



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLÍMEROS
ELETROFIADOS COM LIGAS SEMICONDUTORAS DE
SELÊNIO-GÁLIO**

Anderson Gotardo

**Toledo – PR
2018**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Gotardo, Anderson
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLÍMEROS ELETROFIADOS
COM LIGAS SEMICONDUTORAS DE SELÊNIO-GÁLIO / Anderson
Gotardo; orientador(a), Sandro Fernando Stolf, 2018.
71 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

1. Eletrofiação. 2. Membrana polimérica com liga de selênio-gálio. 3. Propriedades físico-químicas. I. Stolf, Sandro Fernando. II. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE POLÍMEROS
ELETROFIADOS COM LIGAS SEMICONDUTORAS DE
SELÊNIO-GÁLIO**

Anderson Gotardo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Sandro Fernando Stolf

**Toledo – PR
2018**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Anderson Gotardo

**“Propriedades físico-químicas de polímeros eletrofiados com ligas
semicondutoras de selênio-gálio”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:



Prof. Dr. Sandro Fernando Stolf (Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste)



Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)

Aprovada em: 01 de novembro de 2018.

Local de defesa: Sala 22 – Bloco E – Unioeste/Campus de Toledo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná pela infraestrutura disponibilizada para a realização desta pesquisa e também a CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

Ao orientador Sandro F. Stolf quem mesmo atarefado, se empenhou, dispondo muitas vezes de seus pequenos intervalos de sossego para auxiliar durante todo esse processo.

Do mesmo modo, ao professor Douglas C. Dragunski que sempre se dispôs a discutir e esclarecer diversas dúvidas.

Ao professor Edson e seu orientando Elissandro, por possibilitar o uso do aparelho de ultrassom durante a pesquisa.

Em especial às colegas Françoase Fogaça e Vânia Flóis pelo tempo dedicado em realizar algumas das análises que foram de grande importância para o andamento deste trabalho.

E por fim, aos amigos e familiares que apoiaram e compreenderam minha ausência durante esta etapa.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	1
LISTA DE TABELAS	2
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	3
RESUMO	6
ABSTRACT	7
1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1. Eletrofiação	9
2.2. Parâmetros que influenciam na morfologia da fibra	10
2.3. Nanopartículas na eletrofiação	11
2.4. Fotoacústica	13
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
3.1. Coleta e caracterização de amostras em lâminas de vidro	15
3.1.1 Planejamento experimental 1	15
3.1.2 Planejamento experimental 2	18
3.2. Caracterização Físico-Química das membranas	20
3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com ATR (Attenuated Total Reflectance)	20
3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	20
3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)	20
3.4. Difração de Raios X	22
3.5. Espectroscopia fotoacústica	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. Microscopia óptica	24
4.1.1 Planejamento experimental 01	24
4.1.2 Planejamento experimental 02	27
4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com ATR (Attenuated Total Reflectance)	29
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia	35
4.1.3 Microscopias obtidas após o tratamento ultrassônico das partículas de selênio- gálio 41	
4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)	45
4.5. Difração de Raios X (DRX)	53
4.6. Espectroscopia fotoacústica	56
4.1.4 Planejamento experimental 1	57
4.1.5 Planejamento Experimental 2	59
5. CONCLUSÕES	61
6. BIBLIOGRAFIA	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

PBAT Poli (1.4-Butileno Adipato Co-Tereftalato)

PLA Ácido Polilático

DMF N,N-Dimetilformamida

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA Análise Termogravimétrica

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR Infravermelho com Transformada de Fourier

ATR Refletância Total Atenuada

DRX Difração de Raios X

ddp Diferença de potencial

BASF Badische Anilin & Soda Fabrik

CTAB Brometo de hexadeciltrimetilamónio

MMT Montmorillonita

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Parâmetros para eletrofiação de amostras em lâminas de vidro.	18
Tabela 4.1: Valores dos diâmetros das fibras coletadas em lâmina de vidro.	24
Tabela 4.2: Parâmetro das fibras para cada amostra de Ecovio® 16%.	27
Tabela 4.3: Identificação dos grupos vibracionais presentes no Ecovio®.	30
Tabela 4.4: Temperaturas dos efeitos térmicos para cada amostra.	47
Tabela 4.5: Entalpia para cada evento térmico das membranas eletrofiadas.	48
Tabela 4.6: Grau de cristalinidade das membranas eletrofiadas.	49

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Deformação na gota seguida de formação de jato. (8)	9
Figura 2.2: Esquema simples de eletrofiador.	10
Figura 2.3: Esquema de espectrofotômetro fotoacústico.	13
Figura 3.1: Diagrama de eletrofiação. Adaptado de Repanas (2016). (37).....	14
Figura 3.2: Presença de precipitado da liga semicondutora entre o êmbolo e parede da seringa.....	16
Figura 3.3: Anteparo coletor metálico com deposição da membrana polimérica em diferentes pontos ao longo do processo de eletrofiação.	17
Figura 4.1: Imagens ao microscópio óptico de fibras de Ecovio® 20% +Se ₉₀ Ga ₁₀ com variação da distância do alvo coletor a ddp constante de 15kV, sendo Y1 16 cm, Y3 18 cm, Y5 20 cm e Y7 22 cm.	25
Figura 4.2: Imagens ao microscópio óptico de fibras de Ecovio® 20% +Se ₉₀ G _{10a} com variação da distância do alvo coletor a ddp constante de 20kV, sendo Y2 16 cm, Y4 18 cm, Y6 20 cm e Y8 22 cm.	26
Figura 4.3: Fibras de Ecovio® 16% eletrofiadas a um potencial de 16 kV e distância de 16 cm entre agulha e anteparo coletor.....	27
Figura 4.4: Diâmetro médio das fibras de Ecovio® 16% para cada amostra.	28
Figura 4.5: Espectro infravermelho das membranas de Ecovio®15% + Se ₉₀ Ga ₁₀ , Ecovio®15% + Se ₉₅ Ga ₅ , Ecovio®15% + Se cristalino e Ecovio® sem aditivos.	29
Figura 4.6: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio® 15% + Se ₉₅ Ga ₅ , b) Ecovio® 15% + Se ₉₀ Ga ₁₀ e c) Ecovio® 15% + Se cristalino, na região de 675 a 1025 cm ⁻¹	31
Figura 4.7: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio® 15% + Se ₉₅ Ga ₅ , b) Ecovio® 15% + Se ₉₀ Ga ₁₀ e c)Ecovio® 15% + Se cristalino, na região de 1025 a 1350 cm ⁻¹	31
Figura 4.8: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio® 15% + Se ₉₅ Ga ₅ , b) Ecovio® 15% + Se ₉₀ Ga ₁₀ e c)Ecovio® 15% + Se cristalino, na região de 1350 a 1900 cm ⁻¹	32
Figura 4.9: Espectro infravermelho das membranas de contendo as ligas A (Se ₉₀ Ga ₁₀) US e B (Se ₉₅ Ga ₅) US e Ecovio® sem aditivos.	33
Figura 4.10: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas A1 , A2 , A3 (6, 8 e 10% de Se ₉₀ Ga ₁₀ respectivamente), B1 e B2 (6 e 8% de Se ₉₅ Ga ₅), na região de 1000 a 1300 cm ⁻¹ e 1320 a 1530 cm ⁻¹	33

Figura 4.11: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas A1, A2, A3 (6, 8 e 10% de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ respectivamente), B1 e B2 (6 e 8% de $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$), na região de 1670 a 1810 cm^{-1} e 2770 a 3100 cm^{-1}	34
Figura 4.12: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas A1, A2, A3 (6, 8 e 10% de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ respectivamente), B1 e B2 (6 e 8% de $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$), na região de 690 a 1000 cm^{-1}	34
Figura 4.13: MEV da membrana de Ecovio® 20% com escala de 50 μm	36
Figura 4.14: Diâmetro médio das fibras medidas nas imagens de MEV.	37
Figura 4.15: MEV da membrana de Ecovio® 15% + Se cristalino com escala de a) 50 μm e b) 40 μm	38
Figura 4.16: MEV da membrana de a) Ecovio® 18% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ e b) Ecovio® 15% + $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ com escala de 50 μm	38
Figura 4.17: MEV da membrana de a) Ecovio® 15% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ e b) Ecovio® 20% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ com escala de 50 μm	40
Figura 4.18: MEV das ligas semicondutoras de a) $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$, b) $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ e c) Se cristalino. Escala 50 μm	40
Figura 4.19: MEV das ligas de a) $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ e b) $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ com escala de 50 μm	41
Figura 4.20: Diâmetro médio das fibras partículas de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ e $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ antes e após tratamento ultrassônico. *US: Após processo ultrassônico	42
Figura 4.21: MEV da membrana de a) Ecovio® 20% e b) Ecovio® 16% com escala de 200 μm	43
Figura 4.22: Medidas dos diâmetros médios das fibras.	43
Figura 4.23: MEV das membranas de Ecovio sem liga semicondutora, A1 – Ecovio® 16% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ (6%) US, A2 - Ecovio® 16% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ (8%) US, A3 - Ecovio® 16% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ (10%) US, B1 – Ecovio® 16% + $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ (6%) US e B2 - Ecovio® 16% + $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ (8%) US. Escala de 10 μm	44
Figura 4.24: Curvas de DSC das membranas de A0 ($\text{Ecovio}^{\circledR}$ 15% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$), B0 ($\text{Ecovio}^{\circledR}$ 15% + $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$) e $\text{Ecovio}^{\circledR}$ sem aditivos.....	45
Figura 4.25: Termograma das membranas eletrofiadas com Selênio-Gálio evidenciando a temperatura de fusão do Se.....	46
Figura 4.26: Termograma das membranas eletrofiadas com Selênio-Gálio US evidenciando a temperatura de fusão do Se.....	46

Figura 4.27: Curvas de DSC (aquecimento) das membranas de Ecovio® contendo liga de SeGa US (amostras A1 , A2 , A3 , B1 e B2) e membrana de Ecovio® sem aditivos.	47
Figura 4.28: Termograma (resfriamento) das membranas de Ecovio® com SeGa US (A1 , A2 , A3 , B1 e B2) e membrana de Ecovio® sem aditivos.....	49
Figura 4.29: Termogravimetria da membrana eletrofiada de Ecovio®.....	50
Figura 4.30: Termogravimetria das amostras de Ecovio® contendo liga de Se ₉₀ Ga ₁₀ sem tratamento ultrassônico (A0) e com tratamento ultrassônico (A1 , A2 e A3).....	51
Figura 4.31: Termogravimetria das amostras de Ecovio® contendo liga de Se ₉₅ Ga ₅ sem tratamento ultrassônico (B0) e com tratamento ultrassônico (B1 e B2).	52
Figura 4.32: DRX da membrana de Ecovio®, das ligas de SeGa antes do tratamento ultrassônico e das membranas contendo as ligas semicondutoras.....	54
Figura 4.33: DRX da membrana de Ecovio®, da liga de Se ₉₅ Ga ₅ após o tratamento ultrassônico e das membranas contendo a liga em concentrações de 6% e 8%.	55
Figura 4.34: DRX da liga de Se ₉₀ Ga ₁₀ e membranas eletrofiadas com 6, 8 e 10% da liga.....	56
Figura 4.35: Espectroscopia fotoacústica das membranas de a) Ecovio® 15% + Se cristalino, b) Ecovio® 15% + Se ₉₅ Ga ₅ , c) Ecovio® 15% + se ₉ Ga, d) Ecovio® 18% + Se ₉ Ga e e) Ecovio.	57
Figura 4.36: Método de Tauc aplicado a liga semicondutora de Δ Se ₉₅ Ga ₅ e \square Se ₉₀ Ga ₁₀	58
Figura 4.37: Método de Tauc para cálculo do gap óptico para as membranas de Ecovio® e Ecovio® + Liga (Se ₉₀ Ga ₁₀ , Se ₉₅ Ga ₅ e Se cristalino).	58
Figura 4.38: Método de Tauc para cálculo do gap óptico indireto para as ligas de Se ₉₀ Ga ₁₀ e Se ₉₅ Ga ₅	59
Figura 4.39: Método de Tauc para cálculo do gap óptico indireto para as membranas de Ecovio® e Ecovio® + Liga (Se ₉₀ Ga ₁₀ , Se ₉₅ Ga ₅ e Se cristalino).	60

RESUMO

Fenômenos de superfície como adsorção, formação de coloides, catálise heterogênea, têm variadas aplicações difundidas na indústria. Uma propriedade importante para se obter eficiência nos processos da química de superfície é a razão área/volume dos materiais envolvidos em cada processo. Buscando por essa propriedade, conjugada com outras, um elevado número de publicações reporta o uso da técnica da eletrofiação como tendo características únicas na produção de fibras, com diâmetros da ordem de nanômetros, e agregados de fibras, na forma de membranas ou filmes, com elevada área específica. Neste trabalho, uma liga constituída de selênio e gálio foi adicionado a uma solução polimérica de Ecovio® antes da eletrofiação. Os efeitos da concentração de liga sobre as propriedades do material compósito (membranas) foram investigados por meio de análise térmica, difração de Raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia fotoacústica (EFA) na região de Ultravioleta e visível. O compósito formado mostrou dependência com cristalinidade da liga e, embora não tenha sido medido diretamente, a área superficial parece estar aumentada. A análise termogravimétrica evidenciou aumento na estabilidade térmica do material compósito. Embora a espectroscopia de infravermelho tenha sido inconclusiva quanto à incorporação da liga no polímero, a análise morfológica da MEV mostrou que as partículas do material da liga foram parciais ou totalmente incorporadas ao compósito. A difração de Raios X também evidencia a incorporação da liga no polímero. A espectroscopia fotoacústica permitiu a determinação da energia do gap no compósito, mais uma evidência de que a liga foi incorporada ao polímero.

ABSTRACT

Surface phenomena such as adsorption, formation of colloids, heterogeneous catalysis, have varied applications spread in the industry. An important property to achieve efficiency in the processes of surface chemistry is the high ratio area/volume of the materials involved in each process. In search of this property, in conjunction with others, a large number of publications report the use of the electrospinning technique as having unique characteristics in the production of fibers, with diameters of the order of nanometers, and fibers aggregates, in the form of membranes or films, with high specific area. In this work an alloy consisted of selenium and gallium was added into an Ecovio[®] polymer solution before electrospinning. The effects of alloy concentration on the properties of the composite material (membranes) was investigated by means of thermal analysis, X-ray diffraction, IR spectroscopy (FTIR-ATR), SEM analysis, and PAS (UV-vis) spectroscopy. The formed composite shown dependency of alloy cristallinity and although it has not been directly measured the surface area seems to be increased. The thermogravimetric analysis evidenced an increase in the thermal stability of the composite material. Although the FTIR spectroscopy was inconclusive as to the incorporation of the alloy into the polymer, the SEM morphological analysis shown that the particules of the alloy material were partialy or fully incorporated into the composite. XRD also evince the incorporation of the alloy into the polymer. Photoacoustic spectroscopy allowed the determination of gap energy in the composite, further evidence that the alloy was incorporated into the polymer.

1. INTRODUÇÃO

Fenômenos de superfície como adsorção, formação de coloides, catálise heterogênea, membranas para filtração têm variadas aplicações difundidas na indústria. Uma propriedade importante para se obter eficiência nos processos da química de superfície é a elevada razão área/volume dos materiais envolvidos em cada processo. Buscando por essa propriedade, conjugada com outras, um elevado número de publicações reporta o uso da técnica da eletrofiliação como tendo características únicas na produção de fibras, com diâmetros da ordem de nanômetros, e agregados de fibras, na forma de membranas ou filmes, com elevada área específica.

A matriz de fibras, ou membrana, é produzida de forma dedicada para cada aplicação que se pretende dar a mesma. Assim, pode-se funcionalizá-la incorporando-se um aditivo, um elemento funcional.

A membrana formada com esse aditivo pode ser usada como carreador deste aditivo para os mais diversos fins ou, esta membrana pode apresentar propriedades que a tornam útil ou funcional para aplicações diversas. É com este intuito que justificamos a eletrofiliação do polímero Ecovio® com ligas de selênio-gálio.

A estruturação deste trabalho apresenta, no capítulo 2, um referencial teórico com os fundamentos básicos da eletrofiliação bem como os impactos dos parâmetros e aditivos na técnica. No capítulo 3, são apresentados os métodos utilizados para coleta de amostras que determinaram os parâmetros iniciais da eletrofiliação, assim como, a caracterização das membranas por meio de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com Refletância Total Atenuada (ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) seguida por Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Fotoacústica. Os resultados para cada análise são apresentados no capítulo 4 e, na sequência, capítulo 5, as conclusões do estudo realizado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Eletrofiação

A eletrofiação é uma técnica que utiliza forças eletrostáticas para produção de fibras de polímeros com diâmetros na escala submicrométrica.

Estudos e descobertas que dão base a essa técnica são realizados desde meados de 1600 (1). Em artigo de 1887 Charles Vernon Boys cita e usa um processo de “*electrical spinning*” natural, por usar forças naturais, de produção de fios em que estes não são tocados durante a produção (2). Em 1912 W. B. Wiegand e B. F. Burton publicaram um artigo sobre o efeito da eletricidade em fluxos de gotas de água, em que estudaram a relação entre o fluxo da água e a tensão superficial (3). Usando um bastão de ebonite carregado por atrito observaram que ao aproximar este gradualmente do fluxo de água, até o ponto em que ele começa a se romper, ocorria a formação de gotículas de água. John Zeleny notou, enquanto estudava descargas elétricas em superfícies líquidas, que uma gota na ponta de um capilar tende a se deformar quando submetida à alta-tensão (4). Em 1952 B. Vonnegut and R. L. Neubauer (5) estudando a produção de jatos de líquidos por forças eletrostáticas, notaram a formação de gotas de tamanho uniforme. Um avanço importante na fundamentação teórica da eletrofiação foi dada por Sir Geoffrey Taylor. Em artigo publicado em 1964 (6) Taylor desenvolve um modelo matemático para a forma do cone formado por uma gota de fluido submetido à alta-tensão. Esta forma da gota passa a ser conhecida como cone de Taylor.

A deformação observada na água também se aplica a dispersões poliméricas resultando em um prolongamento da gota que, dentro de condições favoráveis, faz com que as forças repulsivas das cargas sejam superadas pela tensão superficial e então um jato de fibra com diâmetro fino é formado na extremidade da gota (7).

A **Figura 2.1** exemplifica a deformação apresentada por Taylor.

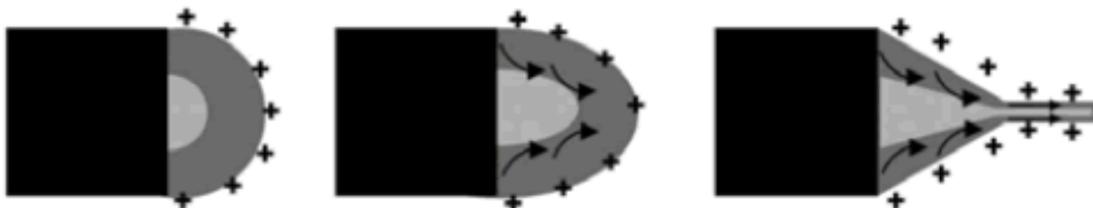


Figura 2.1: Deformação na gota seguida de formação de jato. (8)

2.2. Parâmetros que influenciam na morfologia da fibra

Na subseção anterior foi apresentado os princípios que levam a obtenção das fibras poliméricas. Obter e coletar as fibras desse polímero são os princípios da eletrospinning. Essas fibras, quando dispostas sobre o anteparo coletor continuam polarizadas e, portanto, continuam se reorganizando devido ao campo elétrico (8). Como consequência, a fibra sofre uma redução ainda maior no seu diâmetro. O esquema abaixo (**Figura 2.2**) exemplifica, de maneira análoga, como a eletrospinning é realizada:

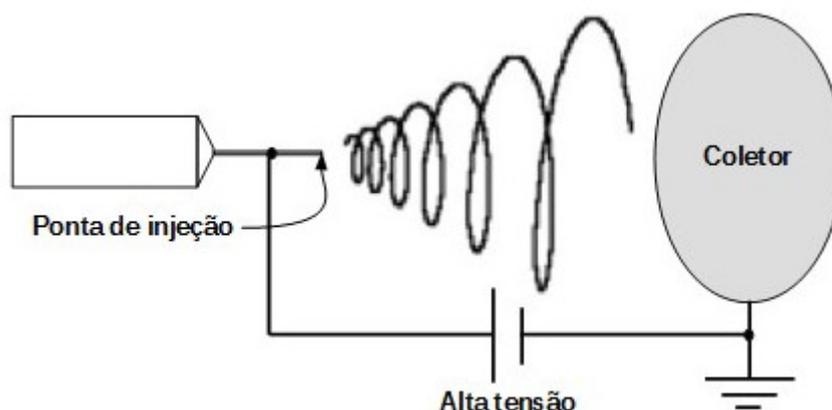


Figura 2.2: Esquema simples de eletrofiador.

Mesmo se tratando de uma técnica simples, muitos parâmetros influenciam a morfologia e as propriedades das fibras produzidas por eletrospinning. Entre estas pode-se citar: a diferença de potencial aplicada (ddp), a viscosidade da solução, a distância entre seringa e o anteparo coletor, o diâmetro interno da agulha, a condutividade da solução e fatores climáticos como temperatura e umidade (9). Dentre esses fatores, foi constatado que os parâmetros da solução (tensão superficial e condutividade da solução) impactam de forma mais significativa no diâmetro das fibras do que a distância do coletor, vazão e ddp (10). Isso ocorre porque as forças de tensão superficial de uma solução polimérica devem ter intensidade menor do que aquela exercida pelo campo elétrico, caso contrário não ocorre a formação de jatos de fibra no cone de Taylor.

Alguns estudos foram realizados com o objetivo de investigar o mecanismo de formação de nanofibras durante a eletrospinning, entre eles, a caracterização da instabilidade de flexão do jato (efeito onde a fibra sofre uma deformação proveniente da mudança brusca de direção) durante a eletrospinning (8) e a instabilidade do fluido num efeito chicote, onde a fibra se agita tão violentamente que dá a impressão que o jato se divide em números maiores (11).

Outro fator que precisa ser levado em consideração é a massa molar. O aumento da massa molar, em uma solução de concentração constante, causa um aumento significativo na viscosidade da solução (12). Logo, copolímeros, aglutinantes e aditivos em geral podem resultar em fibras mais espessas. Por outro lado, isso pode ser corrigido utilizando solventes e aditivos que aumentem a condutividade da solução de polímero (13). Assim, não é possível estimar valores ideais de concentrações, viscosidades resultantes, condutividades elétricas e tensão superficial, uma vez que, esses parâmetros variam consideravelmente para cada sistema (polímero/solvente) (14). Para ser mais exato, o impacto da condutividade elétrica da solução está inversamente relacionado ao diâmetro das fibras (15,16). Isso ocorre porque soluções poliméricas que apresentam alta condutividade tem uma capacidade de carga maior e quando submetidas ao campo elétrico formam jatos de fibras com força de atração maior (17).

Zong e colaboradores (9) investigaram o efeito da adição de sais em uma solução polimérica para eletrofição. Perceberam que os íons com raios menores têm uma densidade de carga mais alta e impõem maiores forças de alongamento em nanofibras. Além disso, a adição desses sais apresentou resultados mais efetivos na diminuição dos diâmetros das fibras do que a variação de distância e da ddp.

A adição de polieletrólitos catiônicos e aniônicos também foi foco de estudo. Essa técnica também aumenta a densidade de carga nos jatos eletrofiados, resultando em fibras mais finas. A adição de apenas 2% da massa molar desses polieletrólitos, na dispersão polimérica, resultou em uma redução significativa no diâmetro de fibras, inclusive, tornando possível a redução da concentração de 7% de polímero em solução para 6% (10).

2.3. Nanopartículas na eletrofição

Uma das grandes vantagens da eletrofição, além de sua produção de membranas de elevada área superficial, é a possibilidade de incorporar nanopartículas em suas fibras. Porém, em alguns casos, as partículas adicionadas formam aglomerados e não se dispersam pelo polímero por falta de compatibilidade entre si. Nos trabalhos abaixo são apresentadas algumas abordagens que usualmente são utilizadas para solucionar tais desafios. Entre elas estão a redução de nanopartículas *in situ* (diretamente na membrana), adição de surfactantes e copolímeros, e o tratamento de superfície das fibras.

Wu Ming e Wu Yang (18), realizaram a preparação de fibras contendo Ácido Polilático (PLA) e Montmorillonita (MMT). Para isso, o MMT foi primeiramente

tratado com cátions de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), e depois modificado com quitosana biocompatível e biodegradável. À medida que a semelhança química entre as nanopartículas e o polímero foi melhorada, o MMT foi homogeneizado na matriz de PLA.

As incompatibilidades entre o polímero e o aditivo têm influências negativas sobre as propriedades dielétricas dos nanocompósitos, por isso é importante modificar as partículas para evitar agregação e melhorar a dispersão de nanopartículas na matriz de polímero (19).

Sonoda et al. (20) observaram que a adição de ácidos carboxílicos alifáticos na superfície das nanopartículas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) melhorou a interação e dispersão delas no polímero. As nanopartículas modificadas com cadeias de ácido carboxílico mais longas apresentaram melhor compatibilidade com a matriz polimérica e suas propriedades mecânicas (nanopartículas/polímero) não foram afetadas.

O tratamento de superfície das fibras eletrofiadas também é uma técnica bastante utilizada para favorecer a adsorção de nanopartículas. A técnica consiste na imersão das fibras eletrofiadas em solução coloidal com a presença de nanopartículas preparadas. A adsorção pode ocorrer por força eletrostática, ligação de hidrogênio ou ainda por interação entre grupos funcionais (21). Muitos tipos de nanopartículas, como metais, óxidos de metal, carbono, nanopartículas fluorescentes e até mesmo células, foram combinados com sucesso com fibras eletrofiadas (22,23).

Redução das nanopartículas *in situ* é uma opção para fibras cuja superfície é estável e não ocorre a adsorção de nanopartículas. Nesse caso a membrana é imersa na solução contendo os íons metálicos precursores e em seguida as nanopartículas são formadas pela redução dos íons por meio de fotorredução ou agente redutor.

As nanopartículas também podem ser sintetizadas nas membranas por reação gás-sólido, onde as fibras são eletrofiadas com o metal precursor para posteriormente serem submetidas em uma atmosfera contendo o gás apropriado geralmente HCl ou H₂S (24,25).

Além dessas, a modificação estrutural das nanopartículas por tratamento químico é muito utilizada para aumentar a interação e homogeneização com o polímero (26,27,28,29). Quando incorporadas nas fibras, as nanopartículas agregam características de grande valor a membrana, que poderá vir a ser utilizada como, por exemplo, sensor, filtro, fármaco e eletrodos. As possibilidades são vastas devido à alta variedade de materiais que podem ser incorporadas às fibras.

2.4. Fotoacústica

A teoria da detecção fotoacústica é bastante simples. A incidência de luz sobre uma amostra excita uma região molecular do estado fundamental para níveis mais altos de energia. Quando ocorre a relaxação desses estados excitados, por meios não radioativos, ocorre a liberação de calor na região de incidência da luz. O calor resulta numa pressão dentro da célula fotoacústica que se propaga para longe da fonte. A expansão e contração do gás gera uma variação de pressão na célula que pode ser detectada por um sensor adequado como, no exemplo de células fotoacústicas, um microfone (30,31,32). Esse sinal é característico do relaxamento não radioativo e, portanto, é complementar as técnicas de espectroscopia de absorção e fluorescência pois pode ser obtido em materiais opacos, pós, géis e filmes finos (33). Além disso, é uma técnica extremamente sensível, com capacidade de detectar transições ópticas proibidas e rastrear componentes em uma mistura (34).

Por esse motivo, a espectroscopia fotoacústica tem sido usada para estudar fenômenos químicos e físicos em vários campos. Algumas de suas aplicações são a análise de traços, a espectroscopia de transições ópticas fracas e a sondagem de amostras ópticas (34), juntamente com alguns outros usos recentes incluindo aplicação em toda gama de materiais cristalinos, cerâmicos e vítreos, além de líquidos, emulsões e aerossóis (35).

Abaixo é apresentado um esquema de espectrofotômetro fotoacústico.

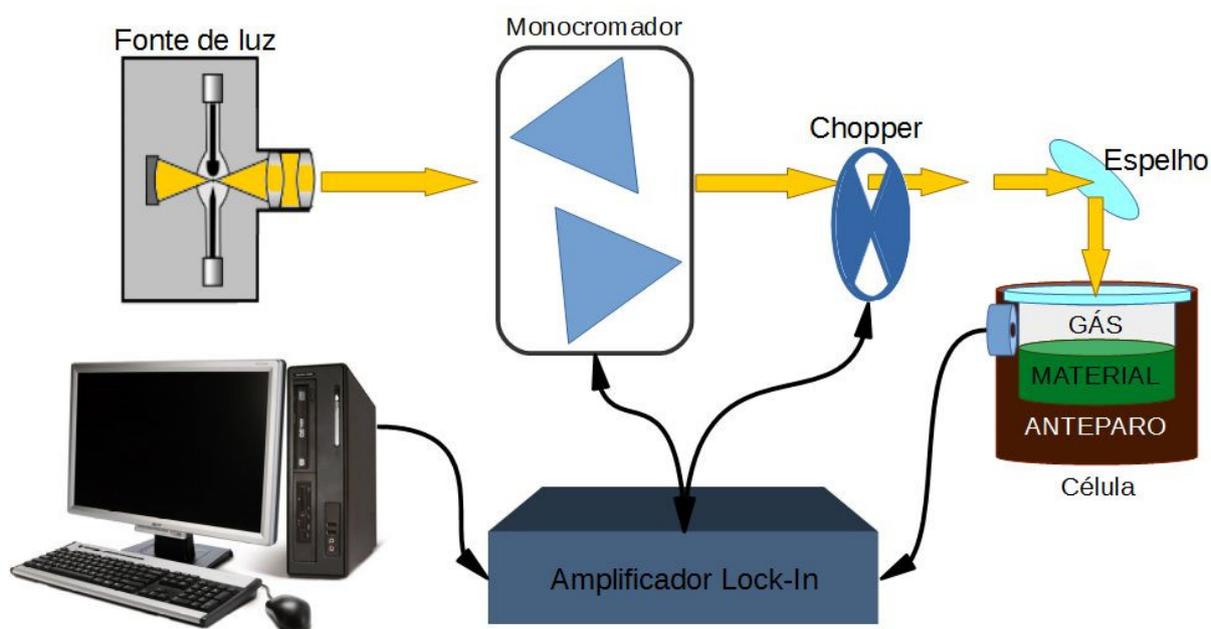


Figura 2.3: Esquema de espectrofotômetro fotoacústico.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As fibras foram obtidas por eletrofiação de uma solução polimérica constituída de Ecovio[®], um polímero produzido pela *Badische Anilin & Soda Fabrik (BASF)*, composto por uma blenda de poli (butileno adipato co-tereftalato) (**PBAT**) e ácido polilático (**PLA**). As principais características do Ecovio[®] são apresentar resistência mecânica, ser biodegradável e hidrofóbico. À solução polimérica foi adicionada uma liga semicondutora de Selênio-Gálio (38), em forma de pó, obtida por meio de moagem mecânica no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) da Universidade Federal do Paraná de Curitiba/PR coordenado pelo Prof. Dr. Kleber Daum Machado.

A técnica de eletrofiação utilizada neste trabalho se baseia no diagrama proposto na patente de Fomhals (36) onde uma fonte de alta tensão gera um campo elétrico entre a solução polimérica e o coletor. A ilustração apresentada na **Figura 3.1** mostra os equipamentos comumente utilizados na técnica da eletrofiação. Sendo eles, uma fonte de alimentação de corrente contínua, uma agulha metálica, uma seringa onde é armazenada a solução polimérica e um anteparo condutor como coletor, que está aterrado.

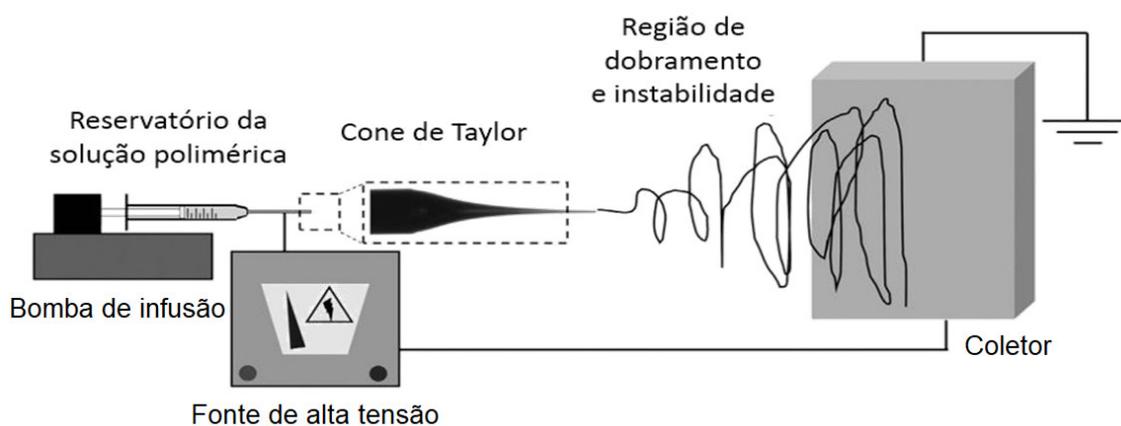


Figura 3.1: Diagrama de eletrofiação. Adaptado de Repanas (2016). (37)

Dentro da seringa está a solução polimérica composta pela blenda polimérica de PLA e PLAB (Ecovio[®]), solventes (DMF e Clorofórmio) e o aditivo (liga semicondutora amorfa de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$, $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ ou selênio cristalino). O produto final desse processo resulta em uma membrana que detém as propriedades tanto do polímero quanto do aditivo.

3.1. Coleta e caracterização de amostras em lâminas de vidro

3.1.1 Planejamento experimental 1

A dispersão polimérica foi preparada dissolvendo-se 15% de polímero (razão massa/volume) em 5 mL solução dos solventes clorofórmio e dimetilformamida (DMF) na proporção de 85:15 (razão volume/volume). O polímero foi solubilizado sob agitação magnética por aproximadamente 1 hora. Em seguida, a liga semicondutora foi acrescentada à dispersão polimérica em 8% da massa de Ecovio® presente em solução. A solução resultante foi submetida à agitação magnética por 24 horas, seguido de 25 minutos de banho ultrassônico para promover a separação de possíveis aglomerados de pó na liga semicondutora. A preparação da dispersão polimérica foi baseada nos parâmetros apresentados por Rosenberger (40) por ter desenvolvido um estudo que utilizou o mesmo material polimérico.

Os cálculos para a preparação da dispersão são apresentados abaixo:

- Preparação de 5 mL de solução de solventes contendo 85% clorofórmio (4,25 mL) e 15% de DMF (0,75 mL).
- 15% Ecovio® (m/v):

$$\begin{aligned} 5 \text{ mL} &\rightarrow 100\% \\ x \text{ g} &\rightarrow 15\% \\ X &= 0,75 \text{ g de Ecovio}^{\circledast} \end{aligned}$$

- 8% de liga semicondutora (m/m):

$$\begin{aligned} 0,75 \text{ g} &\rightarrow 100\% \\ X \text{ g} &\rightarrow 8\% \\ X &= 0,06 \text{ g de liga semicondutora} \end{aligned}$$

A eletrofiação ocorreu em sequência, onde a solução foi transferida para uma seringa de vidro com agulha metálica que foi posicionada sobre uma bomba de infusão configurada para promover uma vazão de 0,5mL/h durante todo o processo. À frente da seringa foi posicionada uma placa coletora metálica com a sua superfície revestida por papel manteiga para facilitar a remoção da membrana, pois assim, não se faz necessário raspar a superfície da placa, evitando possíveis deformações nas fibras.

A placa coletora recebe aterramento e é conectada ao polo negativo de uma fonte de alta tensão enquanto na seringa a agulha metálica recebe o polo positivo. Esta conexão resulta na formação de um campo elétrico entre a solução polimérica e a placa coletora. A diferença de potencial (ddp), entre a ponta da agulha e a placa coletora foi ajustada e permaneceu inalterada até o fim da construção da membrana.

Ao realizar uma eletrofição de teste usando os parâmetros (concentração de polímero de 15%, ddp de 15 kV e 15 cm de distância entre agulha e anteparo coletor) que também foram previamente estudados e apresentados no trabalho de Rosenberger (40), foi possível perceber que ao longo do processo ocorreu uma separação de fases na dispersão polimérica contida na seringa. A liga semicondutora que foi adicionado ao polímero começou a decantar e se acumular entre o êmbolo e a parede da seringa conforme é apresentado na **Figura 3.2**.

Esse resultado inesperado mostrou a necessidade de uma abordagem diferente para a incorporação do material ao polímero, uma vez que parte da liga adicionada, no momento da preparação da solução polimérica, não estava sendo eletrofiada com o polímero.



Figura 3.2: Presença de precipitado da liga semicondutora entre o êmbolo e parede da seringa.

Na tentativa de solucionar este problema aumentou-se a concentração de Ecovio® na solução e por consequência, a viscosidade da solução. Dessa maneira, o tempo de decantação das partículas da liga de Selênio-Gálio seria maior e uma quantidade menor da liga ficaria retida na seringa. Foi possível comprovar isso ao realizar o processo com 18% de Ecovio® na composição da solução polimérica. Para esta solução, a quantidade de decantado diminui bastante, mas como ainda foi perceptível, a dispersão foi descartada. Na sequência foi preparada uma solução com 20% de Ecovio®

e para esta solução não foi detectado nenhuma presença de depósito entre as paredes da seringa.

Determinados os parâmetros da dispersão polimérica (concentração da blenda polimérica e concentração dos solventes) os parâmetros da eletrofiação foram estudados na sequência. Para isso, foram posicionadas na placa coletora, com auxílio de fita adesiva, 2 a 3 lâminas de vidro em diferentes posições, pois durante a eletrofiação o foco da deposição das fibras muda conforme pode ser observado na **Figura 3.3**.

Posicionadas as lâminas de vidro, a eletrofiação foi iniciada com parâmetros pré-estabelecidos conforme apresentado na **Tabela 3.1**, até que 0,3 a 0,5 mL da solução foram convertidos em fibras. A lâmina que apresentou, por inspeção visual, maior quantidade de fibras foi selecionada e identificada.



Figura 3.3: Anteparo coletor metálico com deposição da membrana polimérica em diferentes pontos ao longo do processo de eletrofiação.

Depois de coletadas, as amostras foram analisadas em microscopia óptica, com a finalidade de identificar os parâmetros (distância entre agulha e anteparo coletor e ddp) que favorecem a formação de fibras com menor diâmetro e maior homogeneidade, prezando por um aumento na área superficial da membrana. Para essas medidas, foi utilizado um microscópio óptico Olympus modelo CX31, com câmera Olympus SC30 acoplada. A captura de imagens foi efetuada pelo software Analisis Get It.

Foram geradas duas imagens de pontos diferentes para cada lâmina. Os diâmetros das fibras obtidas nas imagens foram medidos com auxílio do software Quantikov Image Analyzer 10.1, onde foram escolhidas 10 fibras aleatoriamente – para cada imagem – e o diâmetro de cada uma dessas fibras foi medido em três pontos diferentes, ao longo do comprimento da fibra.

Tabela 3.1: Parâmetros para eletrofição de amostras em lâminas de vidro.

Amostra		Distância do coletor (cm)	ddp (kV)	Vazão (mL/h)
Amostra A – Fibras de Ecovio® (15% m/v) com Se ₉₀ Ga ₁₀	X1	15	15	0,5
	X2	15	20	
	X3	18	15	
	X4	18	20	
	X5	22	20	
	X6	22	15	
	X7	22	12	
Amostra B – Fibras de Ecovio® (20% m/v) com Se ₉₀ Ga ₁₀	Y1	16	15	0,5
	Y2	16	20	
	Y3	18	15	
	Y4	18	20	
	Y5	20	15	
	Y6	20	20	
	Y7	22	15	
	Y8	22	20	

3.1.2 Planejamento experimental 2

Após as observações do planejamento experimental inicial, foi realizado um novo estudo com a intenção de se identificar as condições experimentais que resultariam em menor diâmetro das fibras e alcançar uma dispersão eletrofiada estável que produziria fibras sem a presença de *beads*¹. Para isso as ligas foram condicionadas em ultrassom com a finalidade de obter partículas menores para uma dispersão mais estável e, conseqüentemente, as partículas fossem de fato eletrofiadas.

O equipamento utilizado foi um sonicador ultrassônico Eco-sonics (Ultroniq), com frequência de 20kHz, potência ultrassônica máxima de 500 Watts. A microponeta utilizada é composta de titânio e possui 4 mm de diâmetro.

O condicionamento em ultrassom foi igual para as duas ligas. As partículas foram adicionadas em um recipiente contendo álcool isopropílico e submetidas a três seções ultrassônicas de 20 minutos trabalhando a 60% de sua potência máxima. Após

¹ Termo em inglês para a deformação que ocorre na fibra em forma de conta.

cada sessão, o aparelho ficou em resfriamento por 10 minutos e o processo foi repetido até que as três sessões fossem concluídas. Posteriormente a solução foi submetida a agitação magnética com aquecimento de 50 °C para a volatilização do álcool isopropílico.

Para a obtenção de amostras das fibras com os novos parâmetros, a preparação da dispersão foi realizada de forma distinta das anteriores. A homogeneização do polímero no solvente foi realizada sob aquecimento de $50 \pm 10^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 4 horas. A agitação foi continuada em temperatura ambiente por mais 20 horas e então a liga foi adicionada. Após a adição da liga novamente a solução foi levada ao agitador magnético onde permaneceu por pelo menos mais 12h. Para a membrana de Ecovio® puro foram 32h de agitação em temperatura ambiente após o aquecimento.

Após agitação, um banho ultrassônico de 25 minutos foi realizado em todas as soluções poliméricas preparadas para garantir maior dispersão das partículas e então ser iniciada a eletrofiação das membranas. Essas membranas com 16% de Ecovio®, foram produzidas em três concentrações das ligas, na dispersão: 6, 8 e 10%, em relação a massa de polímero.

A obtenção e coleta das novas fibras pode ser apresentada em cinco etapas:

- 1) Produção de 5 dispersões poliméricas com concentrações de Ecovio® igual a 10, 12, 14, 16 e 18%.
- 2) Eletrofiação em lâmina de vidro em ddp entre 10 e 22 kV (variando 2 kV por amostra) com distância constante em 10 cm entre agulha e anteparo coletor.
- 3) Aumento de 2cm na distância e novo ciclo de coleta de amostras para as ddp (mencionadas na etapa 2) até atingir 18 cm.
- 4) Caracterização visual da densidade de beads em cada lâmina com auxílio de microscópio óptico e determinação das variáveis (concentração de polímero, ddp e distância) mais favoráveis para a produção de uma membrana com fibras homogêneas por meio da mensuração dos diâmetros das fibras conforme planejamento experimental anterior.
- 5) Eletrofiação de 3 membranas contendo 6, 8 e 10% de cada liga semicondutora utilizando os parâmetros, e concentração de Ecovio®, determinados no item 4.

Ao realizar a eletrofiação das membranas com as ligas que passaram pelo processo ultrassônico, nenhuma decantação foi perceptível nas amostras contendo liga de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$, mesmo quando a concentração de Ecovio® foi mantida em 16% e a concentração da liga foi aumentada de 6% para 8% e posteriormente para 10%. Por

outro lado, nas amostras contendo $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$, também contendo concentração de Ecovio® a 16%, ocorreu a decantação da liga quando sua concentração foi elevada a 10% da massa do polímero. Sendo assim, optou-se por não produzir amostras com esta concentração de liga no polímero, uma vez que a concentração de liga na membrana não corresponderia àquela adicionada à dispersão polimérica.

A mensuração dos diâmetros foi realizada apenas nas lâminas que apresentaram grande homogeneidade nas fibras para assim determinar os parâmetros de trabalho.

3.2. Caracterização Físico-Química das membranas

3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com ATR (Attenuated Total Reflectance)

A incorporação da liga semicondutora às fibras do polímero foi avaliada por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com ATR (Attenuated Total Reflectance). Nesse processo, as membranas foram cortadas em pequenas tiras e postas no equipamento que executou 6 varreduras em 3 pontos distintos de cada amostra. Os espectros foram tomados na faixa de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , com resolução de $0,0125\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Para esta análise foi usado o equipamento Perkin-Elmer Frontier MIR + SP10 STD com módulo ATR.

As amostras do segundo planejamento experimental foram submetidas a mesma análise, alterando apenas a resolução para $0,0250\text{ cm}^{-1}$.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das membranas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento Quanta 250 e software xT Microscope Control v6.2.11 nas dependências da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Neste equipamento, a membrana foi fixada em um suporte com auxílio de fita dupla face de carbono. O mesmo processo foi realizado com os pós de ligas semicondutoras $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$, $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ e Se cristalino.

Usando as imagens de MEV, o diâmetro das fibras e das partículas de cada pó foram mensurados pelo software Quantikov Image Analyzer 10.1, usando 20 fibras/partículas escolhidas aleatoriamente nas imagens de MEV com ampliação de 2000 vezes. Esse processo foi realizado para todas as amostras de membranas e pós.

3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)

As propriedades térmicas e os efeitos decorrentes das interações entre polímero e as ligas de selênio-gálio nas membranas foram verificados em análise de

calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um analisador térmico Mettler - Toledo, onde as condições experimentais utilizadas foram: massa da amostra entre 5 e 10 mg disposta em cadinho de alumínio, atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min., taxa de aquecimento de 10 °C/min. iniciando em 25 °C até atingir 550 °C para as amostras da seção 3.1.1 enquanto as amostras da seção 3.1.2 foram aquecidas até 190 °C e depois resfriadas com taxa de 10 °C/min.

Para verificar a estabilidade térmica das membranas eletrofiadas, foram realizadas análises de termogravimetria (TGA) no equipamento Mettler – Toledo, DSC1 em cadinho de alumínio vedados. As condições experimentais aplicadas foram: atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de 50 mL/min., taxa de acréscimo de temperatura de 10°C/min., intervalo de temperatura de 25 a 550 °C e massa da amostra entre 5 e 10 mg. Os termogramas foram realizados nas dependências da empresa Prati-Donaduzzi.

Com o auxílio do software OriginPro foram calculadas as entalpias específicas de transição vítrea, de fusão e de cristalização do PBAT, PLA e Selênio. Também foi calculado o grau de cristalização da membrana de Ecovio® e das membranas onde o semicondutor foi incorporado. Para isso o gráfico construído foi de fluxo de calor (P [J/s]) em função da temperatura (T[°C]), assim a área abaixo da curva é o valor de energia envolvida no processo.

No DSC o fluxo de calor entrega para a amostra é dado por:

$$\varphi = \frac{dq}{dt}$$

A taxa de acréscimo/diminuição de temperatura pode ser escrita como:

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

A razão entre o fluxo de calor e a taxa de aquecimento, à pressão constante, é:

$$\frac{\varphi}{\beta} = \frac{dq/dt}{dT/dt} = \frac{dq_p}{dT} = C_p$$

À pressão constante

$$dq_p = dH = C_p dT = \frac{\varphi}{\beta} dT$$

O que resulta a variação da entalpia para cada evento dada pela equação:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\varphi}{\beta} dT$$

3.4. Difração de Raios X

As membranas também foram submetidas a difração de raios x, onde buscou-se verificar se ocorreram cristalizações do semicondutor e possíveis alterações na estrutura do polímero devidas a incorporação da liga ao polímero. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ entre 4° a 50° com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. (passo= $0,02^\circ$) em aparelho Miniflex 600 da Rigaku equipado com detector D/Tex Ultra. O aparelho operou a 40 kV, 15 mA e a radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre. Os difratogramas foram realizados nas dependências da empresa Prati-Donaduzzi.

3.5. Espectroscopia fotoacústica

As membranas foram produzidas a partir de uma dispersão polimérica de Ecovio® + Ligas semicondutoras de selênio-gálio. Portanto, a caracterização das membranas quanto a apresentar caráter semicondutor foi efetuado com a determinação da energia de banda proibida (*band gap*). A maneira mais simples de se efetuar essa determinação é encontrar o comprimento de onda em que as extrapolações da linha de base (absorção nula) e da borda de absorção se cruzam. Porém, a análise proposta por McLean (39) e Tauc (40) fornece mais informações. Segundo McLean:

$$\alpha h \nu = A (h \nu - E_g)^{1/n}$$

onde E_g é a energia do *band gap*, ν é a frequência da radiação incidente, α é o coeficiente de absorção óptica, h é a constante de Planck e A é uma constante. Quando $n=2$ a transição permitida e direta, para $n=1/2$ a transição será permitida e indireta. Espectros de absorção óptica fornecem a propriedade óptica necessária para, com a utilização da equação acima, se proceder a determinação da energia do *band gap*.

O caráter espalhador de luz das membranas formadas pelas fibras do polímero Ecovio® torna a análise por espectroscopia de absorção convencional muito dificultada. A espectroscopia fotoacústica fornece um espectro de absorção em que o espalhamento de luz não apresenta problema. Assim, os espectros de absorção na região UV/Vis do espectro eletromagnético foram realizados pela técnica fotoacústica. Esses espectros foram adquiridos em aparato fotoacústico montado em bancada ótica consistindo de: lâmpada de Xe a arco Oriel como fonte de radiação, monocromador Cornerstone 130 1/8 m Oriel, modulador óptico (chopper) Thorlabs, célula fotoacústica munida de microfone e preamplificador Bruel & Kjaer e amplificador Lock-In SR810 da Stanford Research System. O aparato conta ainda com filtros para eliminação de 2ª ordem de difração e a aquisição dos dados é realizada por software elaborado em

linguagem LabView. Todos os espectros foram tomados na faixa de comprimentos de onda de 250 a 1995 nm, com passo de 5 nm e normalizados com carbon black. A espectroscopia fotoacústica foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) da Universidade Federal do Paraná de Curitiba/PR coordenado pelo Prof. Dr. Kleber Daum Machado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Microscopia óptica

4.1.1 Planejamento experimental 01

Como o objetivo da eletrofição é obter uma membrana com grande área superficial, foram considerados bons resultados de fibras aqueles que apresentam a menor densidade de *beads* e o menor diâmetro médio das fibras. Diante disso, a primeira verificação nas amostras levadas para análise de microscopia foi a densidade de *beads* nas fibras. Para isso foi utilizada a objetiva 10x (escala de 100 μ m), assim, foi possível visualizar uma gama maior de fibras e beads.

A **Tabela 4.1** apresenta os valores dos diâmetros das fibras, avaliados seguindo o procedimento descrito na subseção 3.1.1. Nela são apresentados os valores médios dos diâmetros, os menores e maiores diâmetros de fibra para cada amostra e o desvio padrão da média.

Tabela 4.1: Valores dos diâmetros das fibras coletadas em lâmina de vidro.

Amostra	Distância do coletor (cm)	ddp (kV)	Vazão (mL/h)	Diâmetro Médio (μ m)	Diâmetro (menor) (μ m)	Diâmetro (maior) (μ m)	Desvio padrão (μ m)	
EcoVio® 20% + Se ₉₀ Ga ₁₀	Y1	16	15	1,8	0,9	3,3	0,6	
	Y2	16	20	1,4	0,8	3,2	0,4	
	Y3	18	15	1,4	0,8	3,6	0,7	
	Y4	18	20	0,5	1,1	0,8	1,5	0,1
	Y5	20	15	1,6	0,6	4,0	0,9	
	Y6	20	20	1,6	0,9	5,3	1,0	
	Y7	22	15	1,7	0,8	3,6	0,7	
	Y8	22	20	1,7	0,9	7,0	1,3	

Pela análise dos valores dos diâmetros das fibras, apresentados na **Tabela 4.1**, constata-se que estes variaram com a ddp aplicada para as distâncias de 16 e 18 cm, diminuindo o diâmetro com o aumento da tensão aplicada. Ao continuar aumentando a distância os diâmetros médios variaram positivamente. Logo, se levado em consideração apenas os dados de medida dos diâmetros, a amostra Y4 é a que apresenta melhores parâmetros para uma membrana com maior área superficial. Porém,

ao analisar as imagens, como é apresentado na sequência, é possível observar uma grande densidade de beads nessa amostra.

As imagens obtidas da membrana contendo Ecovio® são apresentadas em duas etapas. Primeiramente variando a distância do alvo coletor enquanto a ddp permanece constante em 15kV (**Figura 4.1**) e, na sequência (**Figura 4.2**), variando distância do alvo coletor com ddp constante em 20kV.

Nessas imagens é possível observar que as amostras Y1, Y2, Y3 e Y4 apresentaram uma grande quantidade de *beads* ao longo das fibras. Logo, e a variação da distância até 18 cm pouco afetou na diminuição da densidade de *beads*. Por outro lado, as amostras posteriores (Y5-Y8) apresentaram fibras com uma quantidade muito menor de *beads*, sendo que a amostra Y6 aparentou ter a melhor qualidade de fibras eletrofiadas e por conta disto os parâmetros escolhidos para a eletrofiação desse primeiro planejamento experimental foram: Distância do coletor de 20 cm, ddp de 20k e vazão de 0,5 mL/h para as membranas de Ecovio® 20%.

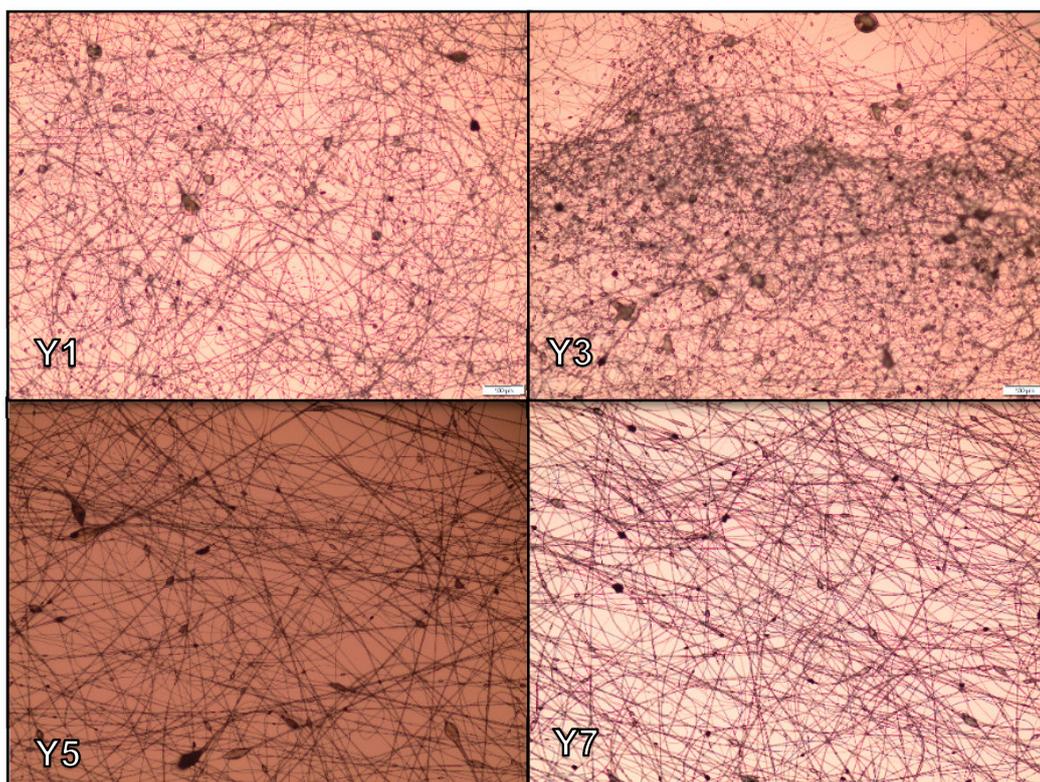


Figura 4.1: Imagens ao microscópio óptico de fibras de Ecovio® 20% +Se₉₀Ga₁₀ com variação da distância do alvo coletor a ddp constante de 15kV, sendo Y1 16 cm, Y3 18 cm, Y5 20 cm e Y7 22 cm.

Conforme é apresentado na **Figura 4.1**, é possível verificar que a variação de distância (16 cm) referente à imagem Y1 e a distância (18 cm) referente à imagem Y3

gerou um aumento na densidade de *beads*, porém, ao aumentar ainda mais a distância, como é exibido na imagens Y5 e Y7, verifica-se que a densidade de *beads* diminui.

A **Figura 4.2**, apresenta as imagens de microscopia óptica de fibras que foram eletrofiadas sob ddp de 20kV em distâncias variando de 15 cm a 22cm.

Já nas amostras seguintes (Y5-Y8) a variação da ddp teve impacto apenas no desvio padrão da média, pois pode-se observar uma variação maior nos diâmetros das fibras. Também é possível notar que o aumento da distância de 16 para 18 cm favoreceu a diminuição do diâmetro das fibras, porém, um aumento subsequente da distância causa aumento do diâmetro das fibras, mesmo com o aumento da ddp.

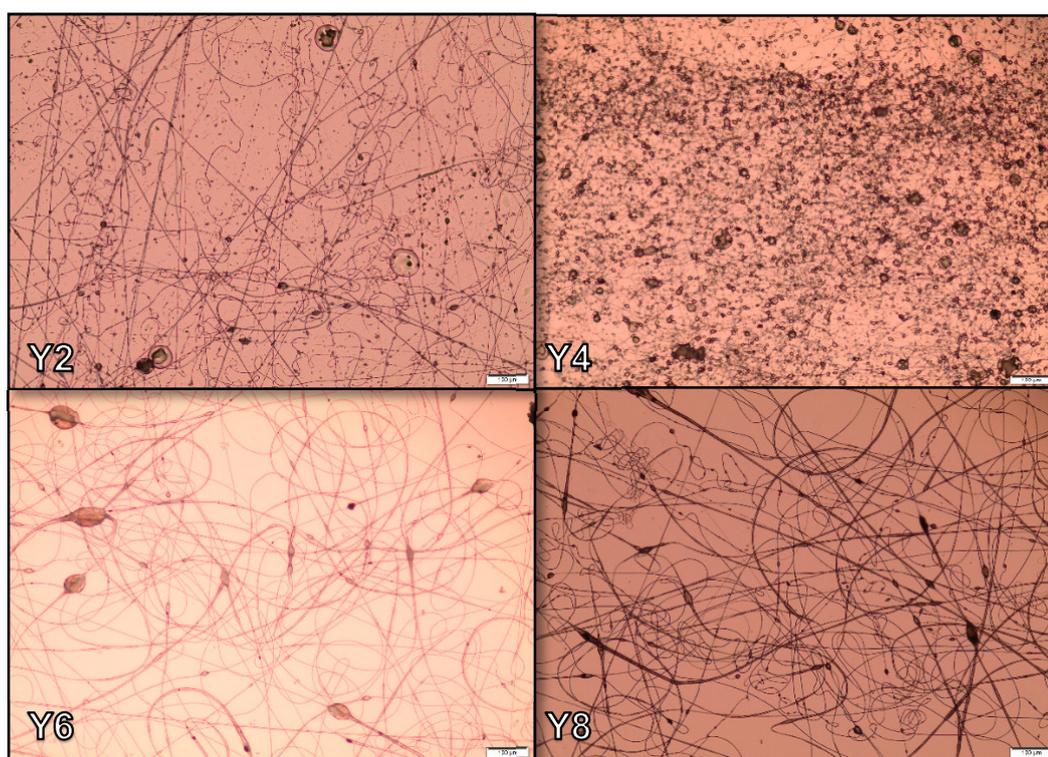


Figura 4.2: Imagens ao microscópio óptico de fibras de Ecovio® 20% +Se₉₀G_{10a} com variação da distância do alvo coletor a ddp constante de 20kV, sendo Y2 16 cm, Y4 18 cm, Y6 20 cm e Y8 22 cm.

Como apresentado na introdução, o aumento da concentração de polímero na dispersão eleva a viscosidade e por consequência faz com que a tensão superficial aumente. Logo, em concentrações mais altas a tensão superficial do polímero tem forças maiores e se torna menos suscetível às forças de alongamento causadas pelo campo elétrico, o que explica os diâmetros de escala micrométricas.

4.1.2 Planejamento experimental 02

Conforme explicado no item 3.1.2, dentre as amostras obtidas após o novo planejamento experimental apenas foram mensurados os diâmetros das fibras que não apresentaram *beads*. Dentro desse grupo de amostra estão todas as lâminas obtidas da dispersão de Ecovio® 16% (**Figura 4.3**).

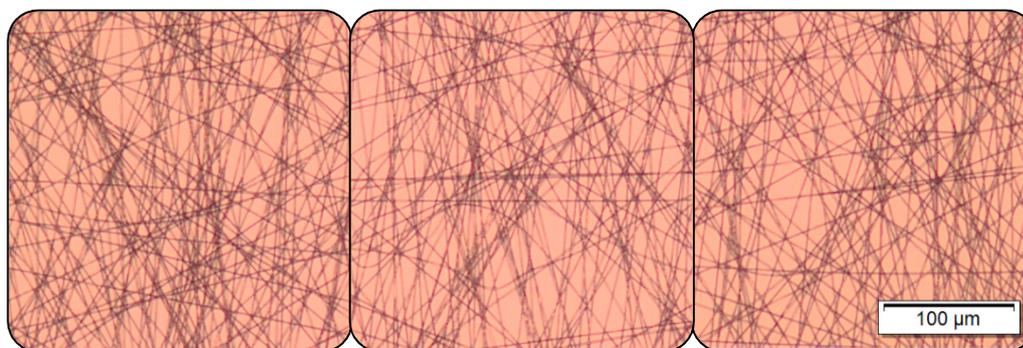


Figura 4.3: Fibras de Ecovio® 16% eletrofiadas a um potencial de 16 kV e distância de 16 cm entre agulha e anteparo coletor.

A **Tabela 4.2** apresenta os parâmetros de obtenção das fibras em cada amostra e, a **Figura 4.4** os valores médios dos diâmetros das fibras. Com esses dados é possível perceber que o diâmetro médio das fibras não sofre alteração significativa, pois, considerando os desvios padrões, é possível considerarmos que os diâmetros são iguais.

Mesmo variando ddp e distância entre o alvo coletor e a agulha, não houve formação de *beads* nas fibras. Logo, foi de interesse descobrir se algum valor específico dessas variáveis favoreceu a formação de fibras com menor diâmetro e conseqüentemente uma membrana com maior superfície de contato.

Tabela 4.2: Parâmetro das fibras para cada amostra de Ecovio® 16%.

A1	10kV	10 cm	A11	10kV	14 cm	A21	10kV	18 cm
A2	13kV	10 cm	A12	13kV	14 cm	A22	13kV	18 cm
A3	16kV	10 cm	A13	16kV	14 cm	A23	16kV	18 cm
A4	19kV	10 cm	A14	19kV	14 cm	A24	19kV	18 cm
A5	22kV	10 cm	A15	22kV	14 cm	A25	22kV	18 cm
A6	10kV	12 cm	A16	10kV	16 cm			
A7	13kV	12 cm	A17	13kV	16 cm			
A8	16kV	12 cm	A18	16kV	16 cm			
A9	19kV	12 cm	A19	19kV	16 cm			
A10	22kV	12 cm	A20	22kV	16 cm			

Por outro lado, ao considerar os desvios padrões da média, podemos observar que algumas amostras têm menor variação de diâmetro médio. Logo, alguns parâmetros favorecem a produção de fibras mais homogêneas, sendo que o menor desvio padrão é obtido com ddp de 16 kV e distância do alvo coletor igual a 16 cm.

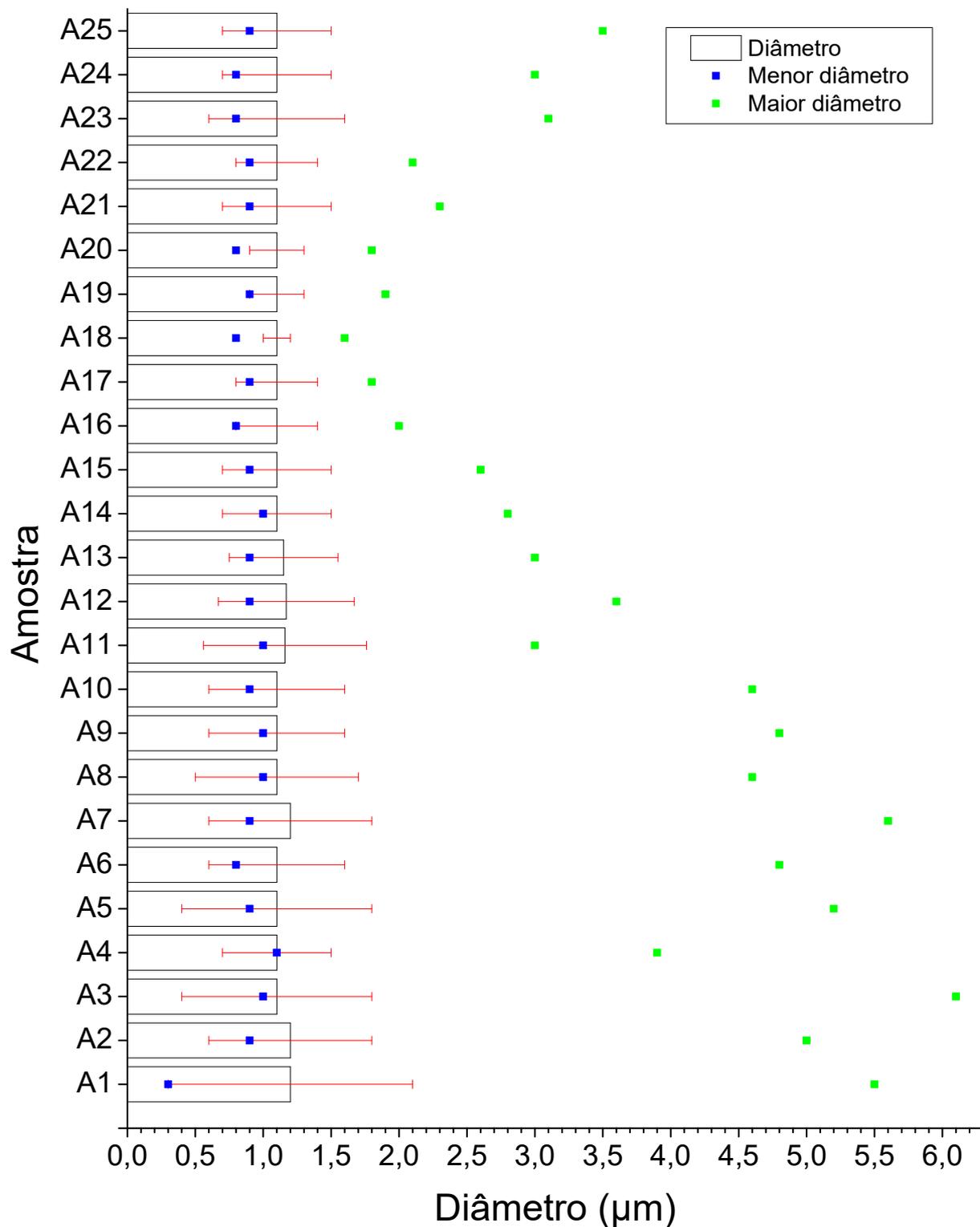


Figura 4.4: Diâmetro médio das fibras de Ecovio® 16% para cada amostra.

4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com ATR (Attenuated Total Reflectance)

Na sequência é apresentado na **Figura 4.5** até a **Figura 4.8** os espectros de transmitância na região do infravermelho, obtidos pela técnica FTIR/ATR, para as amostras de Ecovio®15% + Se₉₀Ga₁₀, Ecovio®15% + Se₉₅Ga₅, Ecovio®15% + Se cristalino e Ecovio® sem aditivos.

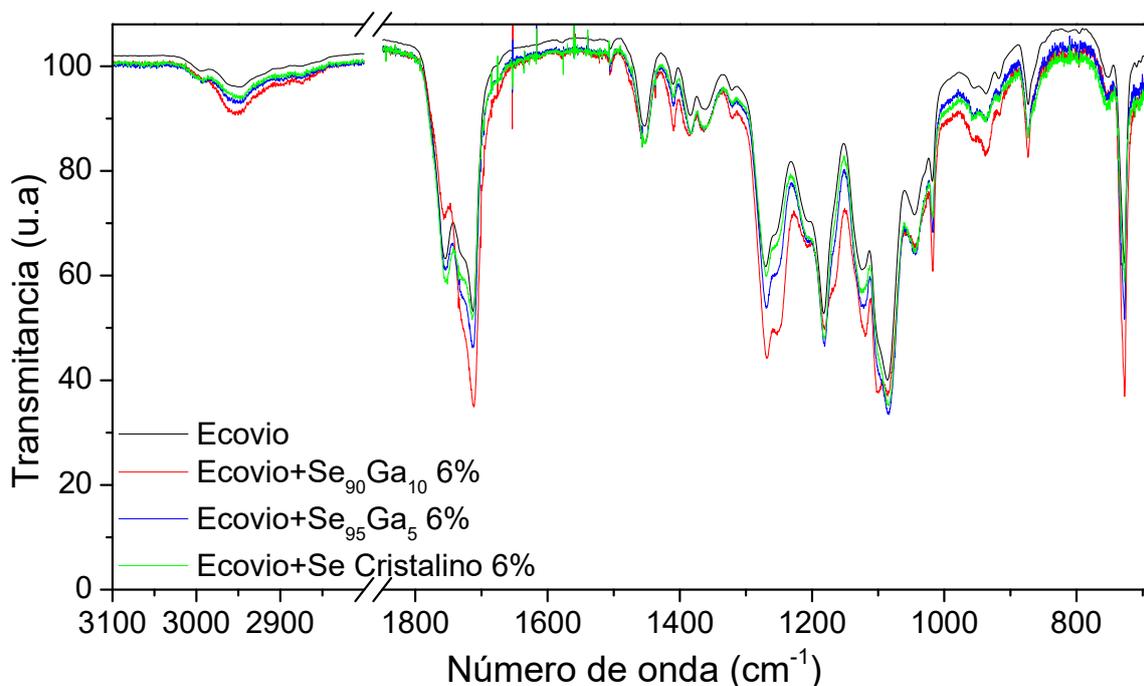


Figura 4.5: Espectro infravermelho das membranas de Ecovio®15% + Se₉₀Ga₁₀, Ecovio®15% + Se₉₅Ga₅, Ecovio®15% + Se cristalino e Ecovio® sem aditivos.

As bandas identificadas estão apresentadas na **Tabela 4.3**. É possível perceber que existe variação nas intensidades das bandas, porém, não ocorre deslocamento significativo para maiores ou menores energias. Logo, não há alterações nas ligações químicas do polímero e, portanto, nenhuma reação química ocorreu durante o processo.

As interações da liga semicondutora com o polímero podem ser observadas nas bandas de CO de ambos os polímeros (PLA e PBAT) e CH₂ do PBAT. Em 730 cm⁻¹ é possível observar que a banda referente ao estiramento CH₂ do PBAT aumenta sua intensidade conforme a concentração de gálio aumenta na membrana. O mesmo acontece com as bandas representantes dos estiramentos –CO– do PBAT (1015, 1100, 1120 cm⁻¹). Já em 1165 cm⁻¹ é observado o surgimento de um ombro que também é característico de estiramento –CO– do PBAT. Este, assim como os demais, também aumenta com o acréscimo da concentração de gálio na membrana.

A banda de estiramento -CO- do PLA (1080, 1180 cm^{-1}) também apresenta um aumento de intensidade com o acréscimo de gálio, porém, torna a diminuir em maiores concentrações.

Também são observados aumentos de intensidades no estiramento C-O do grupo carboxílico (1250 cm^{-1}), estiramento -CO- do PLA (1268 cm^{-1}), estiramento C-O do PBAT (1710 cm^{-1}) e na banda de deformação axial de C=O do PBAT (1730 cm^{-1}) todos associados ao aumento da concentração de gálio. Por outro lado, a banda de deformação axial de C=O do PLA (1755 cm^{-1}) diminui com o aumento da concentração de gálio na membrana.

Tabela 4.3: Identificação dos grupos vibracionais presentes no Ecovio®.

Região (cm^{-1})	Tipo vibracional	Polímero
2950	Estiramento assimétrica de CH_2	PBAT (41)
1710	Estiramento C-O	
1456, 1505, e 1580	Alongamento característico do grupo fenileno	
1410 e 1395	Flexão de $\text{-CH}_2\text{-trans}$ no plano	
1275 e 1100	Estiramento simétrico C-O	
731	Flexão de CH planar do anel fenileno	
2800-3000	Estiramento simétrico dos grupos axiais de CH em hidrocarbonetos saturados	Ecovio® (42)
2100-2300	Estiramento O-H em grupos de ácidos carboxílicos	
1720	Estiramento C = O	
1250-1050	Bandas atribuídas a estiramentos C-O (de grupos carboxílicos) e estiramento C-O-C	
720 e 1000	Deformação aromática =C-H fora do plano	Ecovio® (43)
1754 e 1730	Deformação axial de C = O de PLA e PBAT	
1453 e 871	São atribuídas ao -CH_3 e -CH- do PLA respectivamente	
1184, 1129, 1087 e 1268	Estiramentos -CO- , no PLA	
1104, 1120 e 1165	Estiramentos -CO- , no PBAT	
729	Estiramento -CH_2 do PBAT	

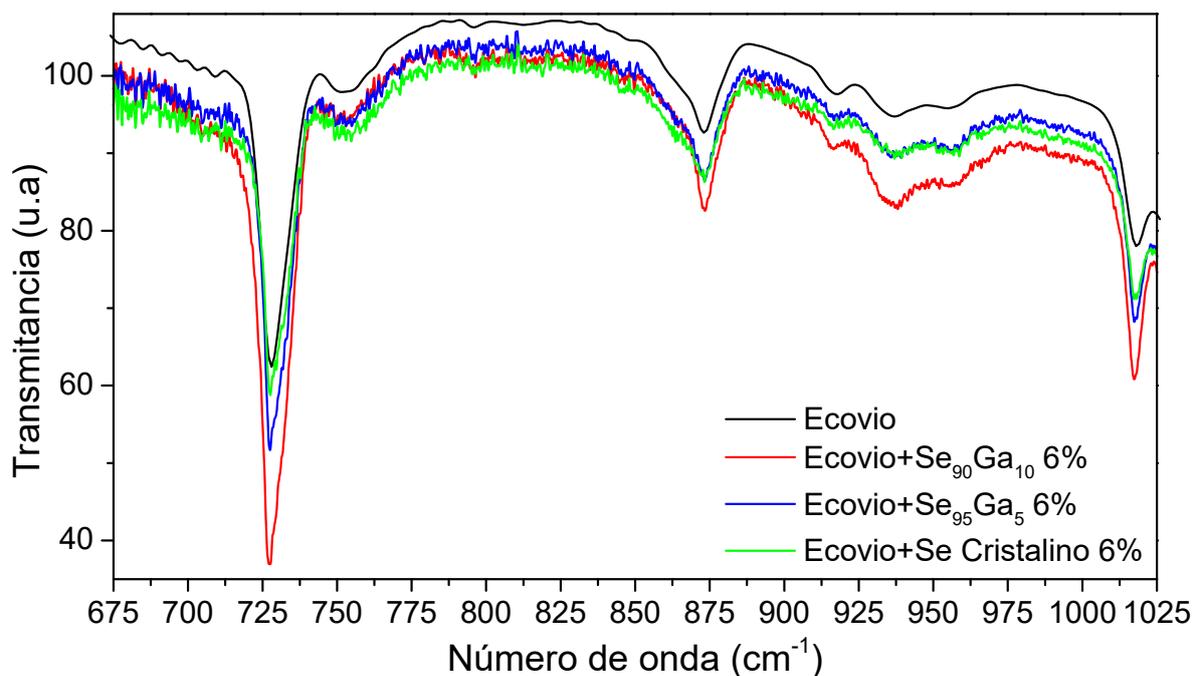


Figura 4.6: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio® 15% + Se₉₅Ga₅, b) Ecovio® 15% + Se₉₀Ga₁₀ e c) Ecovio® 15% + Se cristalino, na região de 675 a 1025 cm⁻¹.

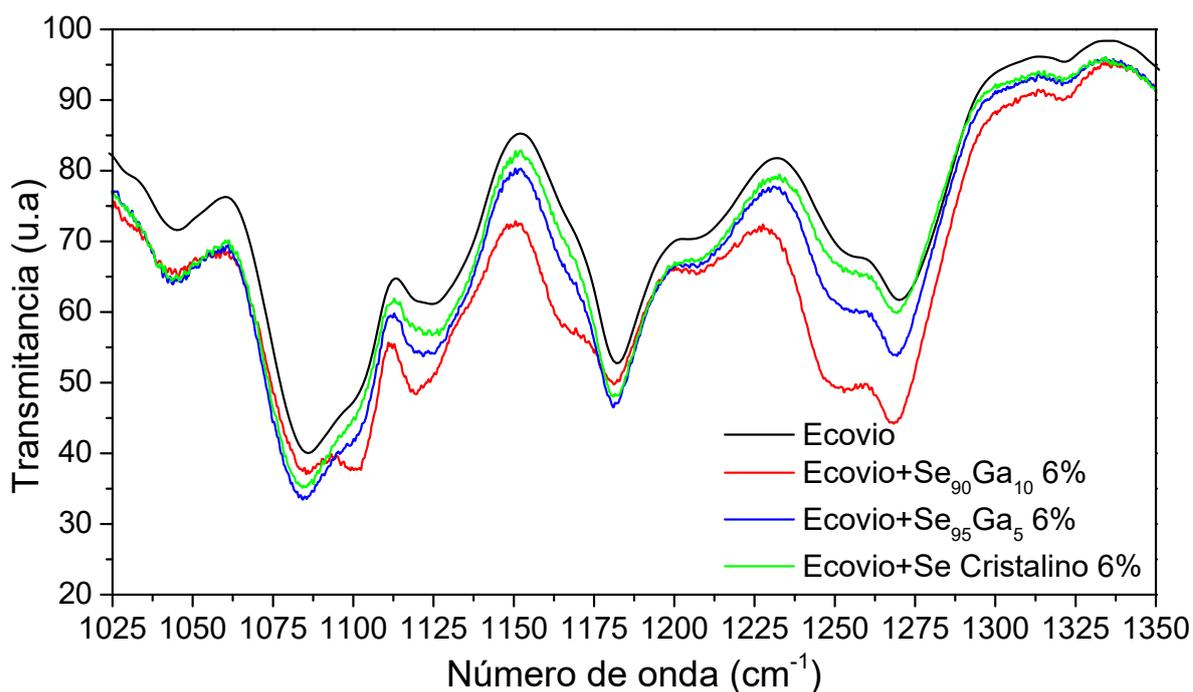


Figura 4.7: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio® 15% + Se₉₅Ga₅, b) Ecovio® 15% + Se₉₀Ga₁₀ e c) Ecovio® 15% + Se cristalino, na região de 1025 a 1350 cm⁻¹.

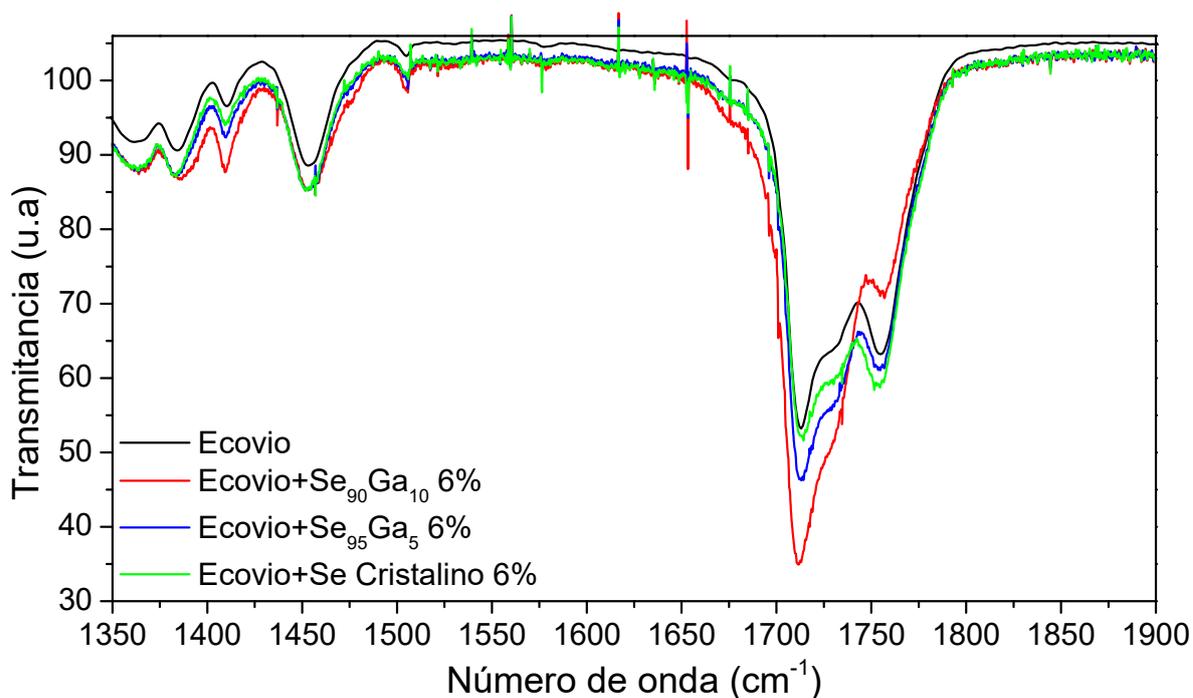


Figura 4.8: Espectro infravermelho das membranas de a) Ecovio[®] 15% + Se₉₅Ga₅, b) Ecovio[®] 15% + Se₉₀Ga₁₀ e c) Ecovio[®] 15% + Se cristalino, na região de 1350 a 1900 cm⁻¹.

Esses resultados indicam que a interação da liga com o polímero ocorre principalmente pela estabilização do gálio nos estiramentos do PLA e PBAT. Como foi observado um aumento seguido de diminuição nos estiramentos –CO– do PLA, é possível presumir que seus sítios ativos foram saturados. Esse efeito não é observado no PBAT devido a presença do anel benzeno.

O espectro para as membranas que tiveram as ligas tratadas em ultrassom (US) é apresentado na **Figura 4.9**. O espectro é apresentado em cinco faixas de número de onda para a melhor visualização das bandas presentes (**Figura 4.10** a **Figura 4.12**).

A **Figura 4.10** apresenta o estiramento –CO– do PBAT (1100 cm⁻¹) mais intensificado na membrana de Ecovio+Se₉₅Ga₅ 8% US (**B2**) e um ombro referente ao mesmo estiramento em 1165 cm⁻¹ nas amostras Ecovio+Se₉₀Ga₁₀ 10% US (**A3**) e **B2**.

Diferente das amostras referentes ao primeiro planejamento experimental, os espectros das membranas contendo as ligas submetidas ao processo ultrassônico não foram conclusivas quanto as mudanças de interações que podem ter ocorrido. Porém, é possível perceber que as membranas não assumem as mesmas características daquelas com as ligas sem o tratamento ultrassônico.

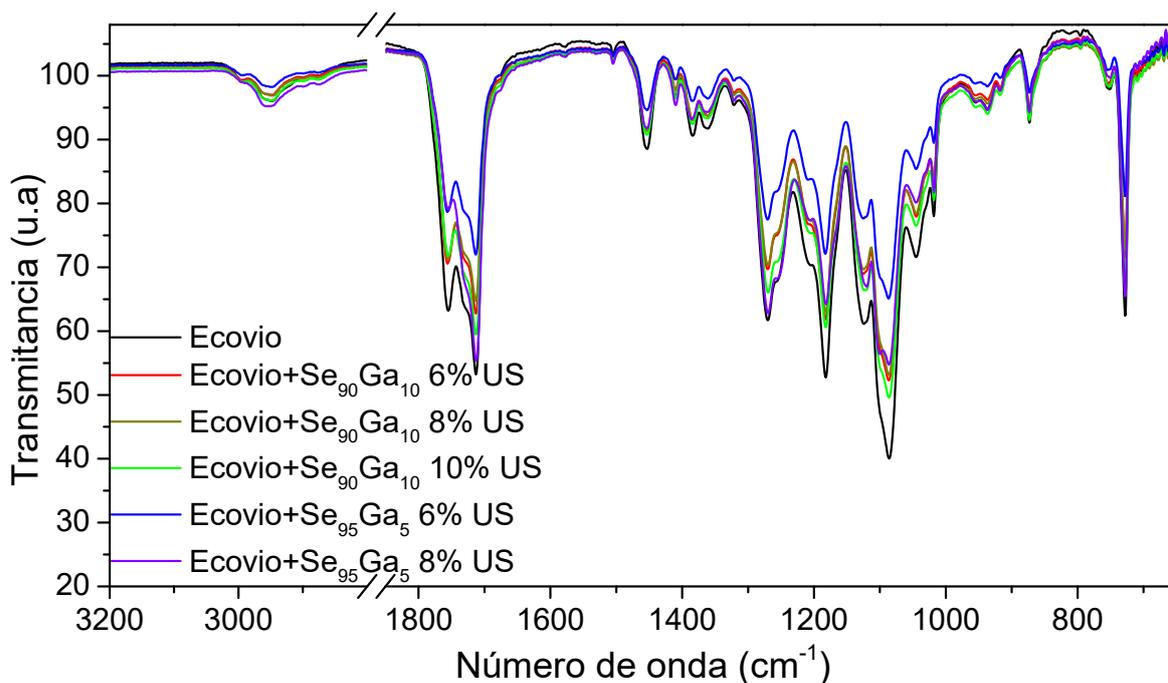


Figura 4.9: Espectro infravermelho das membranas de contendo as ligas **A** ($\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$) US e **B** ($\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$) US e Ecovio[®] sem aditivos.

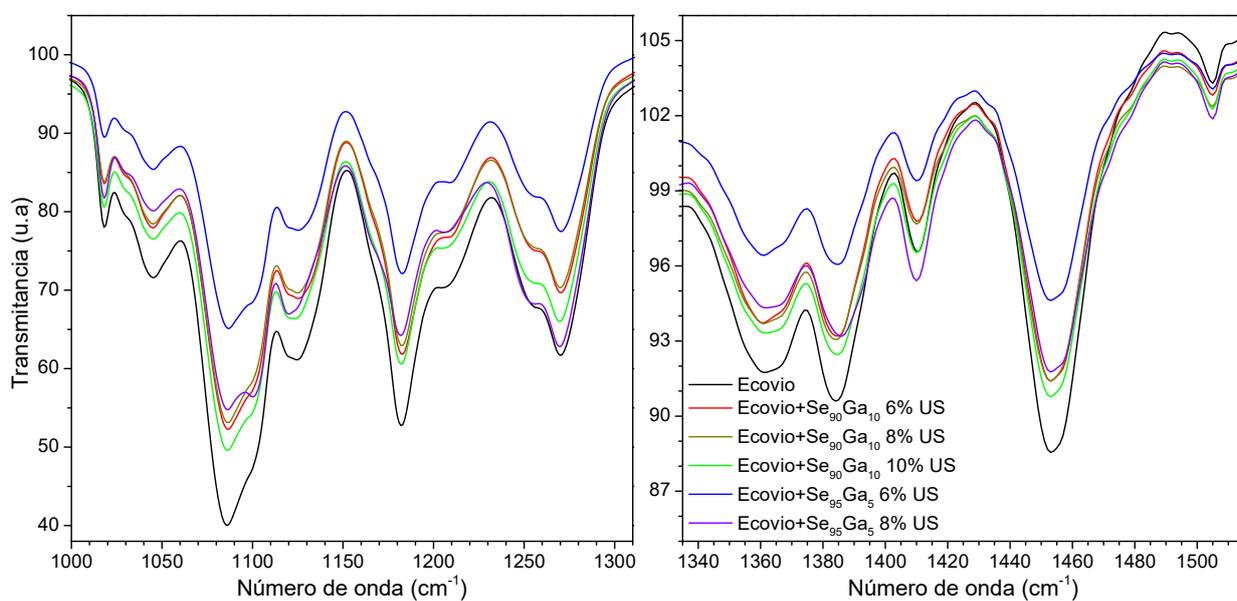


Figura 4.10: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas **A1**, **A2**, **A3** (6, 8 e 10% de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ respectivamente), **B1** e **B2** (6 e 8% de $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$), na região de 1000 a 1300 cm^{-1} e 1320 a 1530 cm^{-1} .

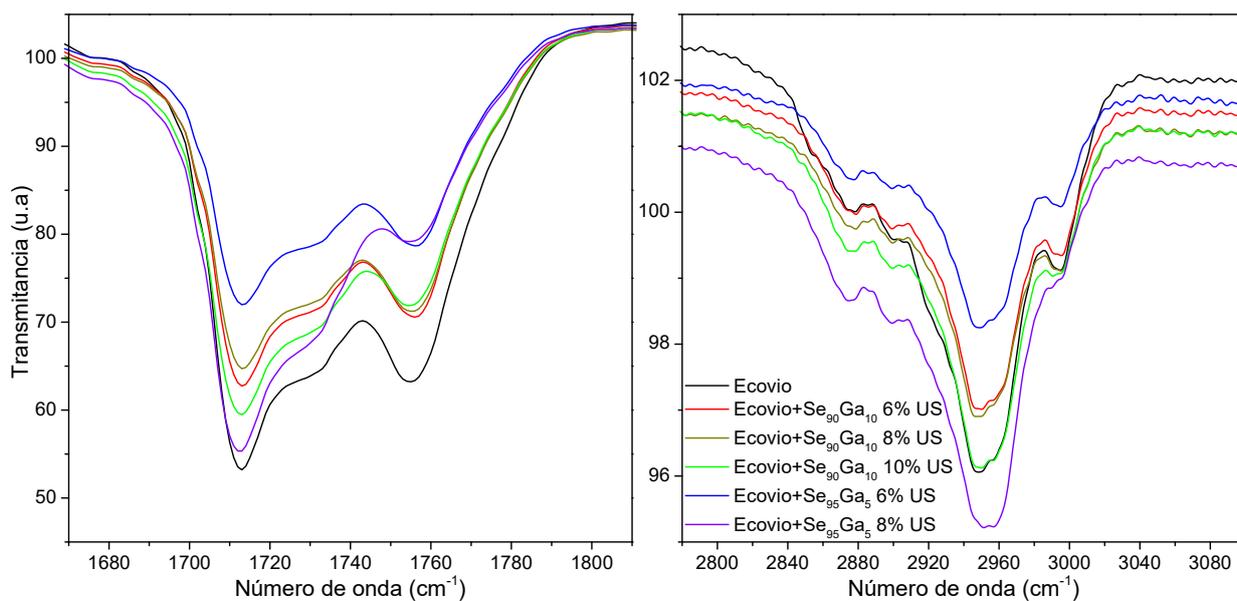


Figura 4.11: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas **A1**, **A2**, **A3** (6, 8 e 10% de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ respectivamente), **B1** e **B2** (6 e 8% de $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$), na região de 1670 a 1810 cm^{-1} e 2770 a 3100 cm^{-1} .

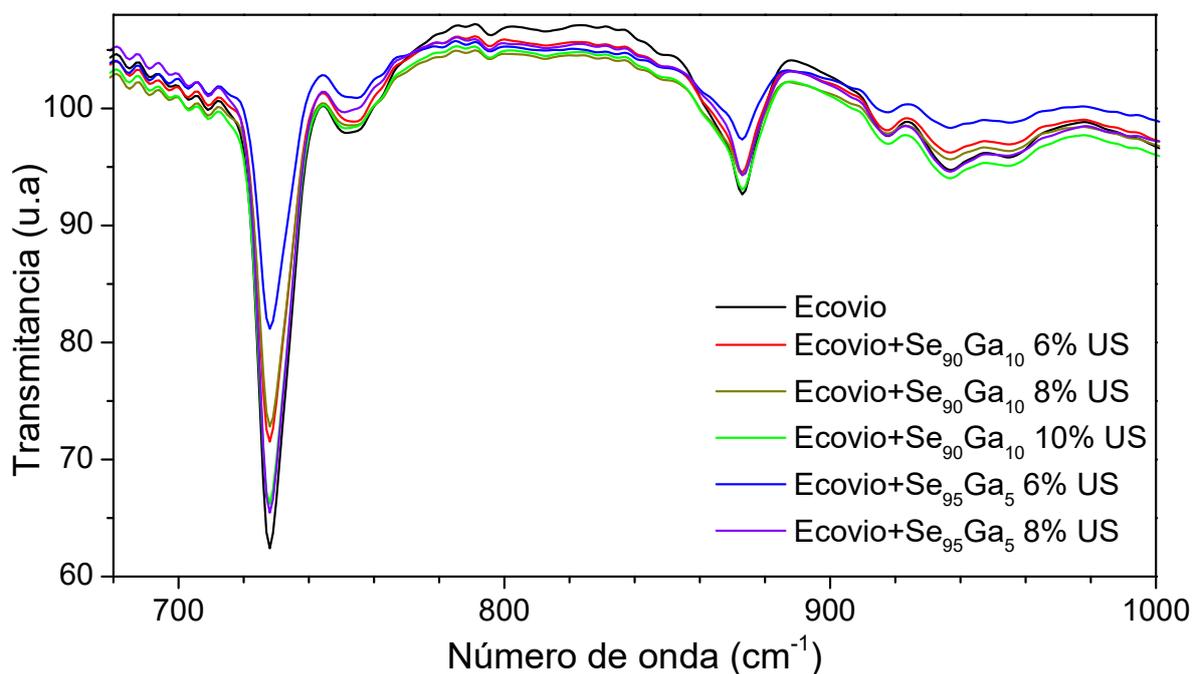


Figura 4.12: Espectro infravermelho das membranas contendo as ligas **A1**, **A2**, **A3** (6, 8 e 10% de $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ respectivamente), **B1** e **B2** (6 e 8% de $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$), na região de 690 a 1000 cm^{-1} .

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia

Como foi dito na subseção 4.1, a técnica de eletrofição foi realizada buscando obter membranas com maior área superficial possível, ou seja, era de interesse obter fibras homogêneas (sem beads) e com o menor diâmetro possível.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura os diâmetros das fibras que constituem cada membrana da subseção 3.1.1 foram mensurados e são apresentados na

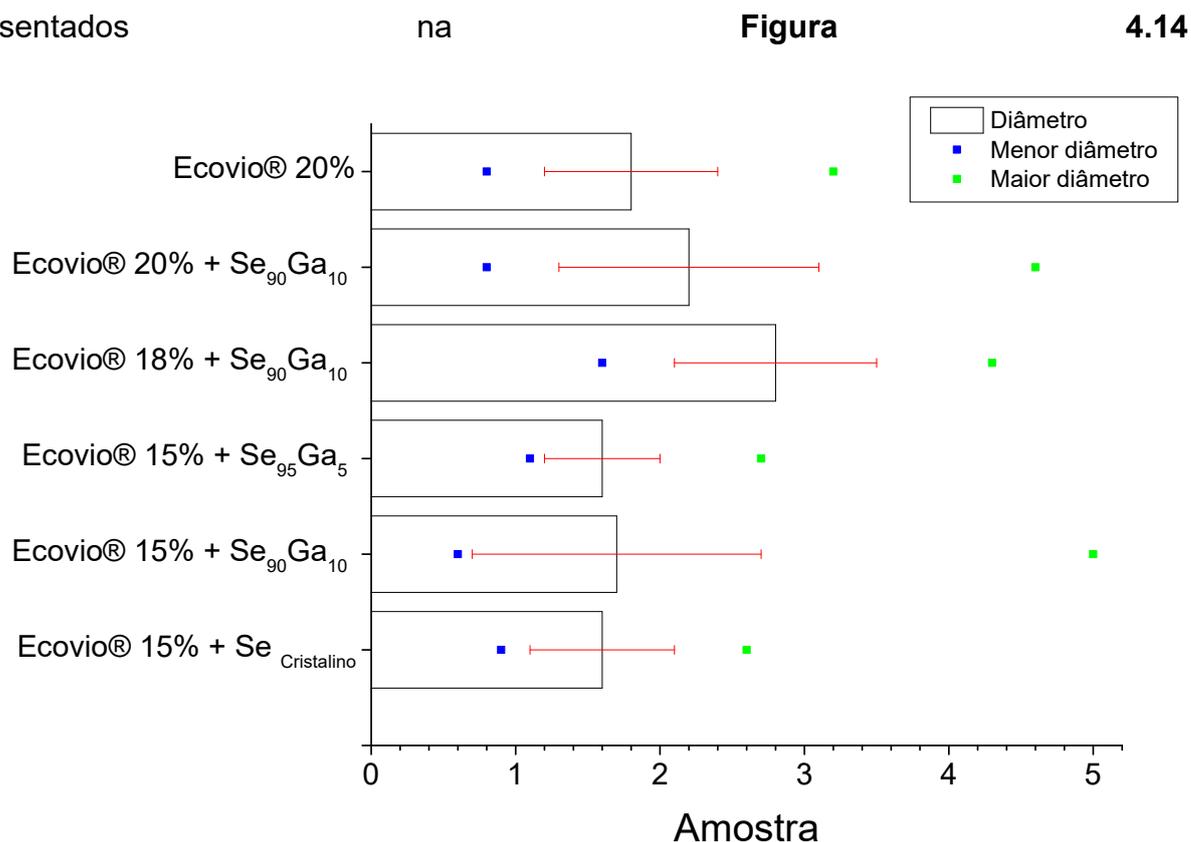


Figura 4.14: Diâmetro médio das fibras medidas nas imagens de MEV.

. Conforme é possível perceber nesses dados tabelados, o aumento da concentração do polímero resulta em fibras de diâmetro maiores. Esses dados corroboram os resultados de Yang (12), onde o aumento da massa molar (por meio do aumento da concentração de polímero) resulta num aumento de viscosidade e conseqüentemente em fibras de diâmetros maiores.

As imagens de MEV (**Figura 4.13 - Figura 4.17**) mostram muitas variações nos diâmetros das fibras (o que explica os desvios padrões elevados). Essa variação foi claramente identificada na membrana de selênio cristalino, onde algumas fibras não puderam ser medidas com exatidão devido ao seu diâmetro muito pequeno e, portanto, optou-se por uma imagem com maior ampliação para a realização dessas medidas

(apresentado com * na Figura 4.14

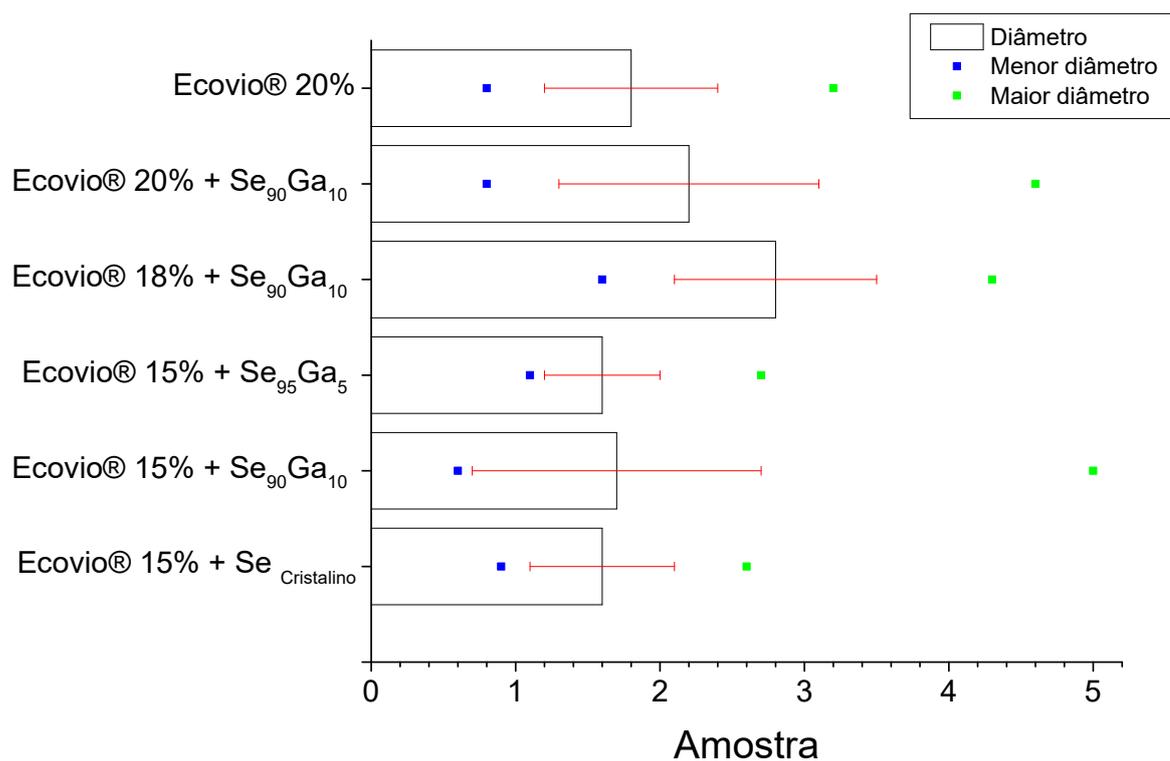


Figura 4.14: Diâmetro médio das fibras medidas nas imagens de MEV.

).

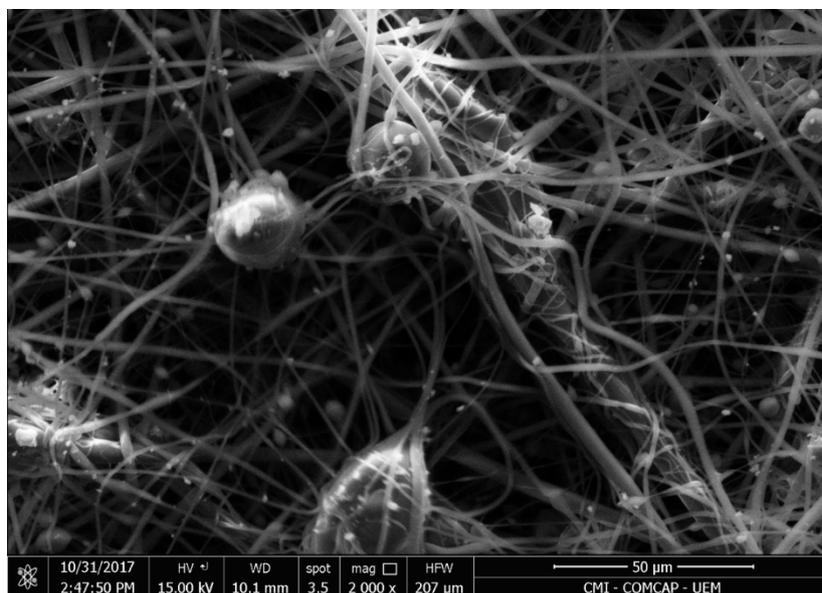


Figura 4.13: MEV da membrana de Ecovio® 20% com escala de 50 μm.

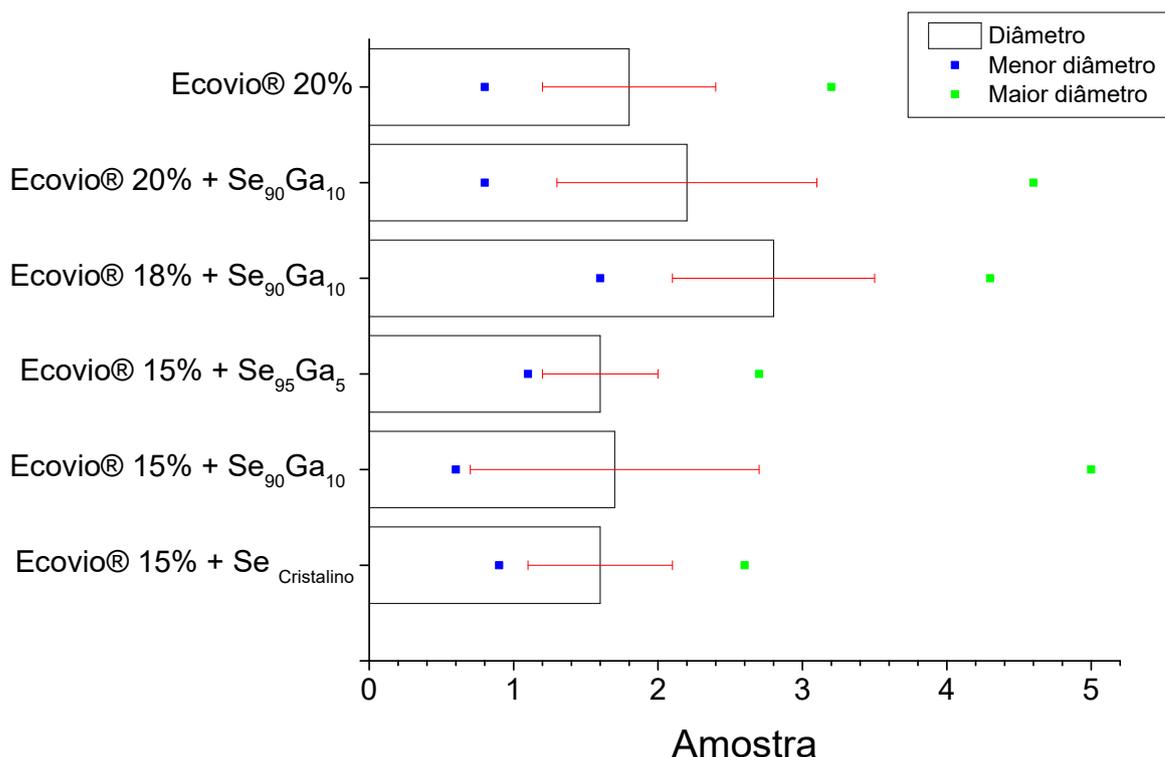


Figura 4.14: Diâmetro médio das fibras medidas nas imagens de MEV.

A **Figura 4.13** mostra claramente alguns aspectos a serem destacados. O primeiro deles, que merece ser destacado, é o comportamento morfológico das fibras que aparentam ter se “enrolado”. Além disso é possível notar a presença de inúmeros *beads* de tamanhos variados podendo ser resultado de entupimento da seringa ou outro influenciador externo. Outro motivo que possa explicar esses *beads* maiores são bolhas de solventes que eventualmente não evaporaram no processo de eletrofiação.

Na **Figura 4.15a** é possível perceber a presença de inúmeros *beads* de diferentes tamanhos. Além deles, algumas partículas são identificadas fora das fibras embora aparentam estar envolvidas por polímero. Os *beads* também apresentam formas diferentes, alguns mais esféricos e outros alongados.

Conforme relatado anteriormente é possível perceber que essas fibras apresentam diâmetros variados e muito pequenos em algumas regiões, sendo visualizadas com mais facilidade na **Figura 4.15b**.

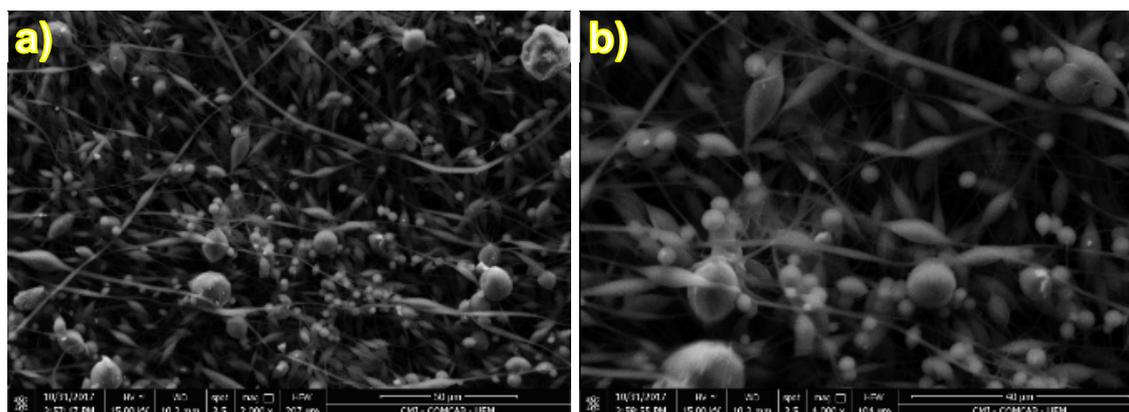


Figura 4.15: MEV da membrana de Ecovio® 15% + Se cristalino com escala de a) 50 μm e b) 40 μm .

A **Figura 4.16** apresenta as duas membranas que apresentaram fibras mais homogêneas. Na primeira (**Figura 4.16a**), poucos cristais estão a mostra, sendo que alguns destes aparentam estar aderidos a superfície das fibras. Por outro lado, a **Figura 4.16b** apresenta grande quantidade de fragmentos dispersos. Além disso, algumas partículas esféricas são apresentadas, o que sugere que sejam partículas de semicondutor envolvidas por polímero.

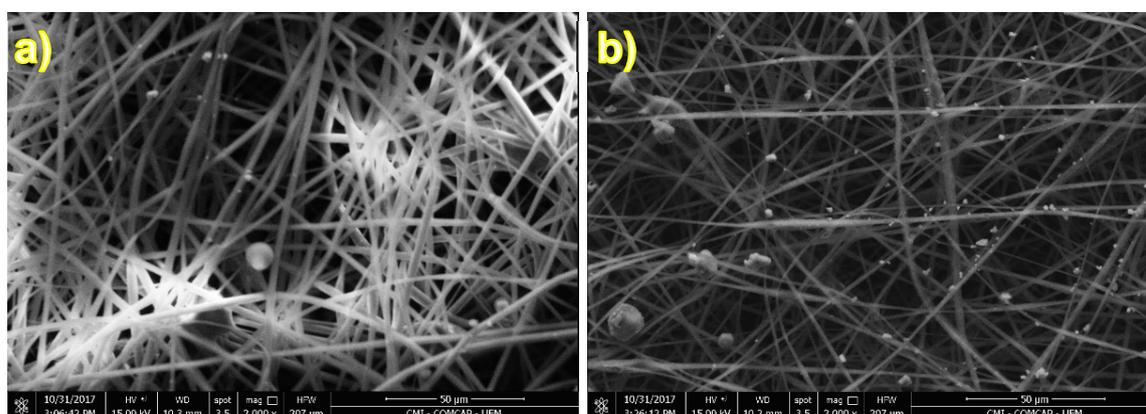


Figura 4.16: MEV da membrana de a) Ecovio® 18% + $\text{Se}_{90}\text{Ga}_{10}$ e b) Ecovio® 15% + $\text{Se}_{95}\text{Ga}_5$ com escala de 50 μm .

Em relação aos diâmetros das fibras, é possível perceber que a variação é pequena. O que é explicado pelo desvio padrão dos diâmetros médios das fibras

apresentados

na

Figura

4.14

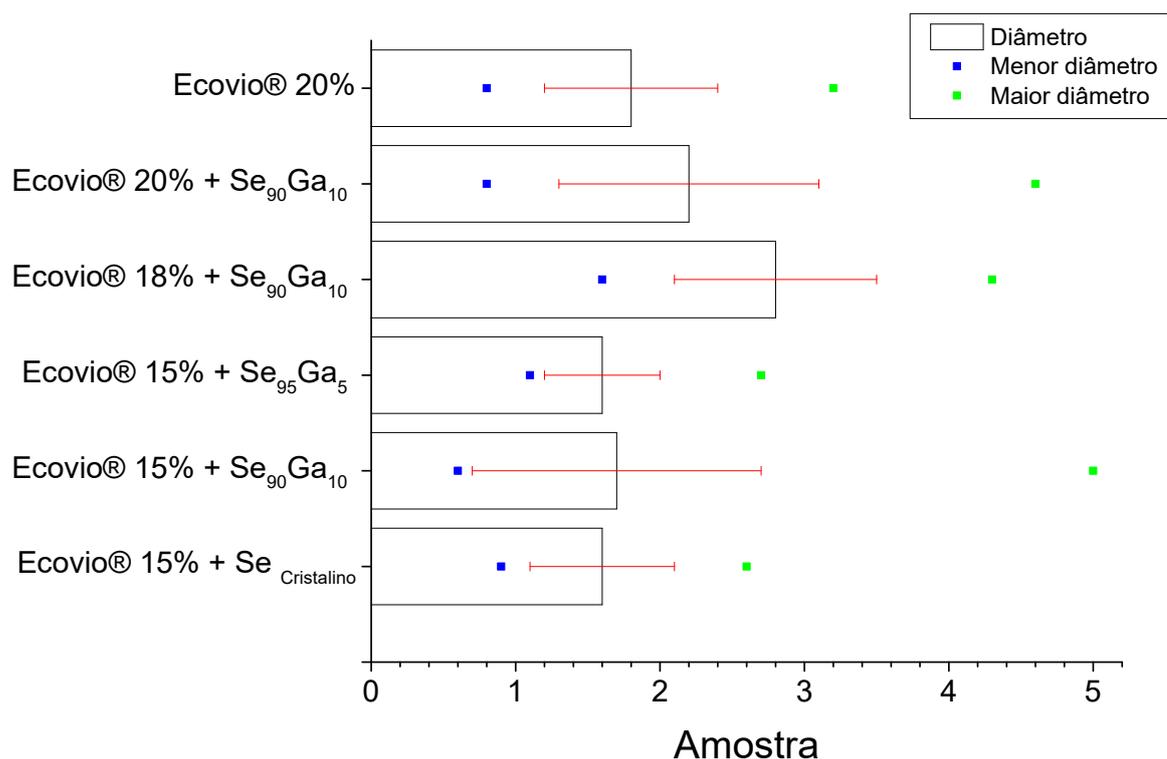


Figura 4.14: Diâmetro médio das fibras medidas nas imagens de MEV.

As membranas da **Figura 4.17**, apresentam algumas características vistas nas membranas anteriores. É possível notar a presença de partículas dispersas fora das fibras e grande quantidade de *beads* na **Figura 4.17a**, além dos diâmetros de fibras variados. Nessa mesma membrana é possível identificar um fragmento provavelmente originário à liga preso à uma fibra na região inferior-central da imagem. Esse é outro indício de que ocorreu incorporação da liga à membrana, conforme já foi observado anteriormente na caracterização em FTIR.