UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE FÍSICA

ROSANY ANDRADE FERNANDES

CARACTERIZAÇÃO, POR ESPECTROSCOPIA RAMAN, DO POLIESTIRENO, POLIVINIL ÁLCOOL E POLIMETILMETACRILATO DOPADO COM NITRATO DE ÉRBIO

Orientador: Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Belém, 2022

ROSANY ANDRADE FERNANDES

CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DO POLIVINIL ÁLCOOL, POLIESTIRENO E POLIMETILMETACRILATO PURO E MODIFICADOS COM NITRATO DE ÉRBIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do título de Licenciada em Física pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal Pará.

Belém, 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado força e coragem durante minha vida acadêmica.

A minha mãe Maria Aparecida e aos meus irmãos Rosemere e Marcos por todo incentivo durante minha jornada.

Ao professor Sanclayton pela orientação e ensinamentos que contribuíram para minha formação pessoal e profissional.

Aos meus amigos do Barcão que proporcionaram momentos alegres durante as viagens para Belém, em especial o meu amigo José Inácio pelo companheirismo, apoio e incentivo.

Os meus amigos da turma, em especial o Edson Sena, Leonardo Quaresma, Jonas Diniz, Wendel Leandro e Alex Maia pela troca de experiencias que contribuiram para minha formação profissional e pelo companheirismo durante esses anos.

A todos meus amigos do PPGF, em especial o Grupo de Pesquisas Físicas da Amazônia (GPFA)

Agradeço a todos que estiveram comigo durante minha vida acadêmica.

RESUMO

A espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza radiação monocromática para identificar a composição de uma molécula e, através desta técnica, é possível identificar as características de materiais. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo conhecer as estruturas moleculares dos polímeros Polimetilmetacrilato (PMMA), Polivinil Álcool (PVA) e Poliestireno (PS) puros e modificados com Nitrato de Érbio Pentahidratado com 5%, 10% e 20% através da técnica apresentada e utilizou – se os lasers 532nm e 785nm. No espectro de PMMA com o NE mostrou uma mudança significativa na blenda com concentração de 20% na região entre 3070 cm^{-1} a 4290 cm^{-1}. Nas blendas de PS não apresentou mudança nos modos vibracionais em relação ao PS puro e nas blendas de PVA apresentou mudanças nos modos vibracionais em relação ao material puro.
Palavras – Chave: PVA, PS, PMMA, Espectroscopia Raman

ABSTRACT

Raman spectroscopy is a technique that uses monochrome radiation to identify the composition of a molecule and, through this technique, it is possible to identify the characteristics of materials. Thus, this work aims to know the molecular structures of polymers Polymethylmethacrylate (PMMA), Polyvinyl Alcohol (PVA) and Polystyrene (PS) pure and modified with Pentahydrated Ebium Nitrate with 5%, 10% and 20% through the technique presented and used the lasers 532nm and 785nm. In the spectrum of PMMA with Erbium Nitrate showed a significant change in the blend with concentration of 20% in the region between 3070 cm^{-1} to 4290 cm^{-1}. In the PS blends there was no change in vibrational modes in relation to pure PS and PVA blends showed changes in vibrational modes in relation to pure material.

Keywords: PVA, PS, PMMA, Raman Spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Cristal de Nitrato de Érbio 10
Figura 2 Curvas potenciais e níveis de energia para o oscilador harmônico (vermelho) e anarmônico (preto). a) baixa anarmocidade b) alta anarmocidade. 11
Figura 3 Espalhamento da Luz: (a) Espalhamento Elástico (Rayleigh), (b)Espalhamento Inelástico Stokes, (c) Espalhamento Inelástico Anti-stokes 13
Figura 4 - PVA com: a) 5% b)10% e c)20% de Nitrato de Érbio.....16
Figura 5 Agitador Mecânico.....16
Figura 6 Poliestireno com Nitrato de Érbio com concentração de: a)puro b)5% c)10% e d)20%.....17
Figura 7 PMMA a) puro b) 5% de Nitrato de Érbio c)10% d)20%.....18
Figura 8 a)CCD b)espectometro c)PC 18
Figura 9 Layout do software LabSpec.....19
Figura 10 Espectro do Cristal de Nitrato de Érbio 20
Figura 11 Espectro do PMMA puro e modificado com Nitrato de Érbio 21
Figura 12 Espectro do Poliestireno puro e modificado com Nitrato de Érbio 22
Figura 13 Espectro do Polivinil Álcool puro e modificado com Nitrato de Érbio 23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades do PVA 8
Tabela 2 Propriedades do PS 9
Tabela 3 Propriedades do PMMA 9
Tabela 4 Propriedades do Nitrato de Érbio 10

LISTA DE SIGLAS

PE: Polietileno

PP:Polipropileno

PVC: Policloreto de Vinila

PVA: Polivinil Álcool

PS: Poliestireno

PMMA: Polimetilmeacrilato

NE: Nitrato de Érbio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 7
2.1 Polímeros 7
2.1.1 Polivinil Álcool 8
2.1.2 Poliestireno 8
2.1.3 Polimetilmetacrilato 9
2.1.4 Nitrato de Érbio 9
2.2 VIBRAÇÃO DIATÔMICA 10
2.3 ESPALHAMENTO RAYLEIGH E RAMAN 12
3. METODOLOGIA 16
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS 16
3.2 ARRANJO EXPERIMENTAL 18
4. RESULTADOS 20
4.1 Nitrato de Érbio 20
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS 24
REFERÊNCIAS 25

1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão enraizados na nossa cultura desde os primeiros seres humanos, como pedra, argila, madeira e etc. Com o tempo, foi descoberto técnicas de produção de materiais que tinham propriedades superiores àquelas dos materiais naturais. Além disso, descobriu-se que as propriedades de um material podiam ser alteradas por meio de tratamentos térmicos e pela adição de outros constituintes. Portanto, desenvolveram milhares de materiais diferentes como metais, plásticos, vidros e fibras, com características específicas, os quais atendem às necessidades da nossa sociedade[1].

Neste trabalho, os materiais utilizados são polímeros. Estes materiais são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades químicas denominadas monômeros. Os polímeros constituem uma das classes de materiais mais versáteis conhecidas até hoje, uma vez que graças às suas propriedades diferenciadas conseguem substituir diversos materiais permitindo delinear novas peças com menor massa e de maior complexidade, minimizando os custos e aperfeiçoando a aparência dos produtos finais[2].

Atualmente, há diversas técnicas para identificar as características de materiais como Difração de Raio x, Espectroscopia Óptica, Espectroscopia Infravermelho e a Espectroscopia Raman, sendo esta última que foi utilizada neste trabalho. O efeito Raman foi previsto teoricamente pelo austríaco Adolf Smekal usando a teoria quântica clássica e descoberto experimentalmente pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928. Raman recebeu o prêmio Nobel de física em 1930 devido sua descoberta[3].

Os materiais utilizados neste trabalho são: o Polimetilmetacrilato (PMMA), Poliestireno (PS) e Polivinil Álcool puros e modificados com o cristal Nitrato de Érbio. Estes materiais possuem diversas aplicações importantes na indústria, na estética e em produtos utilizados no dia a dia. Por isso, a importância de estudar as características desses materiais.

Por fim, este trabalho está elaborado em mais três capítulos. O segundo capítulo trata -se sobre fundamento teórico sobre os materiais estudados e técnica espectroscopia Raman. No terceiro capitulo trata-se sobre a metodologia, o quarto sobre os resultados encontrados, através da espectroscopia raman, do PVA, PS e do PMMA puros e modificados com Nitrato de Érbio. Por fim, o quinto capitulo sobre as considerações finais.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo demonstra uma breve revisão sobre o conceito de polímero, os materiais poliméricos estudados e suas propriedades, e a técnica espectroscopia Raman.

2.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição.[4]

Classificação quanto ao número de monômeros:

Homopolímero - polímero cuja cadeia principal é formada por um único mero (ou polímero formado a partir de um único monômero). Exemplos: PE, PP, PVC.

Copolímero - polímero cuja cadeia principal é formada por dois meros diferentes. Exemplo: SBR (borracha sintética de estireno-butadieno).

Terpolímero - polímero em que cadeia principal é formada por três meros diferentes. Exemplo: ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno).

No meio industrial, terpolírmeros são usualmente referenciados como copolímeros. [4]

Classificação quanto à natureza:

Polímeros naturais - polímeros encontrados na natureza. Exemplos: proteínas, celulose, resinas, elastômetros (obtido a partir do látex da seringueira e outras espécies vegetais que produzem látex) etc.[4,5]

Polímeros sintéticos - polímeros sintetizados industrialmente, em geral, a partir de moléculas de baixo peso molecular. Exemplos: PE, PS, PVC, etc.[4,5]

Polímeros artificiais - polímeros naturais orgânicos, modificados pelo homem através de reações químicas. Exemplos: acetato de celulose, nitrato de celulose, etc.[4]

2.1.1 Polivinil Álcool

O poli (álcool vinílico) (PVA), faz parte do grupo de polímeros sintéticos. O álcool polivinílico foi descoberto em 1915 por F. Klatte. A formação de acetato de polivinila com soda cáustica para produzir álcool polivinílico foi descrito pela primeira vez em 1924 por W. O. Herrmann e W Haehnel. [6]

O PVA é um hidrofílico simples e biodegradável contendo uma única hidroxila grupo por monômero polimerizado a partir de acetato de vinil seguido por hidrólise. [7] Bem como sendo solúvel em água, é ligeiramente solúvel em etanol, mas insolúvel em outros solventes orgânicos. Também pode ser facilmente misturado com diversos materiais e podem exibir propriedades que são compatíveis com uma gama de aplicações. Portanto, os benefícios potenciais deste material devido às suas características solúveis em água são grandes, mas isso deve ser compensado com considerações práticas de seu ciclo de vida de longo prazo em mutáveis condições ambientais.[8] A tabela 1 demonstra algumas propriedades importantes do PVA.

Tabela 1 Propriedades do PVA [9]

Propriedades	Valor
Fórmula Química	(C2H4O)n
Densidade Amorfa:	1,26g cm^3
Densidade Cristalina	1,35g cm^3
Peso Molecular	44g/mol

2.1.2 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um polímero feito a partir do estireno monômero, um hidrocarboneto líquido que é fabricado comercialmente a partir de petróleo.[10] Pertence ao grupo das resinas termoplásticas, que inclui, entre outros, os polietilenos (de alta densidade; baixa densidade; e baixa densidade linear), o polipropileno (PP), o cloreto de polivinila (PVC) e o polietileno tereftalato (PET). [11] A tabela 2 demonstra algumas propriedades importantes do PS.

Tabela 2 Propriedades do PS [12,13]

Propriedades	Valor
Fórmula Química	(C2H4O)n
Densidade Amorfa:	1,26g cm^3
Densidade Cristalina	1,35g cm^3
Peso Molecular	44g/mol
Ponto de Fusão	212 ºC
Ponto de Ebulição	30ºC- 80 ºC

2.1.3 Polimetilmetacrilato

O polimetilmetacrilato é um polímero termoplástico opticamente transparente com potencial para diversas aplicações. É um material leve, resistente a quebras e apresenta condições de processamento favoráveis. O PMMA é um polímero promissor para aplicações na óptica, sensores, dispositivos condutores e, também, aplicações biomédicas.[14] A tabela 3 demonstra algumas propriedades importantes do PMMA.

Tabela 3 Propriedades do PMMA [15,16]

Propriedades	Valor
Fórmula	$C_5H_8O_2$
Densidade amorfa a 25ºC	1,15g cm3
Peso molecular	100,12g/mol
Ponto de Fusão	150 ºC
Ponto de Ebulição	108 ºC

2.1.4 Nitrato de Érbio

O nitrato de érbio (III) pentahidratado é um cristal rosa ou pó cristalino higroscópico e é um agente oxidante. O nitrato de érbio é um corante importante na fabricação de vidros e esmaltes de porcelana, e também como principal matéria-prima para a produção de Óxido de Érbio de alta pureza. Além disso, o nitrato de érbio de alta pureza é aplicado como dopante na fabricação de fibra óptica e amplificador.[17] A tabela 4 demonstra algumas propriedades importantes do Nitrato de Érbio.

Tabela 4 Propriedades do Nitrato de Érbio[18]

Propriedades	Valor
Fórmula Química	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
Peso Molecular	443.35
Ponto de Fusão	130 ºC -4H2O
Ponto de Ebulição	2868 ºC

Figura 1 Cristal de Nitrato de Érbio

Fonte: autora

2.2 VIBRAÇÃO DIATÔMICA

O modelo para descrever as vibrações moleculares é o modelo do oscilador harmônico diatômico. Considere dois átomos de massa m_1 e m_2 ligados por uma mola de constante elástica k. Os dois átomos oscilam em torno da distância de equilíbrio, num movimento que pode ser designado por “elongação linear”. Os valores da energia dos níveis vibracionais para este modelo devem ser calculados resolvendo a Schrodinger. O resultado é a seguinte expressão:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hv \qquad v = 0, 1, 2, 3. \; . \; . \tag{1}$$

onde v é o número quântico vibracional, f é a frequência de vibração do oscilador harmônico. A frequência de vibração de uma molécula diatômica depende da força da

“mola”, isto é, do grau de elasticidade da ligação química dos átomos um sobre o outro, que é expressa através da constante k, e da massa reduzida do sistema. A frequência de oscilação do sistema é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2}$$

onde μ é a massa reduzida do oscilador.[19,20]

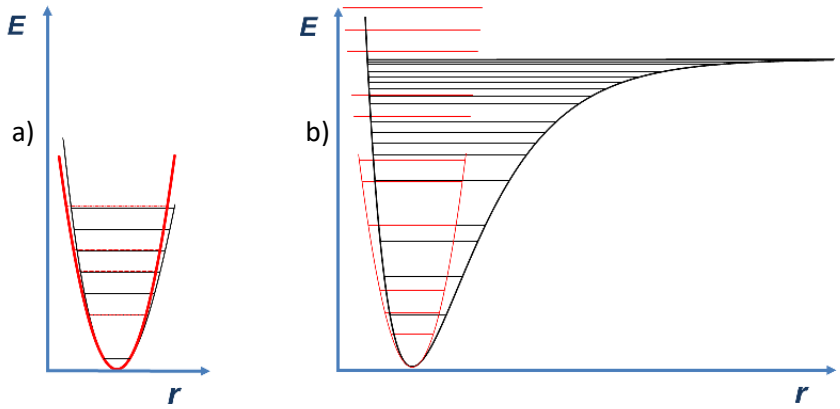
Os osciladores reais são os anarmônicos, visto que as ligações químicas não se comportam como molas perfeitamente elásticas [19]. Os autovalores serão dados por:

$$G_v = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{3}$$

onde x_e é a constante de anarmocidade e ω_e é o valor clássico da frequência do oscilador harmônico. Em virtude ao sinal negativo no segundo termo, os níveis de energia ficarão mais próximos à medida que o número quântico vibracional aumenta. [20] A figura 2 demonstra a comparação entre as curvas potenciais e os níveis de energia do oscilador harmônico e anarmônico. Na figura 2b, considera – se o surgimento de energia de dissociação D_e

Figura 2 Curvas potenciais e níveis de energia para o oscilador harmônico (vermelho) e anarmônico (preto). a) baixa anarmocidade b) alta anarmocidade.

.



Fonte: [17]

A constante de anarmonicidade (x_e) é maior para vibrações que abrange átomos leves, onde a amplitude de vibração é grande, e pequena para vibrações envolvendo átomos pesados[20]. Próximo da energia de dissociação, a diferença entre os níveis de energia tende a zero, o que permite estimar a energia de uma ligação a partir de sua frequência de vibração e da correspondente anarmonicidade[19].

2.3 ESPALHAMENTO RAYLEIGH E RAMAN

Nas interações entre a radiação incidente e átomos ou moléculas, os fótons podem ser espalhados de forma elástica ou inelástica. O processo no qual os fótons são espalhados elasticamente – sem mudança na frequência – é chamado de espalhamento elástico ou espalhamento de Rayleigh. Na teoria clássica, o campo elétrico oscilante da radiação incidente produz uma aceleração oscilante dos elétrons do átomo, fazendo com que irradiem ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e a mesma fase que a onda incidente. Dessa forma, os elétrons dos átomos e moléculas do alvo absorvem energia da onda incidente e tornam a emiti-la, espalhando-a em todas as direções sem mudar a frequência[21].

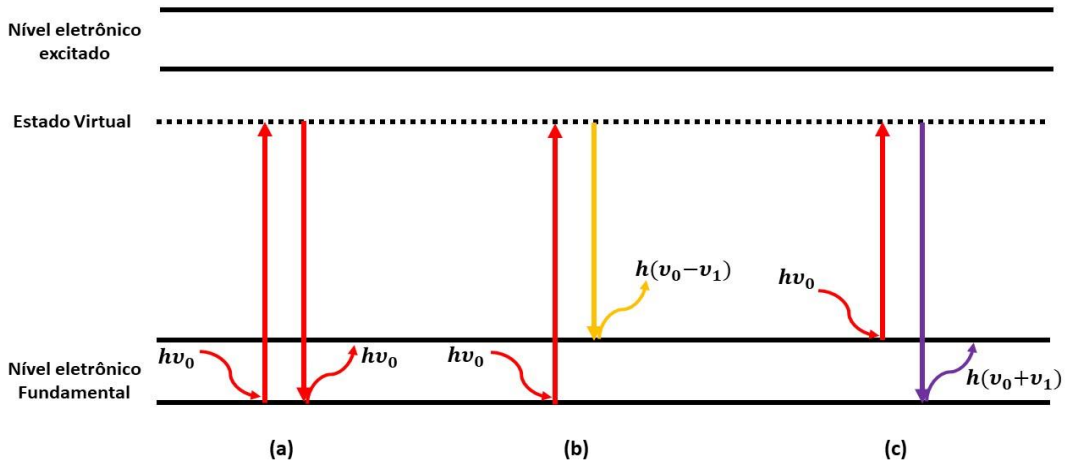
Também existe uma correlação entre os fótons incidentes e espalhados no processo de espalhamento inelástico. Este tipo de espalhamento foi observado pela primeira vez pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, então, este espalhamento atualmente é conhecido como espalhamento Raman[21]. O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula[20].

Quando a radiação atinge a superfície de um determinado meio tem, uma parcela da radiação refletida, enquanto, a parcela restante é transmitida no material. Uma fração da radiação transmitida através da superfície é absorvida na forma de calor e, a fração restante é retransmitida na forma de luz espalhada. Essa radiação que emana do material apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequência diferente da luz incidente[21].

O fóton espalhado pode ter uma energia menor que o fóton incidente ou pode ter uma energia maior, se a molécula se encontrar inicialmente em um estado vibracional ou

rotacional excitado. Além do mais, a frequência da radiação espalhada não é igual a frequência da radiação incidente e nem está relacionada a uma frequência característica da molécula [22]. Se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é chamado de Stokes. Porém, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes[21].

Figura 3 Espalhamento da Luz: (a) Espalhamento Elástico (Rayleigh), (b)Espalhamento Inelástico Stokes, (c) Espalhamento Inelástico Anti-stokes



Fonte: autora

No efeito Raman, a atividade está ligada a variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. Classicamente, o vetor do momento de dipolo oscila com sobreposição de frequências e pode ser escrito como:

$$P = \alpha \vec{E} \tag{4}$$

Sendo α a polarizabilidade da molécula e $\vec{E}$ o vetor campo elétrico da radiação incidente. α pode ser desenvolvida em série de Taylor em função da coordenada interna q:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d \propto}{dq}\right)_0 q \ldots \quad (5)$$

onde os termos de ordem mais altas foram desprezadas devido a pequena variação de q. Considerando a coordenada q e o campo $\vec{E}$ descritos por:

$$q = q_0 cos\ (2\pi v_v t) \quad (6)$$

$$\vec{E} = \vec{E}_0 cos\ (2\pi v_0 t) \quad (7)$$

Sendo v_v a frequência vibracional e v_0 a frequência da radiação incidente, o momento de dipolo induzido ficará:

$$P = \propto_0 \vec{E}_0\, cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d \propto}{dq}\right)_0 q_0\, cos(2\pi v_v t)\, \vec{E}_0 cos\ (2\pi v_0 t) \quad (8)$$

como $cos(a)cos(b) = \frac{1}{2}[cos\ (a+b) + cos\ (a-b)\ ]$, temos

$$P = \propto_0 \vec{E}_0\, cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{d \propto}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{cos[2\pi(v_0 + v_v)t] + cos[2\pi(v_0 - v_v)t]\} \quad (9)$$

O primeiro termo contém a frequência da radiação incidente corresponde ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $v_0 - v_v$ (espalhamento Raman Stokes) e $v_0 + v_v$ (espalhamento Raman anti - Stokes). Para este termo contribuir é necessário que $\left(\frac{d\propto}{dq}\right)_0$ seja diferente de zero, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada *q* em torno da posição de equilíbrio[20].

No modelo quântico, a molécula é excitada pelo fóton incidente, ocorrendo perturbação de todos os níveis de energia. Em seguida ela decai a um nível vibracional excitado, com espalhamento de luz de menor energia, a diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado é igual a energia vibracional. O momento de transição induzido pode ser escrito da seguinte forma:

$$P_{nm} = (\propto_{ij})_{nm} E \tag{10}$$

sendo $(\propto_{ij})$ são componentes do tensor polarizabilidade.

A relação entre os componentes do momento de dipolo induzido e os componentes do campo elétrico é:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \tag{11}$$

No espalhamento Raman, na equação 11, as derivadas dos componentes de α (tensor de polarizabilidade) em relação ao modo vibracional devem ser consideradas como simétricas que forma um tensor simétrico, isto é, $\propto'_{ij} = \propto_{ji}'$, conhecido como tensor Raman. [20]

Para haver atividade no Raman, pelo menos um dos componentes de $\propto_{ji}$ deve variar em relação a um modo vibracional, ou seja, deve haver variação de pelo menos uma componente do tensor de polarizabilidade em relação a um modo vibracional e que deve haver transição entre estados vibracionais, já que as funções de onda são ortogonais. Logo temos que, [2,20].

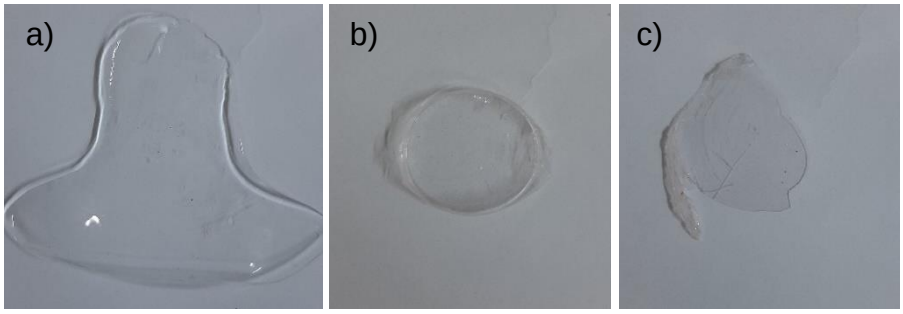
$$(\propto_{ij})_{nm} = (\propto_{ij})_0 \int \varphi_n^* \, \varphi_m d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \cdot \int \varphi_n^* \, q \varphi_m d\tau \tag{12}$$

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para sintetizar o polímero de PVA puro, foi realizado a medida da massa do pó de PVA na balança de precisão (o valor foi de 0,5g) e, após esse procedimento, o pó foi adicionado em um Becker com água destilada, sendo este solvente apropriado para dissolver o PVA. Para as blendas de PVA modificadas com Nitrato de Erbio (NE) com concentrações de 5%, 10% e 20%, foi adicionado o 0,5g de PVA mais NE e água destilada nos Beckers. Em seguida, os materiais foram agitados por aproximadamente 4h em agitadores mecânicos da marca fisatom, a fim de dissolver o material. Por fim, o Becker foi vedado para ocorrer a evaporação lenta do solvente e, assim, formando uma blenda polimérica. Como a água é um solvente pouco volátil, o processo de evaporação ocorreu por aproximadamente 20 dias.

Figura 4 - PVA com: a) 5% b)10% e c)20% de Nitrato de Érbio



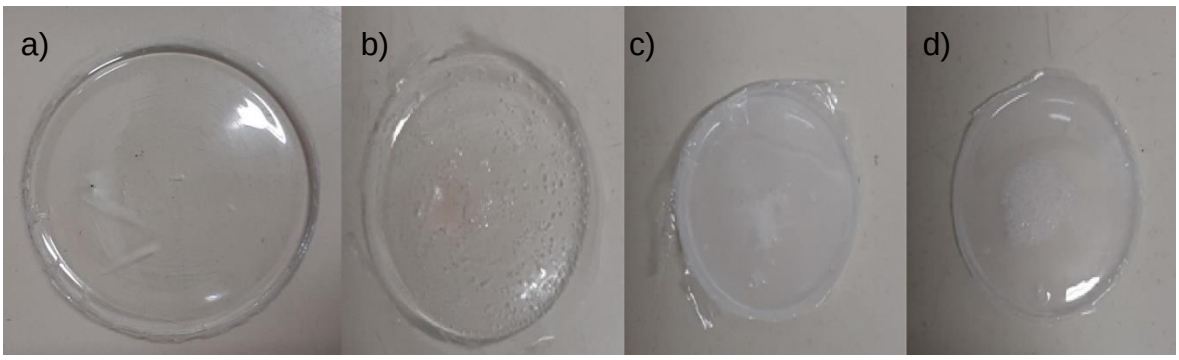
Fonte: autora

Figura 5 Agitador Mecânico

Fonte: autora

Para sintetizar o polímero de poliestireno, foi adicionado 0,5g de PS em um Becker mais 10 ml de diclorometano, sendo este solvente apropriado para dissolver o material. Além disso, foi sintetizado amostras com concentrações de 5%, 10% e 20% de Nitrato de Érbio. Nesse caso, após realizar o procedimento mencionado anteriormente, foi adicionado o NE dentro do solvente mais o PS e agitado em um agitador mecânico. Por fim, foi agitado no ultrassom de ponteira para dispersar os cristais de NE no material e o Becker vedado foi reservado para evaporação lenta do solvente e, por ser muito volátil, a evaporação ocorreu em aproximadamente 48h.

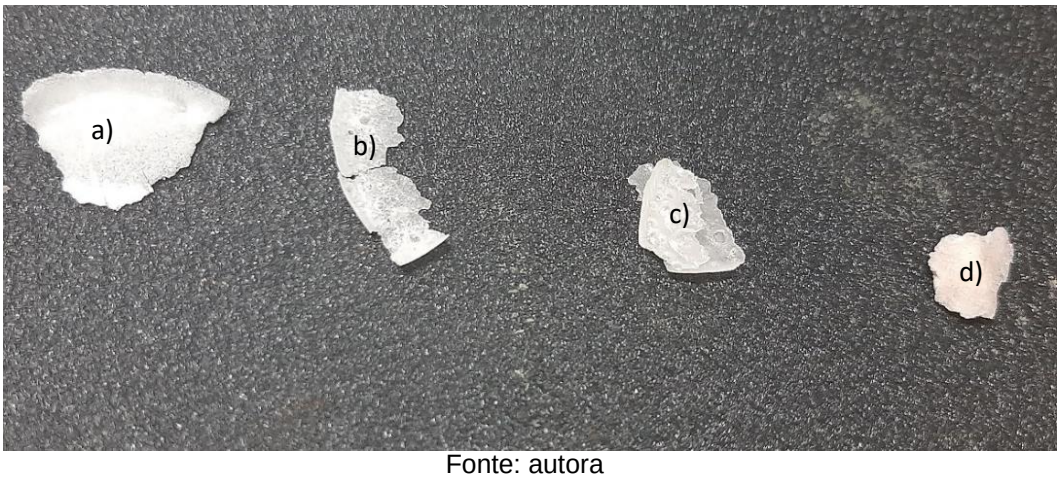
Figura 6 Poliestireno com Nitrato de Érbio com concentração de: a)puro b)5% c)10% e d)20%



Fonte: autora

Por fim, para sintetizar os polímeros de polimetilmetacrilato (PMMA) foi realizado o procedimento semelhante aos anteriores. Foi adicionado 0.5g do pó de PMMA em um Becker mais 10 ml de acetona, o solvente apropriado para dissolver o material. Para os polímeros modificados com Nitrato de Érbio com concentração de 5%, 10% e 15%, este também foi adicionado no becker e agitado no agitador por 4 horas. Por fim, o Becker vedado foi reservado até evaporar todo solvente que ocorreu em aproximadamente 48 horas, pois a acetona é um solvente volátil.

Figura 7 PMMA a) puro b) 5% de Nitrato de Érbio c)10% d)20%



Fonte: autora

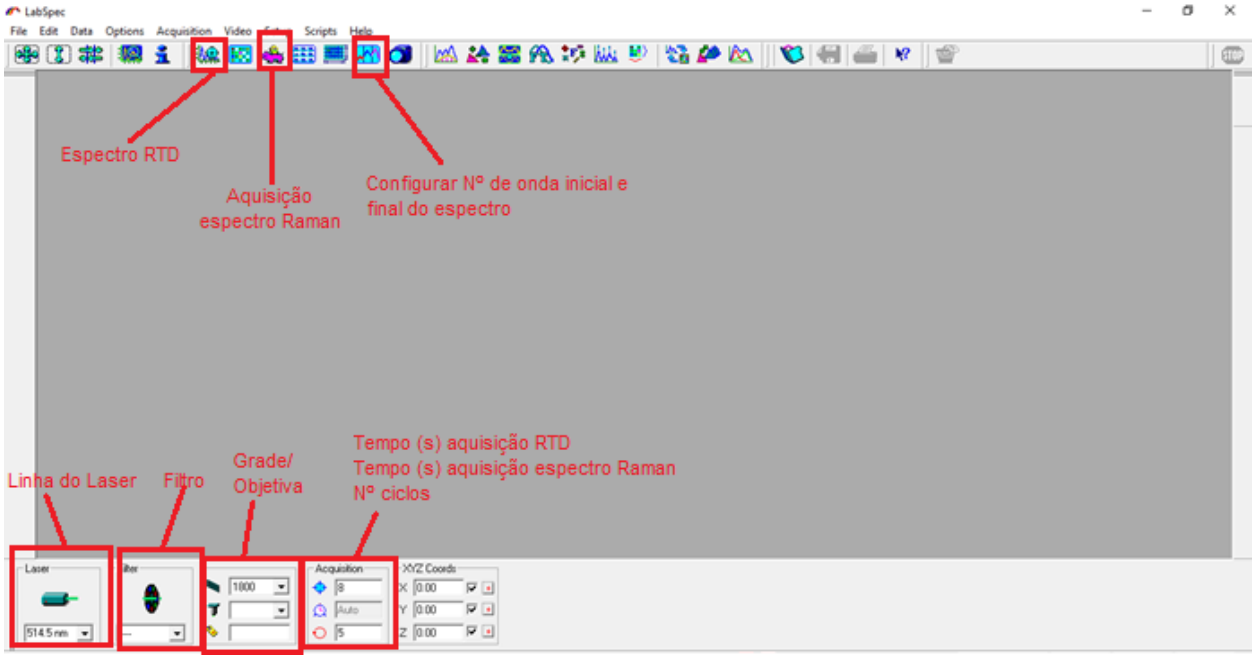
3.2 ARRANJO EXPERIMENTAL

Os espectros das amostras estudadas foram todos obtidos em temperatura ambiente, por meio do sistema MicroRaman fabricado pela HORIBA modelo iHR 320 acoplado por fibra óptica a três lasers de 532nm, 785 nm e 633 nm, sendo os dois primeiros utilizados neste trabalho. Além disso, o equipamento possui objetivas de 10x, 50x e 100x de aumento, sendo a de 10x utilizada neste trabalho. O sinal da luz espalhada foi capturado com o auxílio de uma câmera CCD. O sinal elétrico gerado pela CCD foi enviado a um computador e processado pelo software Labspec. Todos os experimentos foram feitos no Laboratório de Espectroscopia do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da Universidade Federal do Pará.

Figura 8 a)CCD b)espectometro c)PC

Fonte: autora

Figura 9 Layout do software LabSpec



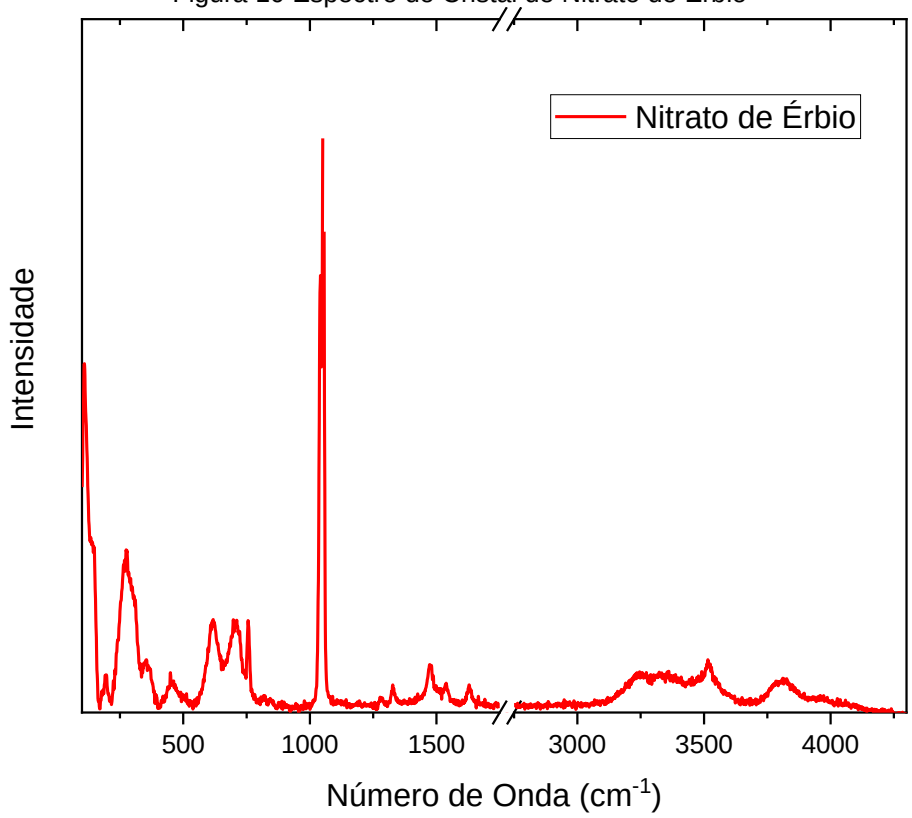
Fonte: autora

4. RESULTADOS

4.1 Nitrato de Érbio

A figura 10 apresenta o espectro do cristal de Nitrato de Érbio pentahidratado. Foi realizado análise na literatura para realizar a análise desse espectro. Na primeira região geralmente estudada na espectroscopia Raman tem – se os modos de vibração que são classificados como modos de rede. Esses modos são classificados até 200 cm^{-1} e são modos relativos à vibração de toda rede cristalina[23]. De acordo com Jianlan Cui e Gregory A. Hope[24], as bandas raman do Érbio não são observáveis no espectro na região em aproximadamente 100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} (região que as vibrações da maioria dos terras raras estão presentes), mas é provável que as bandas foram sobrepostas pela emissão de fluorescência ou fraca para serem observadas em virtude do efeito da fluorescência [24]. Além do mais, a banda em aproximadamente 1045 cm^{-1} é associado ao estiramento do grupo de nitrato [23]. E na região entre 3010 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} tem-se os modos vibracionais das moléculas de água presente no cristal [25].

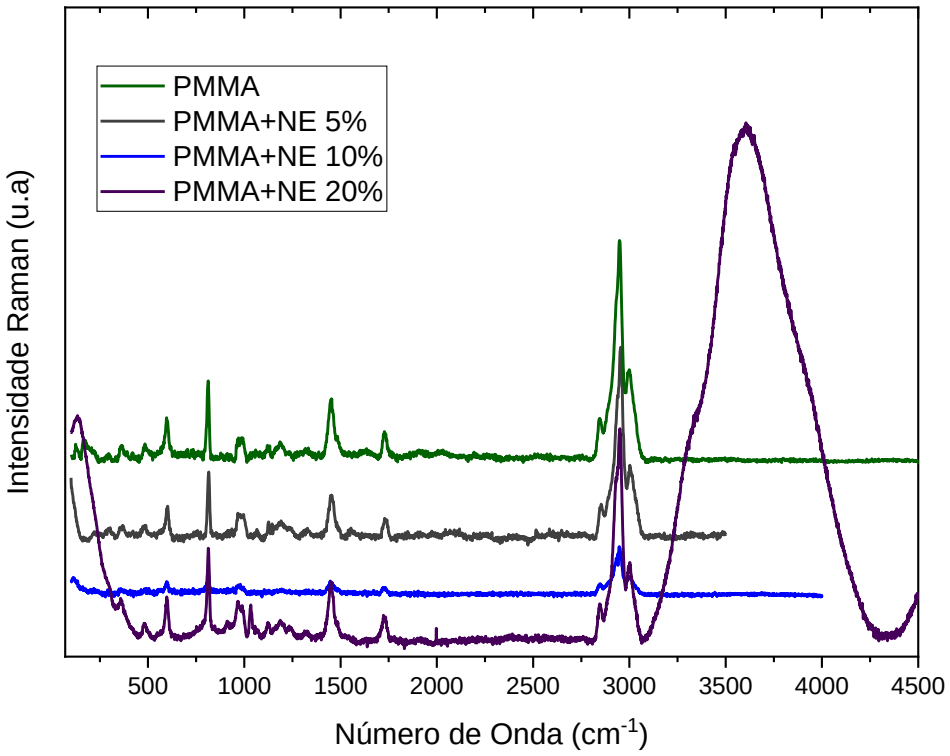
Figura 10 Espectro do Cristal de Nitrato de Érbio



4.2 Polimetilmetacrilato

A figura 11 apresenta o espectro do PMMA puro e modificado com Nitrato de Érbio. O espectro do PMMA puro mostra a banda característica na estrutura do material fica em aproximadamente 2940 cm^{-1}, que corresponde as vibrações do C-H associadas aos ramos CH_2 e CH_3 do PMMA. As bandas em 1645 cm^{-1} podem ser atribuídas a combinação de bandas oriundas do estiramento do(C-C) e do (C-COO). O espectro do PMMA puro ficou de acordo com a literatura[26–28]. As blendas do PMMA com Nitrato de Erbio (NE) apresentaram mudanças em relação ao material puro. A banda em 705 cm^{-1} do PMMA puro não aparece nas outras blendas. Além disso, no polímero com concentração de 20% apareceu uma nova vibração na região de 1034 cm^{-1} e uma banda muito larga na região entre 3070 cm^{-1} a 4290 cm^{-1}. Para analisar melhor esse fenômeno é necessário realizar outras técnicas de caracterização, como por exemplo, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX).

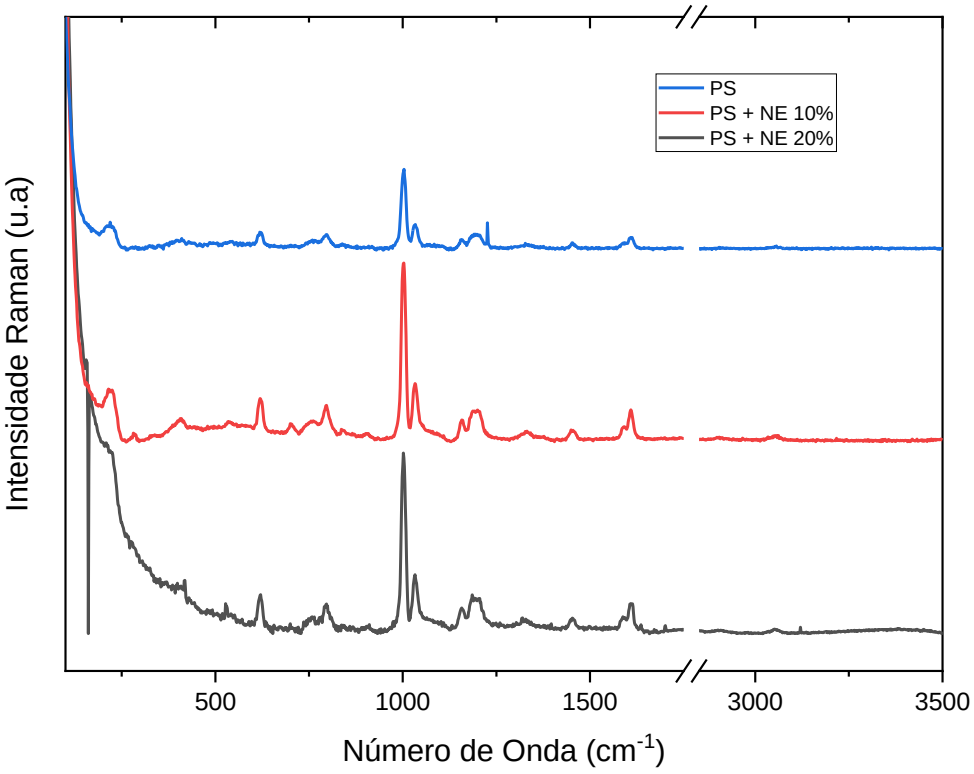
Figura 11 Espectro do PMMA puro e modificado com Nitrato de Érbio



4.3 Poliestireno

A figura 12 apresenta o espectro do PS medido no laser 785nm. As bandas em aproximadamente 800 cm^{-1} são referentes a ligação (C – C), em aproximadamente 1000 cm^{-1} está relacionado a vibração de expansão e contração do anel aromático na região próximo de 1610 cm^{-1} apresenta vibrações dos estiramentos do anel aromático (– C=C –). As bandas da região em aproximadamente 2860 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} referem-se as ligações do C-H. O resultado desses grupos funcionais está de acordo com a literatura. [29,30]. O resultado das blendas modificadas com Nitrato de Érbio não apresentou mudança significativa em relação ao polímero puro.

Figura 12 Espectro do Poliestireno puro e modificado com Nitrato de Érbio

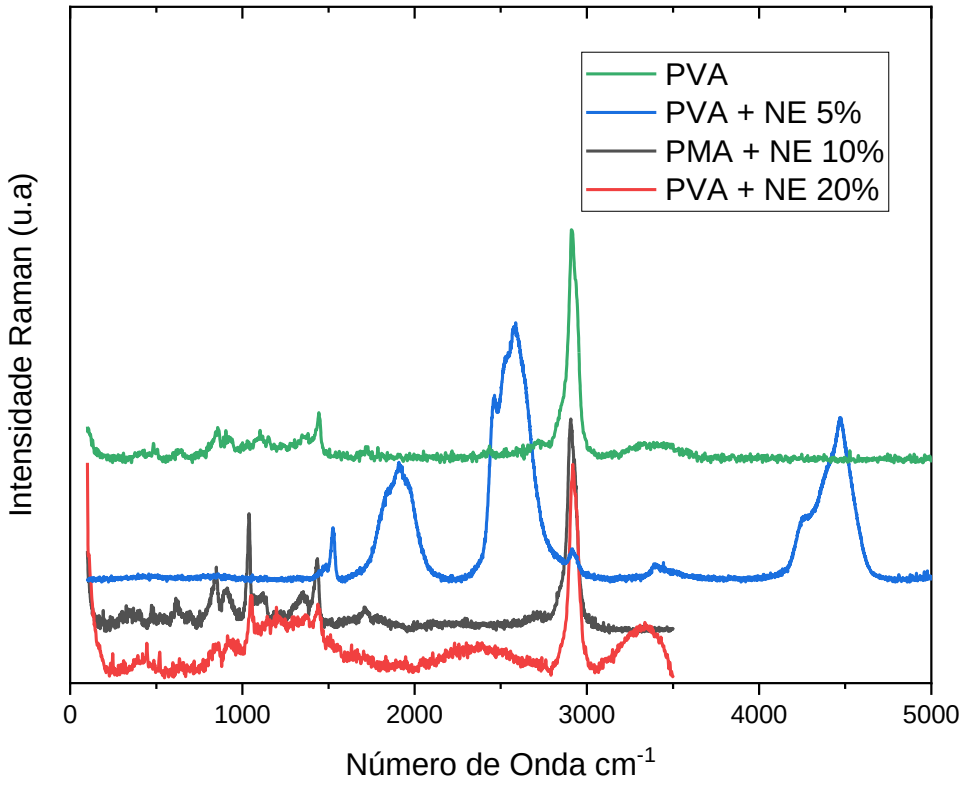


4.4 Poliestireno

A figura 13 mostra o espectro do PVA medido na faixa de 100 cm^{-1} a 5000 cm^{-1}. Os resultados dos modos do PVA puro mostram os modos apresentados entre a região em aproximadamente 1060 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} estão associados a torção do (O – H), temos o modo 1460 que é o modo de cisalhamento e o modo 2928 cm^{-1} que está associado a

vibração do (C-H). Estes resultados estão de acordo com a literatura[2]. Nas blendas modificadas com Nitrato de Érbio com 10% e 20% não apresentou mudanças significativas no espectro em relação ao polímero puro. No espectro da blenda com concentração de 5% apresentou mudança estrutural do material, onde surgiram novas vibrações deste material na região de 1906 cm^{-1}, 2575 cm^{-1} e 4460 cm^{-1}. Isso pode ter ocorrido em virtude de uma possível degradação do material.

Figura 13 Espectro do Polivinil Álcool puro e modificado com Nitrato de Érbio



5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A compreensão sobre as amostras estudadas e sobre a Espectroscopia Raman foi de extrema importância para analisar os resultados adquiridos através da técnica. Logo, neste trabalho, foi possível identificar informações do Polivinil álcool, polimetilmetacrilato e poliestireno através da espectroscopia Raman, sendo estes materiais puros e modicados com Nitrato de Érbio com concentrações de 5%, 10% e 20%.

Dentre os principais resultados obtidos nessa pesquisa pode-se citar que:

i. Os espectros Raman de PMMA com o NE apresentaram mudanças significativas na blenda com concentração de 20% na região espectral entre 3070 e 4290 cm^{-1};
ii. Nas blendas de PS não se observou qualquer mudança nos modos vibracionais em relação ao espectro do PS puro;
iii. As medidas realizadas com o *laser* de 532 nm nas amostras de PVA evidenciaram mudanças vibracionais na amostra com concentração de 5%, enquanto as demais não apresentaram mudanças significativas. Uma possível explicação para esse resultado seria a degradação deste material.

As perspectivas para este trabalho são realizar novas medidas de espectroscopia Raman nas amostras estudadas, bem como utilizar outras técnicas experimentais, tais como FTIR, DRX, MEV e espectroscopia óptica a fim de analisar outras características físicas e estruturais desses materiais

REFERÊNCIAS

[1] D.G.R. WILLIAM D. CALLISTER, JR., Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução., 9th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2014.

[2] T.B. Tavares, Espectroscopia Óptica e Raman dos Polímeros PVA , PVK e PS Modificados com Fe3O4(La0,6Sr0,4)(Co0,2Fe0,8)O3 e FeLiO2, (2017).

[3] H. Mauricio Candido de Azevedo, Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz, Trab. Conclusão Curso. (2016) 32.

[4] S.V. Canevarolo Jr., Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros, Ciência Dos Polímeros Um Texto Básico Para Tecnólogos e Eng. 1 (2006) 139–168.

[5] Elizabete f. Lucas; BRuna G. Soares; Elizabeth E. C. Monteiro, Lucas, Soares, Monteiro - 2001 - Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, (2001) 366.

[6] Kuraray Spesialities Europe KSE, Mowiol, (2003).

[7] C.K. Arakawa, C.A. DeForest, Polymer Design and Development, in: Biol. Eng. Stem Cell Niches, Elsevier, 2017: pp. 295–314. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802734-9.00019-6.

[8] E. Ogur, Expert overviews covering the science and technology of rubber and plastics Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications, Rapra Rev Reports. 16 (2005) 141.

[9] poly(vinyl alcohol), Polymerprocessing. (n.d.). https://www.polymerprocessing.com/polymers/PVOH.html.

[10] G.R. Koerner, Y.G. Hsuan, R.M. Koerner, The durability of geosynthetics, in: Geosynth. Civ. Eng., Elsevier, 2007: pp. 36–65. https://doi.org/10.1533/9781845692490.1.36.

[11] R.S.P.M.M.E. Serfaty, Aspectos Gerais do Poliestireno, BNDES - Bibl. Digit. (2002). https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2350.

[12] Polystyrene, ChemicalBook. (n.d.). https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4146768.htm.

[13] Polystyrene, Polymerprocessing. (n.d.). https://www.polymerprocessing.com/polymers/PS.html.

[14] N.A.B. Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim, A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), (2015).

[15] Poly(methyl methacrylate), ChemicalBook. (n.d.). https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1221699.htm (accessed January 9, 2022).

[16] Poly(methyl methacrylate), Polymerprocessing. (n.d.). https://www.polymerprocessing.com/polymers/PMMA.html.

[17] © ChemicalBook, Erbium(III) nitrate pentahydrate, (n.d.). www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3852567.htm.

[18] Erbium(III) nitrate pentahydrate, Natl. Cent. Biotechnol. Information. PubChem Compd. Summ. (n.d.). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Erbium_III_-nitrate-pentahydrate (accessed January 3, 2022).

[19] P. Ribeiro Claro, Espectroscopia Vibracional, Rev. Ciência Elem. 6 (2018) 1–5. https://doi.org/10.24927/rce2018.040.

[20] O. Sala, Vibrações em cristais, Fundam. Da Espectroscopia Raman e No Infravermelho. (2008) 237–241.

[21] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Espectroscopia de IV, UV e Raman, Rev. Bras. Ensino Física. 34 (2012) 4309.

[22] R.A. Tipler, Paul A. Llewellyn, Física Moderna, 6th ed., LTC, Rio de Janeiro, n.d.

[23] J. de O. Carvalho, Estudo de Espalhamento Raman em Cristais de Nitrato de Monoglicina Submetidos a Altas Pressões, 2007.

[24] J. Cui, G.A. Hope, Raman and fluorescence spectroscopy of CeO2, Er2O3, Nd2O3, Tm2O3, Yb2O3, La2O3, and Tb4O7, J. Spectrosc. 2015 (2015). https://doi.org/10.1155/2015/940172.

[25] I. V. Plastinin, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, Laser diagnostics of reverse microemulsions: Influence of the size and shape of reverse micelles on the Raman spectrum on the example of water/AOT/cyclohexane system, J. Mol. Liq. 325 (2021) 115153. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115153.

[26] F.C. Basílio, Espectroscopia Raman por Elipsometria Aplicada a Moléculas

Orgânicas, Universidade Federal de Alagoas, 2020.

[27] S.M. Vijay Kumar Thakur, Bio-inspired green surface functionalization of PMMA for multifunctional capacitors, R. Soc. Chem. (2014). https://doi.org/10.1039/c3ra46592f.

[28] K.J. Thomas, M. Sheeba, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, P. Radhakrishnan, Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser, J. Opt. A Pure Appl. Opt. (2008). https://doi.org/10.1088/1464-4258/10/5/055303.

[29] M. de S. Haack, Identificação E Caracterização De Materiais Por Espectroscopia Raman, 2015.

[30] Peter J. Lakin, IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation, 2011.