e então calcular, de maneira, confiável, a área efetiva de interação e a dissipação de eV/átomo *in situ*.

Analisando a equação 3 acima, nenhuma dependência de quanto o raio da ponta R ou de quanto da área efetiva de interação <Área> pode ser deduzida. Porém Santos e Thomson (2011) buscaram esclarecer a importância destes parâmetros ao interpretar a dissipação de energia.

Inicialmente foram posicionados dois filamentos de moléculas de DNA sobre uma superfície de mica e, então, cortados utilizando uma técnica de nanocisão que consiste em temporariamente atuar com a ponta no regime repulsivo. Isto mostra que realizar imagens em regime repulsivo pode resultar em danos moleculares. Também foi observado em experimentos similares que, deste modo, moléculas podem ser completamente removidas da superfície.

Para modelar a interação foram incluídas Forças de van der Waals (vdW) de longo alcance e forças de contato do modelo Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) (ISRAELACHVILLI, 1992). Usando as áreas efetivas de interação para as forças vdW e DMT que são dadas, respectivamente, por

$$Area_{vdW}(d) = \pi(1.5R^{1/3}d^{3/5} + 0.25R)^2 \quad (4)$$

$$Area_{DMT}(d) = \pi\delta R \quad (5)$$

pode-se obter <Area> no modo dinâmico:

$$\langle Area_{vdW} \rangle = \frac{1}{\langle F_{vdW} \rangle} \sum_{i=1}^{i=n} Area_{vdW,i} \times |F_{vdW,i}| \quad (6)$$

em que

$$\langle F_{vdW} \rangle = \sum_{i=1}^{i=n} |F_{vdW,i}| \quad (7)$$

E similarmente para a força de DMT.  
Finalmente

$$\langle Area \rangle = \frac{\langle Area_{vdW} \rangle \times |F_{vdW}| + \langle Area_{DMT} \rangle \times |F_{DMT}|}{|F_{vdW}| + |F_{DMT}|} \quad (8)$$

Quantificações da área de interação entre a ponta e a amostra permitirão um melhor mapeamento químico e mecânico, além de elucidar o mecanismo de deformação elástica e plástica e manipulação em nanoescala.

Gómez e García (2010) observaram que a variação da energia dissipada em uma superfície por uma sonda oscilando em função de sua amplitude possui um formato que destaca o processo de dissipação.

Os referidos pesquisadores desenvolveram uma estrutura teórica capaz de explicar o uso do AFM com amplitude modulada para medir e identificar os processos de dissipação de energia em escala nanométrica. Foram estudados três diferentes mecanismos de dissipação de energia: histerese de energia da superfície, interações interfaciais de não contato dissipativas e o processo de viscoelasticidade.

A histerese de energia da superfície pode ser entendida como a diferença de caminho, em um diagrama força versus distância, entre a aproximação da ponta da superfície e o seu afastamento. Ao aproximar-se da amostra, a ponta utiliza a energia de vibração para indentar a superfície até o ponto de deformação máxima (ponto de retorno). No afastamento, porém, o movimento é ligeiramente modificado devido às forças atrativas de adesão.

Parte da energia, portanto, é transferida da ponta para a superfície e este valor pode ser calculado como a área entre as duas curvas (aproximação e afastamento) em um gráfico força versus distância.

Observou-se que a energia dissipada aumenta com o raio porque a histerese de adesão também aumenta com o raio. Verificou-se ainda que um aumento na amplitude livre de 20 a 60 nm provoca um pequeno aumento de cerca de 9 a 10 eV na energia dissipada.

Pode-se notar também que com a normalização em relação ao valor máximo da energia dissipada houve a superposição das curvas, indicando a independência quanto a parâmetros experimentais. Obtendo-se a derivada da energia em relação à amplitude, a independência quanto aos parâmetros experimentais é evidenciada.

Foi encontrado como resultado para a dissipação provocada pelas interações interfaciais de não contato, que esta mostra um máximo com respeito à razão de amplitude ( $A/A_0$ ) e que a energia dissipada decresce com a diminuição do raio.

Um dos resultados mais notáveis é que, normalizando a energia pelo seu máximo, as curvas de dissipação dinâmicas se tornam independentes de parâmetros experimentais como raio da ponta, constante elástica e fator de qualidade, assim como no caso anterior.

Para analisar a influência da viscoelasticidade na energia dissipada utiliza-se um modelo que combina a resposta viscoelástica de Voigt, com a deformação da superfície dada pelo modelo de Hertz (JOHNSON, 1985). Este modelo fornece a força descrita pela equação 9. Novamente, normalizando a energia

encontra-se que a curva não depende do valor utilizado de viscosidade.

$$F_v = \eta \sqrt{R\delta} \frac{d\delta}{dt} \quad (9)$$

Gómez e García (2010) também simularam uma interação mais geral entre ponta e superfície, que inclui os três processos dissipativos descritos acima. Neste modelo de interação, a curva de dissipação dinâmica reflete as contribuições dos três processos e, dependendo dos valores dos parâmetros, um processo poderá se sobressair aos demais e, conseqüentemente, a curva terá as características do processo dominante.

As simulações mostram que as curvas de dissipação dinâmicas resultantes podem ser consideradas como combinações de processos dissipativos individuais. Desta forma, é possível identificar e separar cada respectiva contribuição.

## 5 Conclusão

Realizou-se um resumo de estudos que têm sido conduzidos com o microscópio de força atômica. Verificou-se que este possibilita estudar detalhadamente a superfície dos mais diversos materiais, sejam metálicos, semicondutores ou moléculas orgânicas. Com esta técnica é possível estudar os materiais em ambientes com ar, líquido, ou no vácuo. Enfatizou-se que por meio da microscopia de força atômica se pode medir propriedades da superfície como adesão, rugosidade e elasticidade. Assim, cada vez mais tem se tornado comum o uso desta técnica no estudo dos materiais. Por fim, destacou-se os trabalhos no sentido de entender como ocorrem os processos

dissipativos de energia no modo de *tapping* do AFM.

## 6 Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPq e ao projeto DISSE (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Dispositivos Semicondutores) pelo suporte oferecido a esta pesquisa.

## 7 Referências

- Adamick, J., Berquand, A., Mezzenga, R. Single-step direct measurement of amyloid fibrils stiffness by peak force quantitative nanomechanical atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*. **98**. 193701. (2011)
- Binning, G., et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*. **49**. 57-61. (1982).
- Cleveland, J. P., et. al. Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*. **72**. 2613 (1998).
- Colton, R. J. Nanoscale measurement and manipulation. *J. Vac. Technol.* **22**. 1609-1635. (2004).
- Cowman, M. K., Li, M., Balazs, E. A., Tapping mode atomic force microscopy of Hyaluronan: extended and intramolecular interacting chains. *Biophysical Journal*. **75**. 2030-2037. (1998).
- Disponível em [www.nanosurf.com](http://www.nanosurf.com). Acesso em 09/03/2012.
- Fonseca Filho, H. D. da. Fabricação de nanoestruturas semicondutoras em defeitos produzidos por microscopia de força atômica. Tese de doutorado. PUC-Rio de Janeiro. (2008).
- Gómez, C. J., Garcia, R. Determination and simulation of nanoscale energy dis-

- sipation processes in amplitude modulation AFM. *Ultramicroscopy*. **110**. 623-633. (2010).
- Gotsman, B. et al. Determination of tip-sample interaction forces from measured dynamic forces spectroscopy curves. *Applied Surface Science*. **140**. 114-119. (1999).
- Hölscher, H., Anczykowski, B. Quantitative measurement of tip-sample forces by dynamic spectroscopy in ambient conditions. *Surface Science*. **579**. 21-26. (2005).
- Hyon, C. K., et. al. Application of atomic force microscope direct patterning to selective positioning of InAs quantum dots on GaAs. *Applied Physics Letters*. **77**. 2607-2609. (2000).
- Israelachvilli, J. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press: London, 1992.
- Johnson, K. L. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press: Cambridge, 1985.
- Kim, C., Shtein, M., Forrest, S.R. Nanolithography based patterned metal transfer and its application to organic electronic devices. *Applied Physics Letters*. **80**. 4051-4053. (2002).
- Landzman, U., et. al. Atomistic mechanism and dynamics of adhesion, nanoindentation and fracture. *Science*. **248**. 454-461. (1990).
- Santos, S., Thompson, N. H. Energy dissipation in a dynamic nanoscale contact. *Applied Physics Letters*. **98**. 013101. (2011).
- Schirmeisen, A., Weiner, D., Fuchs, H., Measurements of metal-polymer adhesion properties with dynamic force spectroscopy. *Surface Science*. **545**. 155-162. (2003).
- Sumomogi, T., Endo, T., Kuwahara, K. Nanoscale layer removal of metal surfaces by scanning probe microscope scratching. *J. Vac. Sci. Technol. B*. **13**. 1257-1260 (1995).
- Tamayo, J., Garcia, R. Deformation, contact time and phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy. *Langmuir*. **12**. 4430-4435. (1996).

Artigo recebido em 10 de março de 2012.

Aceito em 19 de setembro de 2013.