

## Capítulo 3

### Procedimentos Experimentais

Esse capítulo apresenta como os filmes poliméricos foram produzidos, os princípios básicos das técnicas utilizadas e a instrumentação utilizada para as análises.

#### 3.1

#### Preparação dos filmes poliméricos densos de PHAmcl e Acetato de Celulose

Todas as etapas de preparação dos filmes poliméricos densos foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Inicialmente, soluções individuais de PHAmcl e acetato de celulose foram preparadas em concentrações de 2%*m/v*, 4%*m/v*, 6%*m/v*, 8%*m/v*, 10%*m/v* e 12%*m/v* para o PHAmcl e 2,8%*m/v* para o acetato de celulose. Para ambas as soluções, o solvente utilizado foi o dimetil cetona. Após a obtenção das soluções, blendas poliméricas contendo PHAmcl e acetato de celulose foram preparadas através da mistura das soluções de acetato de celulose e PHAmcl em um becher. Deve-se notar aqui que para obtermos uma melhor mistura entre os dois polímeros, a solução resultante foi mantida sob agitação constante. As blendas poliméricas foram formuladas nas proporções de 88/12%; 90/10%; 92/8%; 94/6%; 96/4% e 98/2% de acetato de celulose/ PHAmcl.

Para o preparo dos filmes utilizou-se uma cuba de vidro que permite o controle da taxa de evaporação do solvente. Esta evaporação foi realizada em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas com o uso de uma câmara (*shaker*), da Tecnal modelo TE-421 mantido a 30°C.

As blendas foram colocadas em placas de Petri e inseridas em cubas de vidro, as quais permaneceram dentro do *shaker* para controle da temperatura. Os filmes foram obtidos em um período de 48h à 72h em média.

## 3.2

### Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

#### 3.2.1

##### Princípios básicos

O XPS é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em física de superfícies devido a sua alta sensibilidade à estrutura atômica das camadas superficiais do material.

A espectroscopia de fotoelétrons se baseia no efeito fotoelétrico descrito por Einstein no início do século XX. Quando um feixe de raios-X atinge a amostra, a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron de uma camada mais interna do átomo. Se a energia do fóton,  $h\nu$ , for suficientemente alta esse elétron escapará do átomo e sendo emitido da superfície do material. O elétron emitido com energia cinética  $E_k$  é chamado de fotoelétron. A técnica de XPS utiliza fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície de uma material.

Cada átomo da superfície tem um elétron de uma camada mais interna com sua energia de ligação característica que, não estritamente, é igual a energia de ionização desse elétron. A energia de ligação do elétron é dada pela relação:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (3.1)$$

onde  $\Phi$  é a função trabalho do analisador. Deve-se notar aqui que esta função trabalho do analisador pode ser compensada pelo sistema.

Para amostras isolantes, como os polímeros estudados nesse trabalho, depois que os primeiros fotoelétrons são emitidos pelo material, uma região de cargas positivas se forma rapidamente na superfície da amostra. Como resultado, a superfície adquire um potencial positivo e as energias cinéticas dos elétrons internos são reduzidas por uma mesma quantidade  $C$ .

$$E_b = h\nu - (E_K - \Phi - C) \quad (3.2)$$

Esse carregamento da superfície resulta em um deslocamento do pico para energias de ligação mais altas. Nesse caso, a energia de ligação deve ser calibrada com respeito a um pico interno de referência. Utilizamos nesta dissertação o pico do carbono 1s, elemento normalmente abundante na superfície devido a contaminação, com energia de ligação de 284.5 eV como referência para nossa calibração.

O elétron da camada mais interna de um elemento atômico tem uma energia de ligação única, como se fosse sua impressão digital. Por esse motivo quase todos os elementos podem ser identificados *via* medição da energia de ligação de seu elétron interno. Além disso, a energia de ligação desse elétron é muito sensível ao ambiente químico em que ele se encontra. O mesmo átomo ligado a diferentes espécies químicas leva a diferentes energias de ligação do elétron da camada mais interna. Essa variação na energia de ligação resulta em um deslocamento do pico correspondente que pode variar de 0.1eV a 10eV. Esse efeito é chamado deslocamento químico e pode ser aplicado no estudo do estado químico do elemento na superfície.

Uma vez que o número de fotoelétrons emitidos de um elemento depende da concentração atômica do elemento na superfície da amostra, a técnica de XPS é utilizada não apenas para identificar elementos, mas como também para quantificar sua composição química. Com o valor da intensidade do pico, a área do pico após remover o fundo de espalhamento inelástico, a concentração atômica de um elemento  $C_j$  pode ser obtida da seguinte forma:

$$C_j = \frac{I_j/S_j}{\sum I_j/S_j} \quad (3.3)$$

onde  $I_j$  é a intensidade do pico do elemento  $j$  e  $S_j$  é o fator de sensibilidade para o pico  $j$ . [26]

### 3.2.2

#### Instrumentação utilizada

Os espectros de XPS foram obtidos utilizando um analisador de elétrons modelo VG Clam 4, com uma largura média a meia altura de aproximadamente 1,0eV na linha 3d5/2 da Ag. O analisador consiste basicamente de uma lente eletrostática, de duas placas paralelas e nove detectores tipo *channeltrons*. A lente tem a função de focar os elétrons na entrada do analisador. Um campo elétrico aplicado entre as placas controla os elétrons que as atravessam, deixando passar apenas aqueles com uma certa energia; e os detectores localizados no final da trajetória do analisador servem para coletar os elétrons.

O analisador está montado a uma câmara de ultra alto vácuo (Figura 2.1) mantida a pressão de aproximadamente  $4 \times 10^{-8}$  Torr durante as medidas. Alto vácuo é necessário para manter a superfície da amostra inalterada durante a coleta de dados. Também conectado a câmara, está o canhão de raios-X (XR3E2 X-Ray Source da AVG Instruments), anodo duplo de Mg e Al, utilizado para realizar o efeito fotoelétrico nas amostras. O feixe de raios-X com 1253,6eV (linha espectral MgK $\alpha$ ) foi utilizado para as medidas apresentadas nesse trabalho.

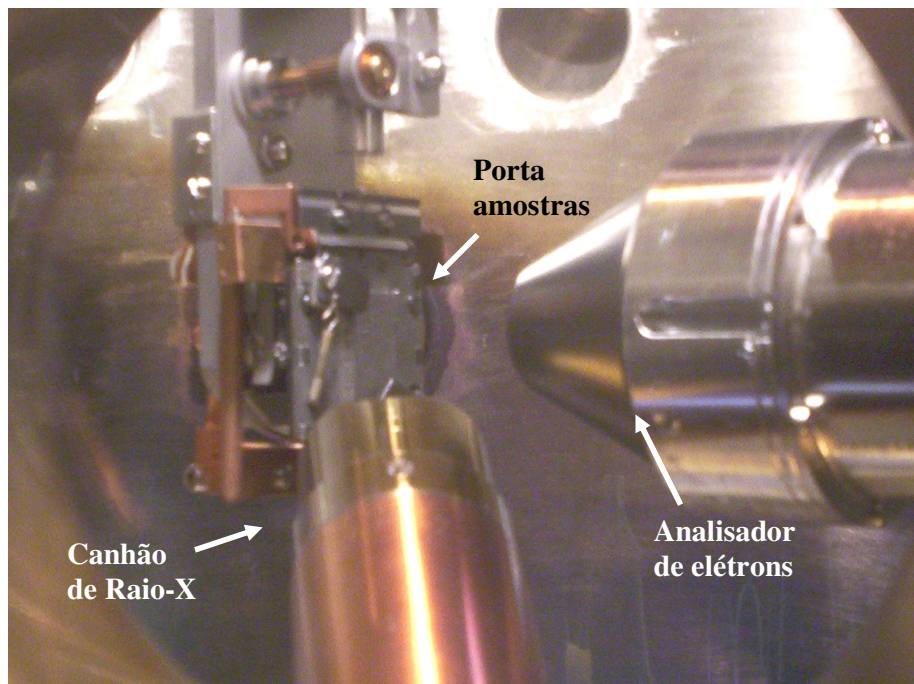


Figura 3.1 – Foto tirada do interior da câmara de XPS utilizada.

Primeiramente foram realizados espectros de varredura com energia de passagem de 58,55 eV a fim de se identificar os picos dos elementos presentes na amostra. Foram observados e identificados picos na região do carbono 1s e oxigênio 1s. Para a faixa uma melhor visualização destes picos, os espectros foram realizados usando energia de passagem de 23,42 eV, o que confere uma melhor resolução ao espectro, e ângulo de saída normal ao analisador.

O ajuste das posições e quantidades dos picos e a integração das áreas dos mesmos foram feitos com o auxílio do programa XPS Peak versão 4.1 [27]. Este programa permite calcular a altura e largura a meia altura do pico bem como a percentagem Gaussiana/Lorentziana da forma da curva que o ajusta. O fundo de colisões inelásticas pode ser subtraído e substituído por um dos fundos disponíveis. Nesse trabalho foi usado o fundo tipo Shirley, por ser um fundo que melhor acompanha o formato inclinado da base dos picos [28].

### 3.2.3

#### Análise semi-quantitativa

Nesse trabalho as informações sobre a fração molar de cada polímero na superfície da amostra foram obtidas através da análise dos espectros de XPS de alta resolução utilizando dois cálculos distintos. O primeiro cálculo realizado leva em consideração a razão das intensidades dos picos correspondentes às energias de ligação do carbono 1s e do oxigênio 1s.

A equação 3.4 abaixo mostra a relação entre a razão das intensidades dos picos de oxigênio 1s e carbono 1s e a fração molar de PHAmcl na superfície:

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{\text{exp}} = \frac{XO_{\text{PHAmcl}} + (1-X)O_{\text{Ac}}}{XC_{\text{PHAmcl}} + (1-X)C_{\text{Ac}}} \quad (3.4)$$

onde  $(O/C)_{\text{exp}}$  é a razão das áreas dos picos correspondentes às energias do oxigênio 1s e carbono 1s,  $X$  é a concentração relativa de PHAmcl na superfície e,  $O_{\text{PHAmcl}}$ ,  $O_{\text{Ac}}$ ,  $C_{\text{PHAmcl}}$  e  $C_{\text{Ac}}$  são as concentrações estequiométricas de oxigênio e carbono em PHAmcl e acetato de celulose puros. Para a razão das áreas, fatores de sensibilidade foram usados; para o carbono ( $S_c$ ) igual a 0,25 e para o oxigênio ( $S_o$ ) igual a 0,66. [29]. A razão  $(O/C)_{\text{exp}}$  foi multiplicada pela razão dos fatores de sensibilidade na ordem inversa  $S_c/S_o$ .

O segundo cálculo, realizado para checar a consistência dos resultados do primeiro, foi feito a partir da razão das intensidades do pico correspondente à energia do carbono do grupo Ester ( $O=C-O$ ) e da intensidade de todo o pico de carbono 1s. [30] o pico da região de energia do grupo éster foi escolhido pelo fato de ser um pico relativamente isolado, *i.e.*, sem muita superposição com outros picos dentro da região do carbono 1s. Para tal cálculo, foi usada a relação entre as intensidades do pico correspondente a energia do carbono do grupo éster ( $O=C-O$ ) e da intensidade de todo o pico de carbono 1s:

$$\left(\frac{I_{O=C-O}}{I_C}\right)_{\text{exp}} = \frac{C'_{\text{PHAmcl}} + C'_{\text{Ac}}(1-X)}{C_{\text{PHAmcl}}X + C_{\text{Ac}}(1-X)} \quad (3.5)$$

onde  $(I_{O=C-O}/I_C)_{exp}$  é a razão entre a área do pico do grupo éster e a área de todo o pico de carbono 1s e  $C'_{PHAmcl}$  e  $C'_{AC}$  são as concentrações estequiométricas de carbonos presentes no grupo éster em PHAmcl e acetato de celulose puros.

### 3.3

#### Ângulo de Contato

##### 3.3.1

##### Princípios básicos

A origem da tensão superficial de um líquido é a força de atração das moléculas que o compõe. Na ausência de outras forças, essa força atrativa entre as moléculas faz com que o líquido coalesca em forma de uma gota esférica.

Como uma regra geral, quanto maior a proporção de grupos polares na molécula maior a atração entre elas. Grandes forças atrativas dão origem a grandes tensões superficiais e quando isso acontece o líquido tende a formar pequenas gotas sobre a superfície ao invés de molhá-la uniformemente. Conseqüentemente, líquidos com pequenas tensões superficiais formam um filme sobre a superfície que a cobre por inteiro.

Energia é definida como a capacidade de realizar trabalho, e a forma como uma superfície possui energia pode ser entendida a partir de sua composição. Uma superfície rica em ligações polares tem energia superficial maior que uma superfície com poucas dessas ligações.

Um líquido como água (polar) tende a se espalhar sobre uma superfície com alta energia superficial, e a formar pequenas gotas sobre uma superfície de baixa energia superficial. Em outras palavras, é necessária energia para superar a tensão superficial do líquido e essa energia vem da superfície na qual o líquido repousa, a energia superficial.

Tensão e energia superficiais levam em consideração o comportamento de líquidos em contato com a superfície de materiais. Uma maneira de quantificar esse comportamento é a medida do ângulo de contato. Quando o líquido utilizado é a água, a medida do ângulo de contato é uma medida de hidrofobicidade do material.

O ângulo de contato é o ângulo que a interface líquido/vapor faz com a superfície do sólido no qual a gota repousa. Ele é específico para cada sistema e depende das interações entre as três interfaces (vapor/líquido - vapor/sólido - sólido/líquido).

O conceito de ângulo de contato, é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, como mostra a figura abaixo:

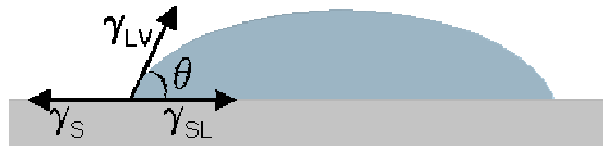


Figura 3.2– Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície.

A gota está sujeita a um equilíbrio termodinâmico envolvendo as três fases (vapor-sólido-líquido) e sua forma depende das energias envolvidas no sistema, conforme já discutido. A equação de Young relaciona essas energias - tensões superficiais - e a forma - ângulo de contato - da gota:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.6)$$

na qual  $\gamma_{LV}$  é a tensão líquido-vapor,  $\gamma_{SV}$  é a tensão superfície sólida-vapor e  $\gamma_{SL}$  é a tensão superfície sólida-líquido. Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que  $60^\circ$  são caracterizadas como hidrofóbica.



Ângulos de contato de líquidos em superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade desses sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais sólido-vapor. Apesar da teoria ser baseada no equilíbrio de uma gota simétrica em uma superfície plana, horizontal, suave, homogênea e sólida, na prática é geralmente encontrada toda uma faixa experimentalmente acessível de ângulos de contato causando molhadura ou ângulo de contato de histerese (diferença entre o ângulo inicial e final no tempo). A razão é que ângulos de contato de superfícies poliméricas não são influenciados apenas pelas tensões superficiais de acordo com a equação de Young, mas também por outros fenômenos como rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial do polímero (no caso de misturas poliméricas); e todos esses efeitos devem ser levados em consideração quando a medida de ângulo de contato for realizada.

### **3.3.2**

#### **Instrumentação utilizada**

O ângulo de contato foi medido usando um goniômetro construído no próprio laboratório, figura 3.3. O equipamento é formado por um trilho de alumínio e quatro bases montadas sobre ele. Em uma das bases está uma câmera CCD (Toshiba IK-540A) equipada com uma lente (Canon PH6x8) com 3 filtros close-up num total de +9di (filtros +2,+3 e +4). Em outra base está colocado um suporte com uma seringa contendo água destilada e um parafuso micrométrico (Mitutoyo) acoplado a ela que controla o volume da gota de água depositado. Na terceira base, é colocada a amostra e sobre ela uma lâmpada dicróica difusa é apoiada na quarta base para a iluminação da gota fotografada. Todos os ângulos de contato foram calculados com o auxílio do programa Image J.

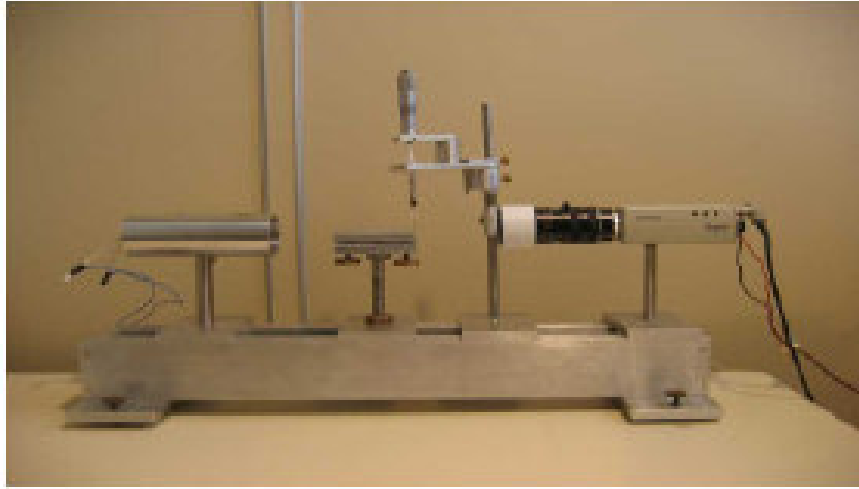


Figura 3.3 - Aparato experimental utilizado para a medida de ângulo de contato

### 3.4

#### Microscopia de Força Atômica (AFM)

##### 3.4.1

##### Princípios básicos

O funcionamento do microscópio de força atômica é baseado na medida da força de interação entre sua pequena ponta e a superfície da amostra que está sendo mapeada. Esta força geralmente da ordem de  $10^{-9}$  N é medida através de um sistema óptico que detecta a deflexão do cantilever de suporte da ponteira do AFM provocada pela força de interação.

Este sistema de detecção localizado dentro do que se chama cabeça do microscópio (ver figura 3.4) opera da seguinte maneira: um laser de diodo é focalizado na superfície refletora do cantilever. Enquanto uma cerâmica piezolétrica realiza a varredura da amostra, a ponta do AFM é movimentada para cima ou para baixo seguindo a topografia da superfície. A deflexão do cantilever é então medida através da observação da posição do feixe do laser em um

fotodetector sensível a posição. A posição do feixe do laser sobre o detector é então convertida em uma voltagem proporcional ao movimento real do cantilever. Essa voltagem é usada como sinal de entrada para um sistema de realimentação, que através de um programa de controle, é capaz de manter constante a força entre ponta e superfície ou a sua altura sobre a amostra. O sistema de realimentação envia um sinal (voltagem) para a cerâmica piezelétrica que corrige sua altura  $z$  em relação à superfície da amostra. Esta voltagem, proporcional à variação de altura presente na superfície estudada, é então graficada pelo computador e representa a imagem da superfície estudada.

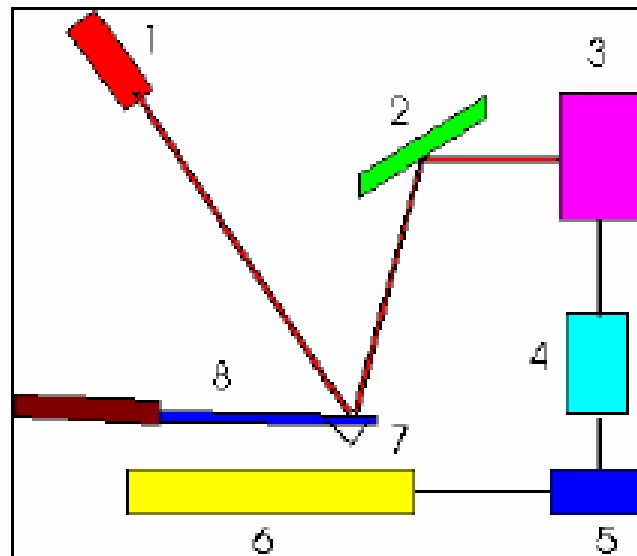


Figura 3.4: Esquema do sistema de detecção: 1. Laser 2.Espelho 3.Fotodetector 4.Amplificador 5.Computador 6.Amostra 7.Ponta 8. Cantilever

Para obter os dados apresentados o microscópio de força atômica foi operado de dois modos diferentes. Estes modos são classificados de contato, onde a cerâmica piezelétrica corrige em tempo real a variação de topografia da superfície, e modo de contato intermitente onde a ponta do microscópio é colocada para oscilar perto ou em sua frequência de ressonância com o auxílio de um cristal piezelétrico sendo então aproximada da superfície, acima da qual fica

vibrando. Durante a varredura, a amplitude de oscilação do cantilever é mantida constante pelo sistema de realimentação do microscópio. Neste modo, a sistema de realimentação envia uma voltagem para a cerâmica piezelétrica que corrige a altura  $z$  em relação à superfície da amostra. Esta voltagem, novamente proporcional à variação de altura presente na superfície estudada, é graficada pelo computador e representa a imagem da superfície estudada.

### 3.4.2

#### **Medidas de propriedades mecânicas**

O microscópio de força atômica pode também ser utilizado para a determinação de propriedades mecânicas de superfícies. Para as medidas realizadas nesta tese, a ponta do microscópio foi inicialmente pressionada contra a superfície com uma força conhecida provocando uma indentação da mesma. A ponta indentada foi então movimentada de maneira controlada sobre a superfície enquanto o sistema de realimentação mantinha a força de interação entre ponta e superfície constantes. Esta varredura provoca o desgaste da superfície. A área desgastada pela ponta é então visualizada com o próprio AFM sem a necessidade de troca da ponta o que facilita a visualização da área desgastada. Medidas dessa natureza permitem determinar as forças necessárias para provocar deformações elásticas e plásticas em escala nanométrica assim como uma comparação relativa das propriedades mecânicas das amostras estudadas.

### 3.4.3

#### Instrumentação utilizada

Para esse trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica modelo Multimode equipado com um controlador eletrônico NanoscopeIIIa. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas operando o microscópio no modo de contato intermitente, utilizando um cantilever de silício em forma retangular com um raio estimado de 10nm e constante elástica de 40 nN/nm. As imagens de topografia dos filmes poliméricos foram realizadas com 100 $\mu$ m x 100 $\mu$ m de área, velocidade de varredura de 20 $\mu$ m/s e resolução de 256 x 256 pixels. Deve-se notar aqui que antes de qualquer análise as imagens de topografia dos filmes foram processadas com o auxílio do programa WSxM (Nanotec) [31]. Neste processamento, a subtração do plano de base das imagens foi realizado, i.e., processamento tipo plano de 1ª ordem, com o intuito de se compensar qualquer inclinação da ponta do microscópio em relação a superfície da amostra estudada.



Figura 3.5 - Microscópio de força atômica utilizado.

Os testes de desgaste com o microscópio, i.e, as nanoindentações e riscos foram realizadas com o uso de um cantilever especial feito de aço inox com constante de mola de 145 N/m tendo colado em sua extremidade um grão de diamante de três faces. Os testes foram realizados em um ambiente de temperatura e umidades controlados de 28°C e 30% UR sendo a força de interação de 29.6 nN.

Para a determinação e comparação da área desgastada pela ponteira do AFM, as imagens das regiões desgastadas foram processadas com o uso do programa WSxM, para a correção da inclinação da superfície em relação a normal a ponta do microscópio. As áreas das regiões desgastadas foram determinadas com o auxílio de uma rotina realizada no Programa KS400 do Laboratório de Processamento digital de Imagens (LPDI) do Departamento de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Deve-se notar aqui que realizamos também medidas de indentação para a medida de dureza dos filmes poliméricos. As medidas de dureza foram realizadas com o Microdurômetro (HMV 2000, SHIMADZU) equipado com uma ponteira de diamante do tipo Vickers. A carga utilizada durante as indentações foi de 10,0g gerando uma força de 100 mN durante o teste. A área indentada foi medida diretamente pelo microdurômetro e a dureza dos filmes foi determinada.

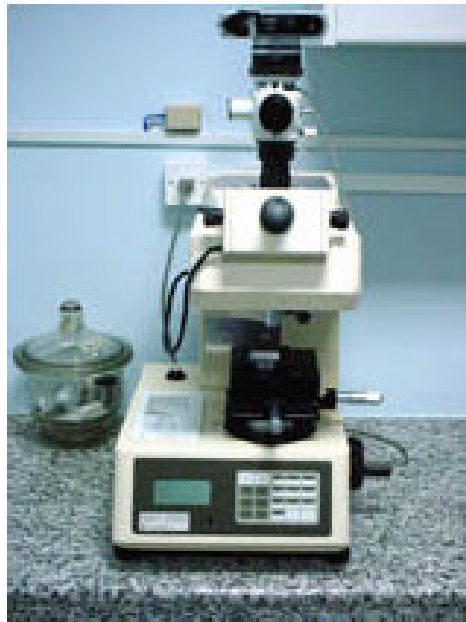


Figura 3.6: Foto do Microdurômetro.

### 3.5

## Caloria Diferencial Exploratória (DSC)

### 3.5.1

#### Princípios básicos

Calorimetria diferencial exploratória é uma técnica usada no estudo de transições térmicas de materiais. O material é colocado em um forno junto com uma amostra de referência. Durante o experimento a temperatura do material em estudo e da amostra de referência é aumentada de maneira controlada pelo programador do forno. A taxa de aumento da temperatura pode ser a mesma para as duas amostras ou não. O fluxo de calor necessário para aquecer a amostra e a referência a cada temperatura é registrado e apresentado graficamente. Os gráficos fornecem informações de ponto de fusão, e temperatura de transição vítrea. A amostra de referência deve ser termicamente inerte na faixa de temperatura estudada.

As amostras são colocadas dentro de um disco que permite transferência de calor entre elas de maneira que haja equilíbrio térmico independente da programação do aumento de temperatura. O disco é ilustrado na figura abaixo.

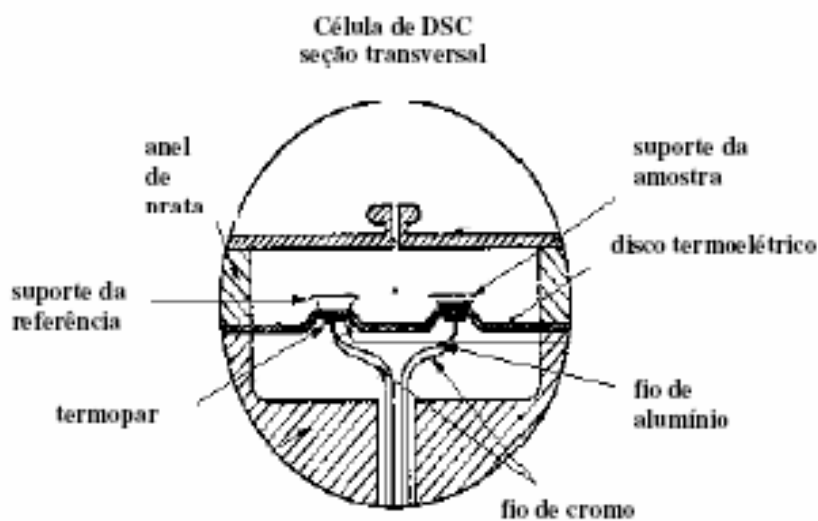


Figura 3.7– Esquema representando a casula utilizada nas medidas de DSC

A transferência de calor ocorre através do disco e a diferença de temperatura entre as amostras é medida através de termopares. Os termopares conectados em série medem o fluxo de calor.

### 3.5.2

#### Instrumentação utilizada

O equipamento consiste de um forno, um detector diferencial de temperatura, um controlador e um sistema para manter a atmosfera desejada. A amostra e a referência foram aquecidas a uma taxa de temperatura predeterminada por uma única fonte de calor.



Figura 3.8 – Prensa utilizada no fechamento da panela contendo as amostras para as medidas de DSC.

Para as análises utilizou-se um equipamento da TA-Instruments, modelo DSC-2910, com sistema de refrigeração acoplado, disponível no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense. As amostras analisadas foram pesadas em torno de 8 a 10 mg e encapsuladas em panelas de alumínio herméticas, com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de



nitrogênio (30 ml/min). As amostras dos polímeros e suas misturas foram submetidas então a resfriamento rápido a  $-90^{\circ}\text{C}$  seguido de aquecimento até  $160^{\circ}\text{C}$ .

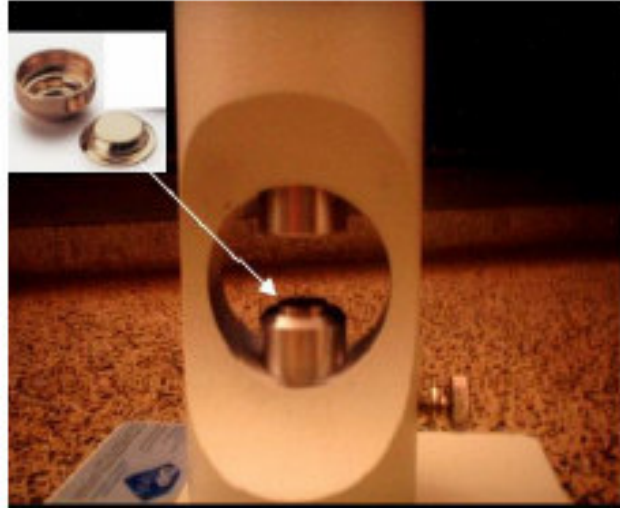


Figura 3.9– Suporte utilizado para as medidas de DSC.

## 3.6

### Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

#### 3.6.1

##### Princípios básicos

A análise mecânica dinâmica fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais. As medidas se fundamentam na aplicação periódica de tensão e esforço no material com variação da temperatura. A resposta é monitorada como uma função da temperatura ou do tempo. Se a deformação é pequena ou aplicada suficientemente lenta os arranjos moleculares não estarão distantes do equilíbrio. Assim a resposta mecânica é um reflexo do processo

dinâmico a nível molecular o qual muda constantemente para um sistema em equilíbrio.

### 3.6.2

#### Instrumentação utilizada



Figura 3.10: Instrumentação utilizada para as medidas de DMA

As medidas foram realizadas no modo de extensão empregando uma garra específica e filmes com dimensões de 25 x 6,2 x 0,10 mm em media. A frequência da força de oscilação foi de 1 Hz na faixa de temperatura de  $-140$  a  $60^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os filmes utilizados foram cortados das mesmas amostras utilizadas para os ensaios de XPS e ângulo de contato.