

Efeito da concentração de surfactante em ABS / argila por espectroscopia fotoacústica

Effect of the surfactant concentration in ABS/clay by photoacoustic spectroscopy

Carlos Guttemberg Ferreira dos Santos Soares

carlossoares@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Mariana de Magalhães Moia

marianoia@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Daniele Toniolo Dias

danieletdias@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Romeu Miqueias Szmoski

rmszmoski@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Eder Carlos Ferreira de Souza

ecfsouza@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Vinícius Mariani Lenart

vmilenart@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

RESUMO

Com o avanço da tecnologia foram criadas novas maneiras de fabricar peças. Neste contexto, surgiu a tecnologia de impressão 3D que consiste na criação de objetos via extrusão de plásticos. O material mais usado como obra prima para criação de novas peças é o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). Visando aprimorar o processo e a qualidade dos produtos fabricados através da impressão, surge a necessidade de melhorar as características termo-ópticas desse material. Nesta pesquisa, realizou-se a caracterização por espectroscopia fotoacústica, na região de 225 – 2450 nm, do ABS sem dopante; e com diferentes dopagens de citrato de sódio. Os resultados espectroscópicos auxiliaram na análise das possíveis modificações em função do aumento de dopagem, tendo seu reflexo nas intensidades de sinal fotoacústico de absorção referente as bandas de estireno e hidroxilas, mas não alterando a formação química original do material.

PALAVRAS-CHAVE: Energia de gap. Citrato de sódio. Copolímero.

ABSTRACT

With the technology advancement, new ways of manufacturing parts have been created. In this context, the technology of 3D printing was created, which consists in the creation of objects through the plastics extrusion. The most used material as a masterpiece for creating new parts is acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). In order to improve the process and the quality of the products manufactured through printing, the need arises to improve the material thermo-optical properties. In this research, the characterization was performed by the photo acoustic spectroscopy, in the 225 - 2450 nm region, for ABS without dopant; and with different doping of sodium citrate. The spectroscopic results aided in the analysis of the possible modifications as a function of the increase in doping, having its reflection in the photo acoustic absorption signal intensities, referring to the styrene and hydroxyl bands, but not altering the original chemical formation of the material.

KEYWORDS: Band gap. Sodium citrate. Copolymer.

Recebido: 30 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Com as tecnologias atuais tornou-se uma rotina a busca de melhores condições para realização dos produtos e processos em desenvolvimento, desde a otimização de tempo até a otimização de qualidade final do produto, com as características próximas a um ideal.

Na atualidade tornou-se possível a criação de peças em pequena escala dentro das próprias residências através da tecnologia de impressão 3D, a qual comumente utiliza-se como matéria prima o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) para a fabricação de peças através de extrusão do mesmo.

Com o objetivo de melhorar a qualidade de produto final na impressão 3D, buscou-se otimizar o ABS através da dopagem de citrato de sódio e avaliar suas características finais através da espectroscopia fotoacústica (DIAS, et al., 2017; MEIRA, 2013).

MÉTODOS

AMOSTRAS

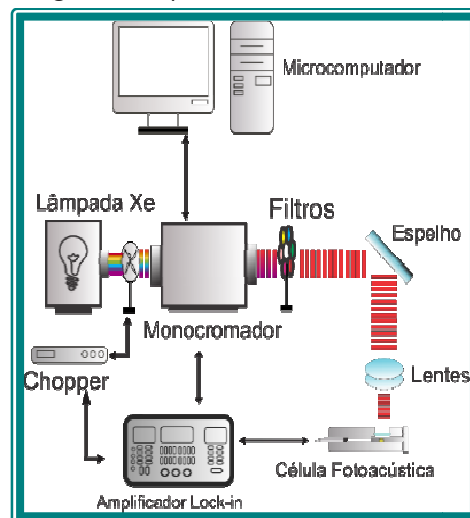
O ABS (denominado neste trabalho como puro) foi adquirido em forma de pellets, com proporções específicas de 25% de acrilonitrila, 15% de butadieno e 60% de estireno. Os pellets foram dissolvidos em acetona e misturados com 3% em peso de bentonita tratada com diferentes concentrações de surfactante (1; 2; 3; 5; e 10% de citrato de sódio di-hidratado). As amostras foram agitadas mecanicamente durante 24 h e depois secas à temperatura ambiente e prensadas a 200 °C. Para que as medidas de espectroscopia fotoacústica as amostras foram cortadas na forma de discos de 9 mm de diâmetro e ficaram com as seguintes espessuras aproximadas: 1% (145 ± 1) μm , 3% - (148 ± 1) μm , 5% - (139 ± 1) μm e 10% - (153 ± 1) μm , tendo quantidade em massa infinitesimalmente variante em cada amostra.

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

O efeito fotoacústico ocorre em uma célula constituída por um recipiente hermeticamente fechado preenchido por um gás (normalmente o ar), contendo uma janela de vidro, a qual possibilita a entrada de luz. Um feixe de luz modulada é aplicado na janela atingindo a amostra. Por um processo de desexcitação não radiativo, a radiação absorvida transforma-se em energia térmica. Utiliza-se a montagem representada pela Figura 1 para a realização de medidas dos espectros fotoacústicos de absorção. Uma lâmpada de Xenônio de 1000W (66926 Oriel) emite radiação. A luz é modulada por um *chopper* (SR540 *Stanford Research System*) e colimada na direção da fenda de entrada de um monocromador (74100 *Oriel*) de varredura e difratado em um comprimento de onda (λ) através de grades para as respectivas regiões: ultravioleta-visível (UV/VIS) (225-700 nm), infravermelho próximo (IVP) (800-1600 nm) e infravermelho médio (IVM) (1600-2450 nm). Os comprimentos de onda difratados passam por uma fenda de 3000 μm de largura. O sinal é emitido no

canal de saída do amplificador *lock-in* (SR830 *Stanford Research System*). São eliminadas as ordens superiores de difração através de filtros óticos. A luz modulada é direcionada por um espelho côncavo (distância focal efetiva 5 cm). Duas lentes biconvexas colimam e focam a luz modulada (distância focal efetiva 10 e 15 cm) até a célula fotoacústica. Acoplado no corpo da célula fotoacústica há um microfone capacitivo (4953 *Brüel & Kjaer*), o qual permite que o sinal fotoacústico seja coletado e enviado para o pré-amplificador (2669-L B&K) com canal de condicionamento (2690-A-0S1 B&K), sendo capazes de gerar até 50 mV/Pa. Os espectros de interesse são obtidos através de um microcomputador que controla a instrumentação.

Figura 1 – Espectrômetro Fotoacústico



Fonte: Autoria Própria (2018).

Os experimentos foram realizados usando frequência de modulação de 23 Hz e potência da luz em 800 W, nas três regiões espectrais (UV/VIS, IVP e IVM). Foi tomado cuidado para que a radiação não incidisse no alumínio da célula. Como a lâmpada não emite intensidade de luz igualmente em todos os comprimentos de onda, necessita-se a normalização para o espectro de carvão puro, já que o mesmo é um excelente parâmetro devido a absorção de toda a radiação que ele proporciona, sendo assim incidente na faixa de comprimentos de onda de interesse.

A partir dos espectros obtidos pode-se ainda determinar as energias de gap a partir dos métodos: Linear (GONZÁLEZ-BARRERO et al., 2010), e da Derivada (MEIRA, 2013). No método Linear faz-se uma extrapolação da reta usando a Eq. (1) até a interseção com o eixo x representado pela energia de gap (E_g).

$$(I(h\nu))^2 = A (h\nu - E_g) \quad (1)$$

Em que: I é o coeficiente de absorção; h é a Constante de Planck; v é a frequência de radiação; e A é uma constante. Portanto, o gráfico de $(I \cdot E)^2$ em função da energia do fóton incidente, $E = h\nu$, fornece o gap de energia E_g na interseção do eixo x quando $I^2 = 0$.

No método da Derivada o espectro da amostra (amplitude do sinal fotoacústico \times comprimento de onda, λ) é transformado em um novo gráfico

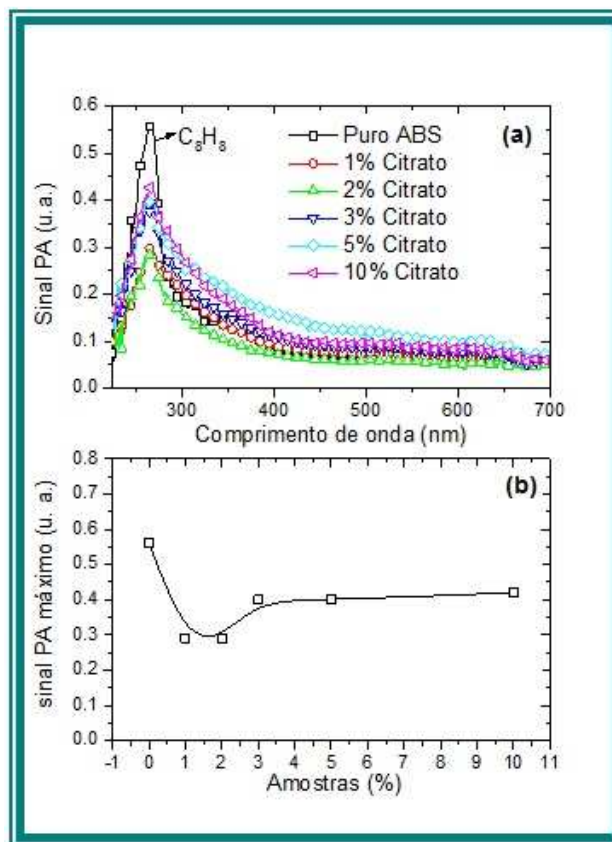
cujo eixo abscissa corresponde a energia conforme a Eq. (2) e, com auxílio de um *software*, aplica-se a primeira derivada aos pontos experimentais.

$$E_g = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 (a) mostra os espectros fotoacústicos encontrados através das medições para as amostras de ABS na faixa UV/VIS. Todas as amostras apresentam um pico de absorção em 260 nm (pico 1) referente ao estireno (C_8H_8), onde a amostra pura tem maior intensidade de absorção. A Figura 2(b) representa a intensidade máxima do sinal fotoacústico do pico 1 em relação às dopagem e constata-se uma diminuição da banda de absorção do estireno com o aumento de citrato de sódio. As amostras ABS dopadas com 1% e 2 % apresentam a menor intensidade máxima do sinal PA. Por outro lado, houve um aumento da intensidade do sinal PA para a amostra de 3% com tendência à saturação a partir de 5%. Significando então que a partir de 5% de citrato no copolímero as características do mesmo não irão ser alteradas para a composição de estireno.

Figura 2 – (a) Espectro fotoacústico para as amostras ABS pura e dopadas na região UV/VIS; (b) Sinal PA máximo em 260 nm



Fonte: Autoria própria (2018).

Pode-se ainda acrescentar o fato de que a foto-oxidação para o ABS ocorre agressivamente entre em incidências de 280 até 400 nm (KLEIN, 2009). Sampaio

(2016) mostrou que com a foto-oxidação do ABS as bandas de absorção de grupos OH, éster e C=O aumentam. Portanto, o estudo sugere que o citrato de sódio pode melhorar a não degradação do polímero.

Na faixa IVP e IVM, espectros não apresentados, ocorreram 10 picos que foram catalogados (DIAS et al., 2018; VAGNINI et al., 2009). Para o IVP, pode-se encontrar bandas que se referem ao CH₂ onde, com exceção da amostra de 10%, os níveis em sua composição são quase os mesmos. Foram encontradas também bandas de OH livre, umidade intrínseca, percebendo-se diminuição desta banda de absorção conforme ocorre o aumento da dopagem da amostra. Na faixa IVM percebeu-se que as amostras apresentaram um comportamento muito semelhante quanto a sua estrutura independente da dopagem, com a presença de combinação OH livre. Para esta região pode-se sugerir que ocorrerá uma oxidação mais agravante para a amostra ABS pura e com 10% de citrato de sódio, pois estas apresentaram maior intensidade desta banda de absorção (SAMPAIO, 2016).

Para cada espectro da Figura 2(a) aplicou-se os métodos Linear e da Derivada para determinar a energia de gap das amostras. A Tabela 1 mostra os valores de E_g encontrados com cada método. A energia de gap mostrou-se constante com a adição do surfactante.

Tabela 1 – Energia de gap (E_g) para as amostras de ABS

Amostra	Método Linear E _g (eV)	Método da Derivada E _g (eV)
ABS + 0% Citrato	4,39	4,51
ABS + 1% Citrato	4,03	4,5
ABS + 2% Citrato	4,32	4,52
ABS + 3% Citrato	4,28	4,53
ABS + 5% Citrato	4,20	4,55
ABS + 10% Citrato	4,26	4,54

Fonte: Autoria própria (2018).

CONCLUSÕES

A fotoacústica mostrou-se uma técnica apta para caracterização da energia de ativação do ABS/argila. Os resultados espectroscópicos mostraram uma tendência com a dopagem de citrato de sódio no material não comportando-se novamente como um ABS não dopado. A dopagem ideal se dará não com a maior quantidade de citrato de sódio, mas sim entre um intermédio em que possa favorecer melhor a impressão da peça que deseja-se obter. Para a escolha do ponto ótimo deve-se levar em consideração a foto-oxidação do polímero e a propagação de calor no mesmo.

REFERÊNCIAS

DIAS, D. T. et al. Avaliação do preparo de amidos modificados por Espectroscopia Fotoacústica. In: ANDRADE, D. F. et al (Ed.). **Gestão pela Qualidade**: Volume 2. Belo Horizonte: Poisson, 2018. Cap. 3. p. 31-41. Disponível em:



<<http://poisson.com.br/bs/produto/gestao-pela-qualidade-volume-2/>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

GONZÁLEZ-BORRERO, P. P. et al. Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 96, n. 6, p.061909-061979, 8 fev. 2010. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3313945>. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.3313945>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

KLEIN, F. R. **Estudo da degradação térmomecânica e fotooxidativa de poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) para fins de reciclagem primária**. 2009. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93385>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

MEIRA, M. V. C. **Análise espectroscópica de óxidos semicondutores usando a técnica fotoacústica**. 2013. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013. Disponível em: <<https://blog.ufba.br/pgif/files/2016/05/T07-IF-UFBA.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

SAMPAIO, L. K. **Eficácia e durabilidade de dois tratamentos oxidativos para restaurar superfícies foto-oxidadas e de um revestimento protetor de radiação UV**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2016. Disponível em: <<https://run.unl.pt/handle/10362/20337>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

VAGNINI, M. et al. FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 395, n. 7, p.2107-2118, 29 set. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-3145-6>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00216-009-3145-6>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FUNTEF_UTFPR-PG e a Capes pelo apoio financeiro.