

## 5

### Resultado e Discussão

#### 5.1

##### Preparação da Membrana A

O processo de extrusão descrito anteriormente resultou numa fita de PTFE com aparência homogênea (Figura 24). Como um óleo foi inicialmente empregado para facilitar a extrusão, procurou-se eliminar este óleo por aquecimento em estufa e acompanhar o processo com uma balança de precisão. Por isso, a fita foi seccionada nas seguintes dimensões: comprimento de 150mm e largura de 40mm, pesada numa balança de precisão (10,98 g) e colocada numa estufa a 120 °C por seis dias. Após este período, verificou-se que o peso perdido foi de 1,29 g, ou aproximadamente 9,81%. Mesmo assim, percebeu-se que o óleo não tinha evaporado completamente, deixando a fita com uma aparência brilhosa, com cheiro de óleo e coloração amarelada. Esta última característica ocorria quando a estufa era ajustada para uma temperatura de 150°C, ou acima.

No trabalho de Kuramada e colaboradores, em 1998, houve eliminação completa dos 25% do lubrificante nafta em uma temperatura de 50°C. Esta diferença se deve provavelmente ao fato do óleo usado, no presente estudo, evaporar em temperatura mais elevada.

Apesar da presença de óleo, a membrana A seguiu para a etapa de tracionamento. A fita tinha inicialmente um comprimento de 38mm e sofreu uma ruptura quando seu comprimento alcançou 45mm (Figura 25). O rompimento prematuro das fibras pode ter ocorrido devido ao processo de extrusão ou ao solvente utilizado, tornando a fita inútil para a produção de membranas. Por isso, houve um descarte das membranas produzidas por extrusão na PUC-Rio e optou-se por um caminho alternativo.



Figura 24 – Fita, após a extrusão, para ser utilizada para a confecção da membrana A.

## 5.2

### Preparação da Membrana B

Como o material já foi fornecido na forma de uma fita, todo o processo de produção da membrana foi associado ao tracionamento e à laminação. A fita, antes do tracionamento, apresentava as seguintes dimensões 25mm de largura, 5mm de espessura e 38mm de comprimento. Após a seqüência de tracionamentos mencionada em Materiais e Métodos, a membrana apresentava comprimento de 60mm, largura de 45mm e espessura de, aproximadamente, 0,1mm.

O processo da laminação realizava a união de duas fitas de 60 mm de comprimento e 45 mm de largura. Estas foram posicionadas uma sobre a outra com o direcionamento perpendicular das fibras, com o objetivo de proporcionar maior resistência mecânica. Ao final do processo a membrana ficou com espessura de 0,20 mm. Este procedimento proporcionou a formação de uma única membrana. (Figura 22 localizada nos materiais e métodos). Os procedimentos de tracionamento adotados neste trabalho são variantes dos descritos nos trabalhos Huang (2001) e Huang (2004).



Figura 25 – Observação do rompimento da fita da membrana A durante o processo de tracionamento.

### 5.3

#### Caracterização da Membrana

##### 5.3.1

#### Análise do ponto de fusão

A análise do ponto de fusão das membranas, segundo o fabricante é de: 327°C, Gore-Tex<sup>®</sup>, Bionnovation e B, através do calorímetro diferencial de varredura (DSC), apresentou resultados de: membrana Gore-Tex<sup>®</sup> 321,4°C (Gráfico 1), Bionnovation 324,2°C e B 337,2°C. A fusão é um processo endotérmico, representado no gráfico por um pico para baixo. Não foi possível observar nenhuma transição vítrea, fato consistente com a alta cristalinidade típica dos PTFE. As diferenças nas temperaturas de fusão podem estar associadas com diferentes graus de polimerização e/ou impurezas. A membrana B foi avaliada com aumento na temperatura de 20°C por minuto, enquanto as demais membranas foram avaliadas com aumento da temperatura de 10°C por minuto. Com isso, o resultado da membrana B foi mais elevado do que as demais membranas.

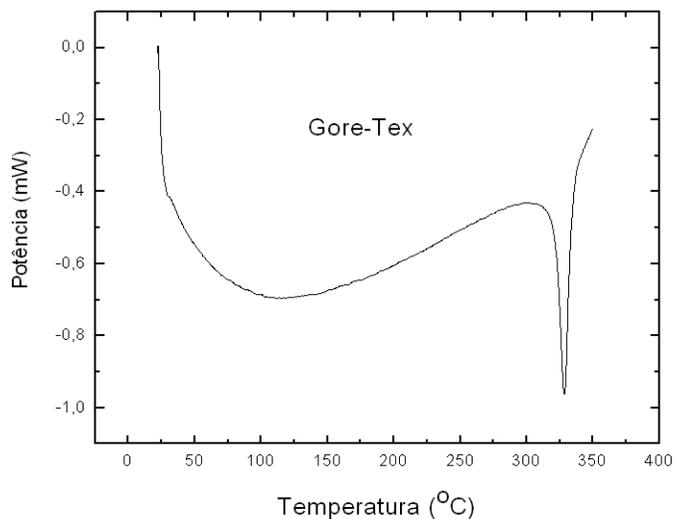


Gráfico 1 – Análise da membrana Gore-Tex<sup>®</sup> no (DSC), endotérmico para baixo.

### 5.3.2

#### Caracterização Microestrutural

As membranas Gore-Tex<sup>®</sup> e B sofrem, durante o processo de fabricação, esforços trativos que resultam em rompimentos parciais das fibras poliméricas e formação de porosidade. A morfologia nestas membranas é composta de fibras alongadas e separadas umas das outras pelos poros (Figuras 26 e 27). Observa-se também alguns nódulos para onde convergem as fibras. A membrana Bionnovation apresenta uma morfologia bem distinta das outras duas, caracterizada pela ausência de fibras ligando os nódulos (Figura 28). A caracterização microestrutural sugere que a membrana Bionnovation deve apresentar uma porosidade inferior às membranas Gore-Tex<sup>®</sup> e B.

A espectroscopia por dispersão de energia (EDS) demonstrou que o material apresenta em sua composição química de carbono e flúor. A presença de ouro é causada pela incorporação da camada de ouro sobre a membrana para análise em MEV, devido a sua superfície não ser condutora de elétrons (Figuras 29, 30, 31 e 32).

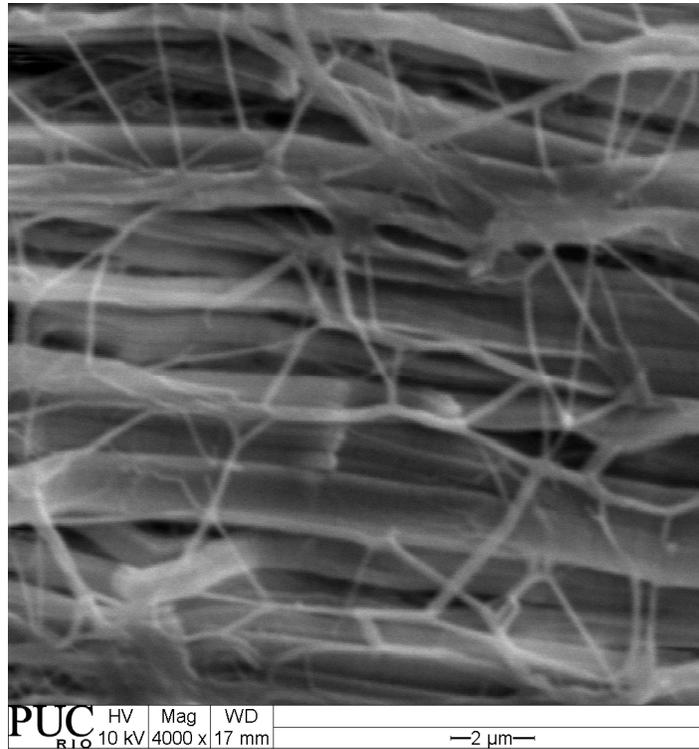


Figura 26: Visualização morfológica da membrana Gore-Tex® observada no MEV.

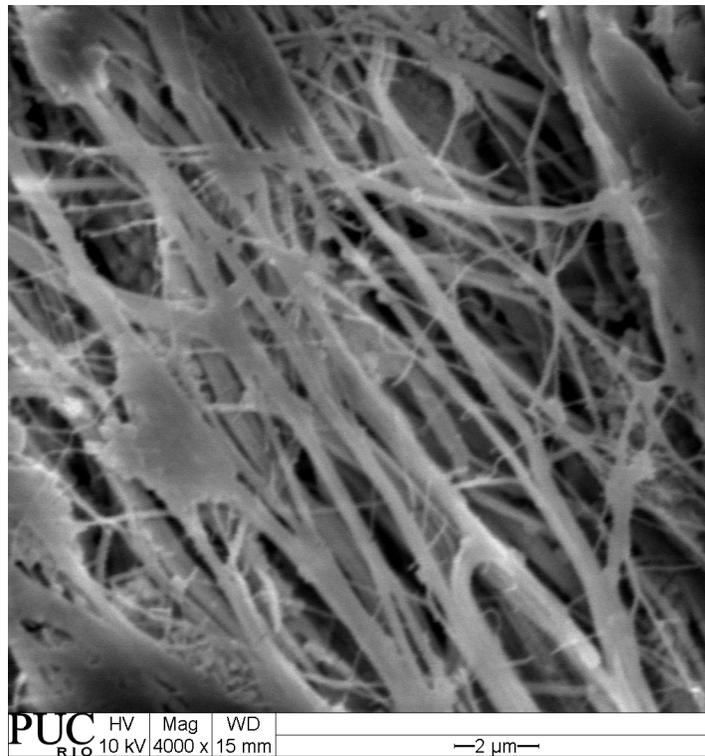


Figura 27: Visualização morfológica da membrana B observada no MEV.

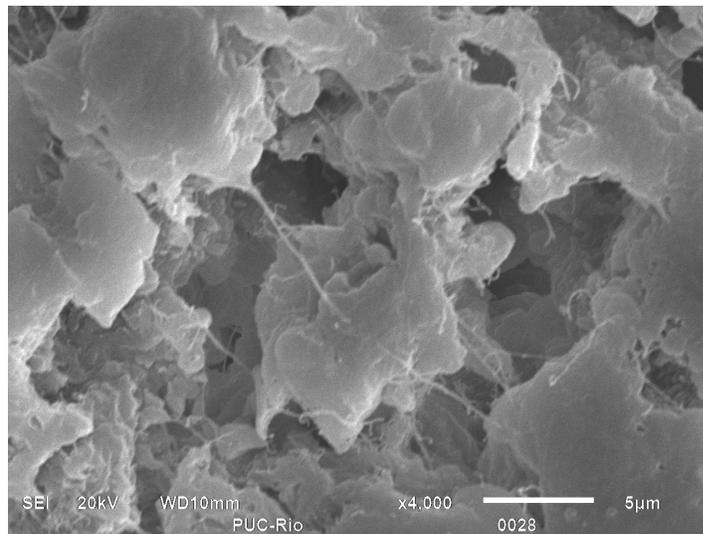


Figura 28: Visualização morfológica da membrana Bionnovation observada no MEV.

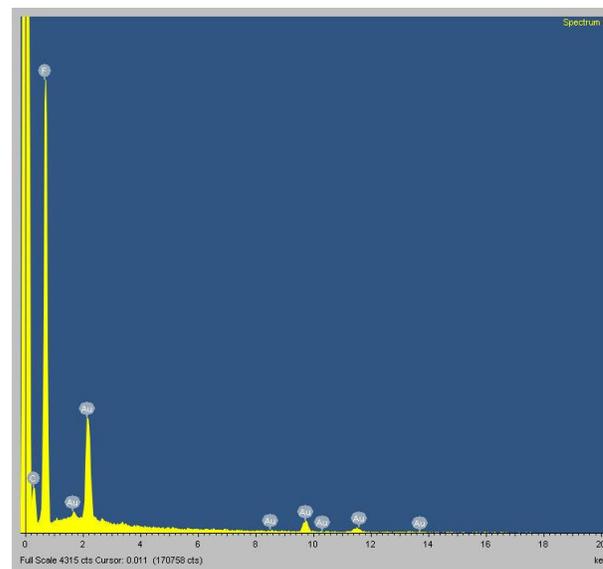


Figura 29 – EDS da Membrana Gore-Tex®.

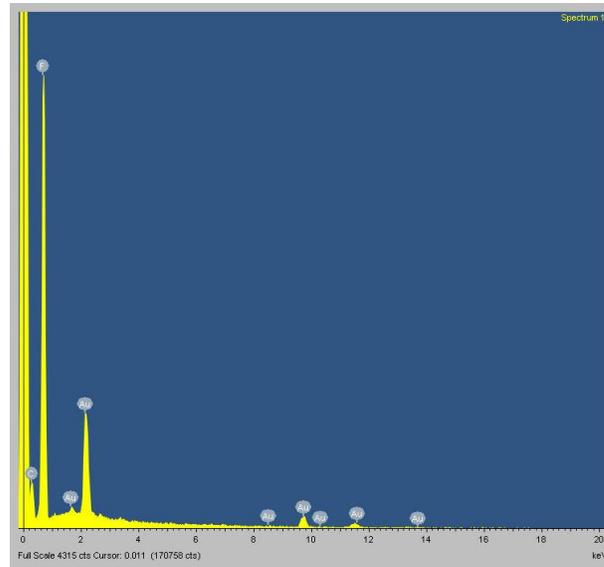


Figura 30 – EDS da Membrana A.

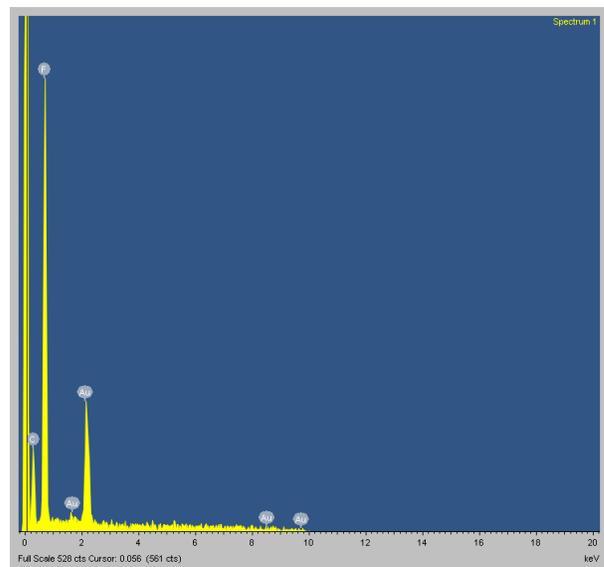


Figura 31 – EDS da Membrana B.

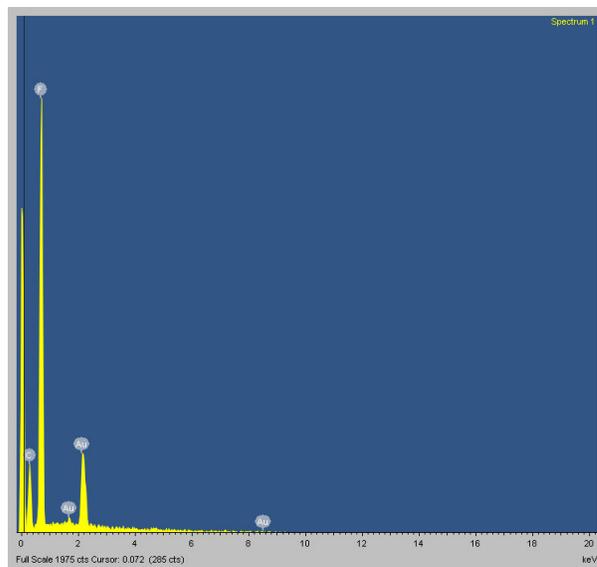


Figura 32 – EDS da Membrana Bionnovation.

### 5.3.3

#### Análise da porosidade

O processamento digital de imagem de poros tridimensionais empregando uma imagem plana e, portanto, bidimensional é complicado pela superposição de imagens em diferentes profundidades que podem conter diferentes distribuições de poros. Além disso, as camadas superficiais mascaram as camadas inferiores.

Existe uma técnica para medir porosidade que não depende do processamento de imagem. Ela é o porosímetro de mercúrio; entretanto as amostras disponíveis foram muito pequenas para este equipamento. Assim sendo, a necessidade de realizar uma medida semi-quantitativa da porosidade foi abordada pelo processamento digital de imagem, apesar das restrições mencionadas anteriormente. Como forma de minimizar parcialmente as superposições, propôs-se dividir arbitrariamente o tamanho dos poros em três grupos que podem ser escolhidos visualmente durante a análise da imagem com o programa KS 400: maioria de poros até  $1\mu\text{m}$ , presença de poros entre  $1\mu\text{m}$  e  $2\mu\text{m}$ ; e a presença de poros acima de  $2\mu\text{m}$ .

As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram analisadas por um único operador. De cada membrana de PTFE foram obtidas 25 imagens. As figuras 33, 37 e 41 representam, respectivamente, as membranas Gore-Tex<sup>®</sup>, Bionnovation e B. Estas imagens permitiram a análise do

número total e da área total de poros (Figuras 34, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43 e 44) em cada campo. Uma comparação visual dos gráficos 2, 3 e 4 com os gráficos 8, 9 e 10 mostram muita semelhança na quantidade e distribuição dos poros por seu tamanho nas membranas B e Gore-Tex<sup>®</sup>. Esta observação é confirmada nos dados quantitativos apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 para as membranas Gore-Tex e Tabelas 10, 11 e 12 para membranas B. Igualmente importantes são as diferenças entre os resultados da membrana Bionnovation (Gráficos 5, 6 e 7) e Tabelas 7, 8 e 9. A membrana Bionnovation apresenta. Na avaliação dos poros, a membrana Gore-Tex<sup>®</sup> apresentou maior predomínio de poros de até  $2\mu\text{m}^2$ , gráficos 4, 7 e 10 e tabelas 6, 9 e 12 em relação a membrana B e Bionnovation, respectivamente. A membrana que apresentou predomínio de poros de menor diâmetro foi a Bionnovation, em relação às membranas Gore-Tex<sup>®</sup> e membrana B, respectivamente, (gráficos 2, 5 e 8 e tabelas 4, 7, 10). A membrana Bionnovation apresenta uma estrutura diferente em relação as outras duas membranas. Esta não demonstrou a presença fibras poliméricas alongadas em sua estrutura, provavelmente porque não foi tracionada durante a manufatura. Segundo Huang (2001), Huang (2004) e Kuramada (1998), a porosidade ocorre através do tracionamento da fita de PTFE, e a porcentagem e tamanho dos poros tem relação com a porcentagem de deslocamento.

Os gráficos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 e as tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 representam os resultados da análise da porosidade feita através do processamento digital de imagem, usando a translucidez do histograma de cada uma das imagens.

Em relação às estatísticas, dos gráficos mencionados acima, seus resultados apresentam-se nas tabelas mencionadas anteriormente. Na estatística foram analisados: média, desvio-padrão, área total, mínimo (menor poro encontrado), mediano (significa que 50% dos poros estão abaixo e os outros 50% estão acima da medida verificada), máximo (maior poro encontrado), limite inferior a área medida dos poros com 95% de confiabilidade (CIL), limite superior a área medida dos poros com 95% de confiabilidade (CIU). Estes parâmetros foram analisados através da: área  $\mu\text{m}^2$ , calibre máximo (medida de alongamento máximo do objeto), calibre mínimo (medida de alongamento mínimo do objeto) e calibre razão  $\text{cmin}/\text{cmax}$ .

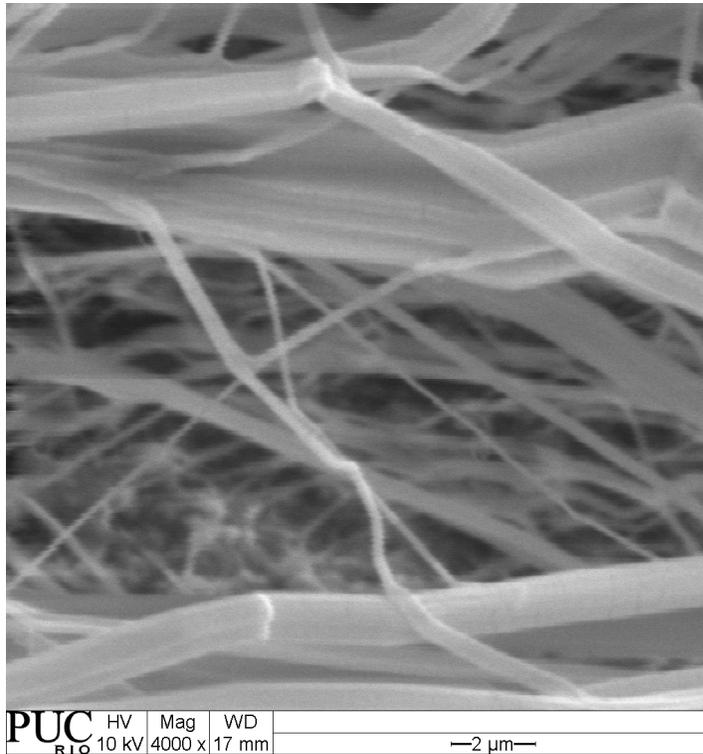


Figura 33 – Imagem de MEV da membrana Gore-Tex®, selecionada para o processamento digital de imagem.

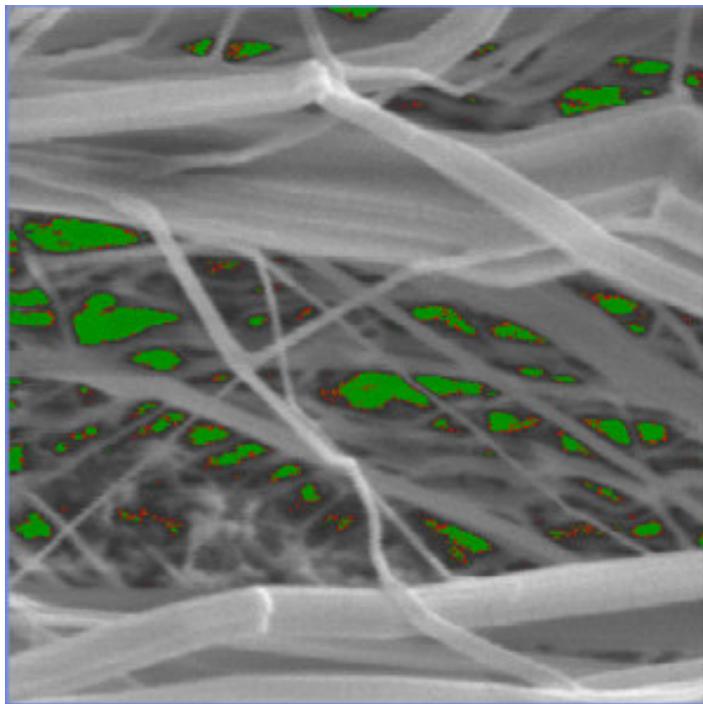


Figura 34 – Imagem da membrana Gore-Tex® sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $1\mu\text{m}^2$ .

Tabela 4 – Análise estatística do gráfico 2 membrana Gore-Tex, faixa de análise até  $1\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	1440	0,13	0,26	187,57	0,01	0,05	5,79	0,11	0,14
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	1440	0,65	0,58	937,98	0,15	0,47	7,45	0,62	0,68
Calibre Mínimo	1440	0,27	0,19	393,04	0,07	0,22	1,77	0,26	0,28
Calibre Razão Cmin/Cmax	1440	0,48	0,16	694,35	0,09	0,47	0,92	0,47	0,49

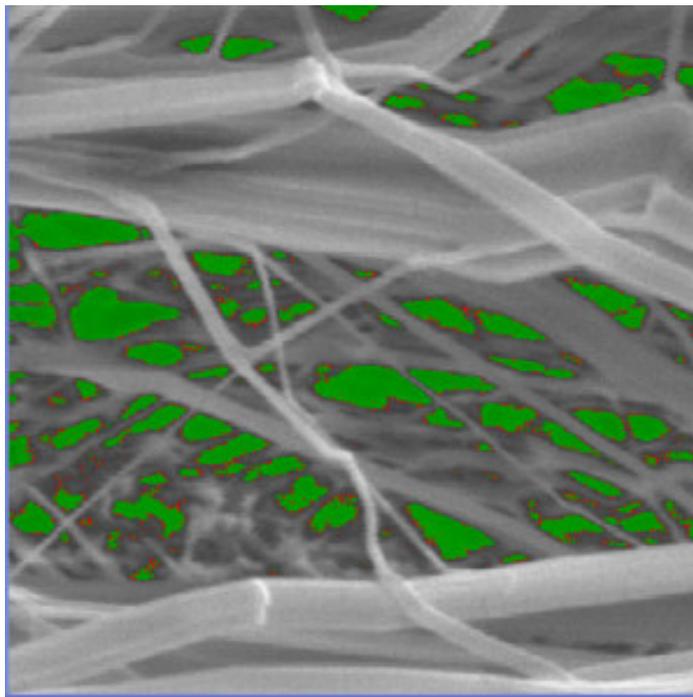


Figura 35 – Imagem da membrana Gore-Tex® sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $2\mu\text{m}^2$ .

Tabela 5 – Análise estatística do gráfico 3 da membrana Gore-Tex®, faixa de análise de 0,01 até  $2\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	6063	0,23	0,46	1402,99	0,01	0,07	8,62	0,21	0,24
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	6063	0,78	0,73	4731,52	0,14	0,53	9,19	0,76	0,79
Calibre Mínimo	6063	0,34	0,27	2104	0,05	0,26	2,69	0,34	0,35
Calibre Razão Cmin/Cmax	6063	0,51	0,16	3094,21	0,06	0,5	0,93	0,50	0,51

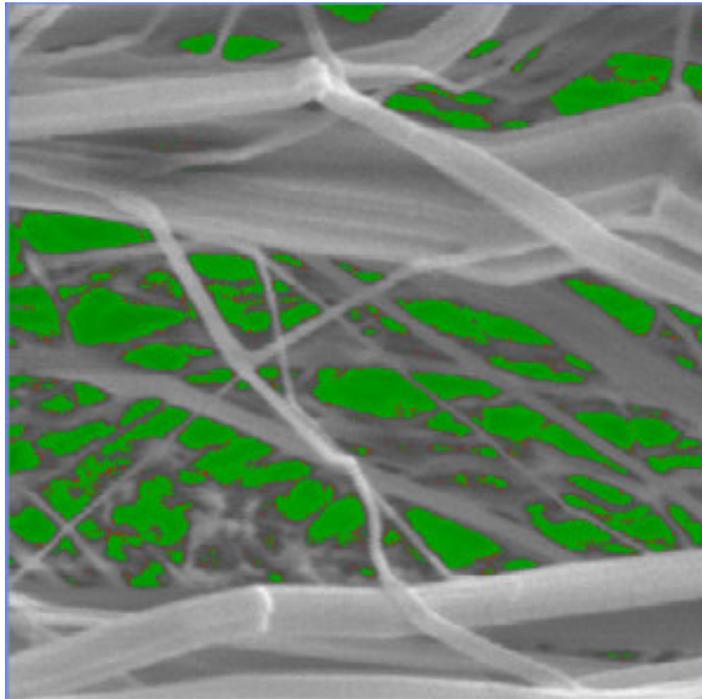


Figura 36 – Imagem da membrana Gore-Tex® sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de 0,01 até  $6\mu\text{m}^2$ .

Tabela 6 – Análise estatística do gráfico 4 da membrana Gore-Tex®, faixa de análise de 0,01 até 6 $\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	4679	0,49	1,29	2322,71	0,01	0,1	35,51	0,45	0,53
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	4679	1,08	1,22	5056,5	0,15	0,62	12,26	1,04	1,11
Calibre Mínimo	4679	0,44	0,45	2083,75	0,03	0,28	7,25	0,43	0,45
Calibre Razão Cmin/Cmax	4679	0,49	0,17	2298,9	0,07	0,49	0,92	0,48	0,49

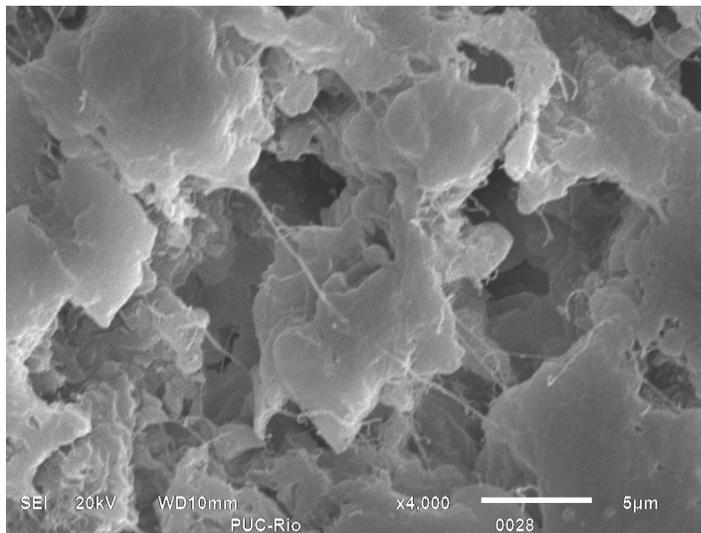


Figura 37 – Imagem de MEV da membrana Bionnovation, selecionada para o processamento digital de imagem.

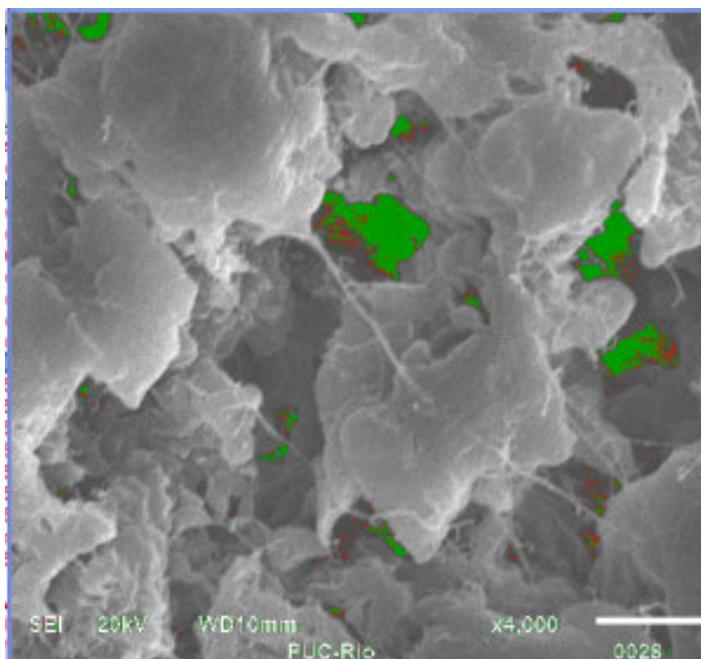


Figura 38 – Imagem da membrana Bionnovation sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $1,5\mu\text{m}^2$ .

Tabela 7 – Análise estatística do gráfico 5 da membrana Bionnovation, faixa de análise até  $1,5\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	824	0,12	0,30	99,26	0,01	0,02	3,21	0,09	0,14
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	824	0,52	0,50	435,74	0,12	0,35	3,37	0,49	0,56
Calibre Mínimo	824	0,30	0,30	248,87	0,03	0,18	2,46	0,28	0,32
Calibre Razão Cmin/Cmax	824	0,57	0,14	475,2	0,09	0,58	0,89	0,56	0,58

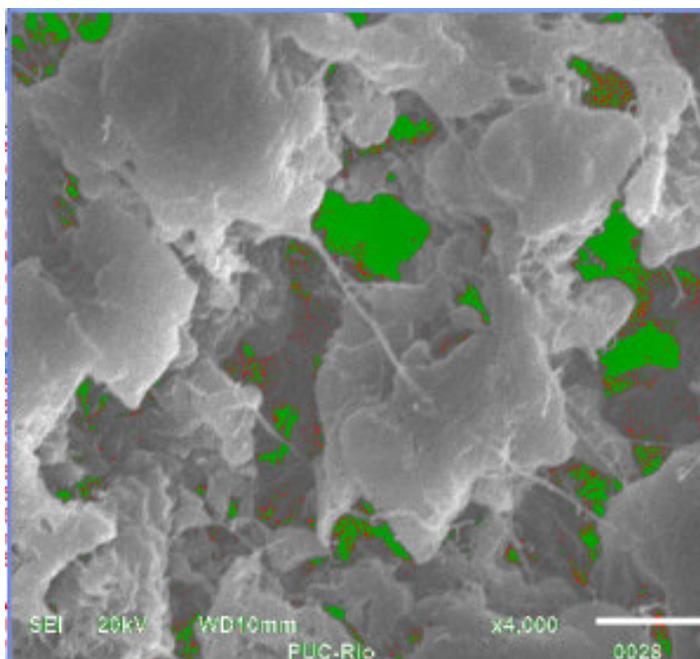


Figura 39 – Imagem da membrana Bionnovation sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $2,5\mu\text{m}^2$ .

Tabela 8 – Análise estatística do gráfico 6, da membrana Bionnovation, faixa de análise de  $0,01$  até  $2,0\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	1774	0,13	0,48	236,77	0,01	0,02	9,27	0,11	0,15
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	1774	0,52	0,55	935,2	0,15	0,34	5,2	0,50	0,55
Calibre Mínimo	1774	0,28	0,34	504,56	0,03	0,17	4,57	0,26	0,30
Calibre Razão Cmin/Cmax	1774	0,53	0,16	949,62	0,09	0,54	0,92	0,52	0,54

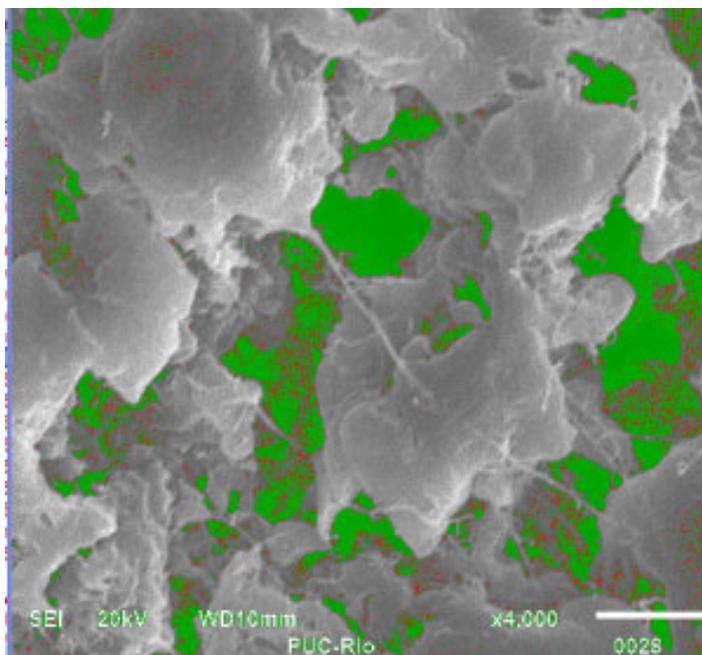


Figura 40 – Imagem da membrana Bionnovation sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $1,5\mu\text{m}^2$ .

Tabela 9 – Análise estatística do gráfico 7 da membrana Bionnovation, faixa de análise de  $0,01$  até  $2,0\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	3837	0,12	0,70	480,85	0,01	0,02	19,25	0,10	0,14
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	3837	0,49	0,64	1890,81	0,12	0,33	15,78	0,47	0,51
Calibre Mínimo	3837	0,24	0,33	952,01	0,03	0,16	5,84	0,23	0,25
Razão Cmin/Cmax	3837	0,50	0,18	1941,57	0,09	0,52	0,93	0,50	0,51

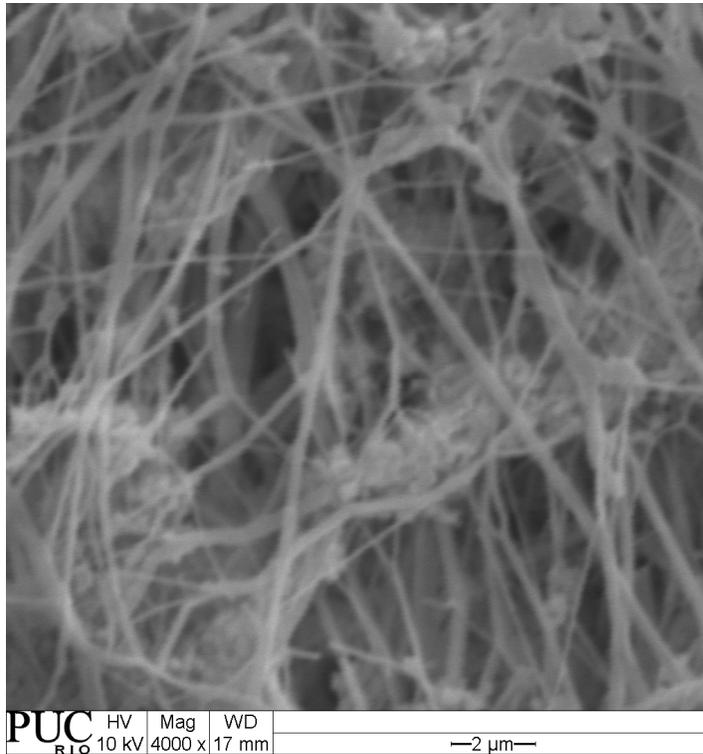


Figura 41 – Imagem de MEV da membrana B, selecionada para o processamento digital de imagem.

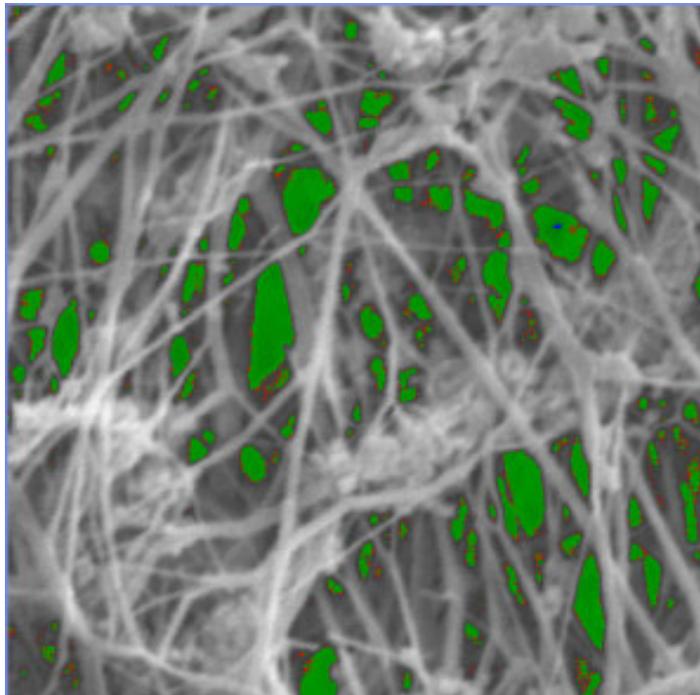


Figura 42 – Imagem da membrana B sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de  $0,01$  até  $1\mu\text{m}^2$ .

Tabela 10 – Análise estatística do gráfico 8 da membrana B faixa de análise de 0,01 até  $1,0\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Minímo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	3183	0,10	0,16	322,84	0,01	0,05	2,62	0,09	0,10
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	3183	0,50	0,36	1609,84	0,13	0,39	3,19	0,49	0,51
Calibre Mínimo	3183	0,25	0,16	814,66	0,07	0,21	1,65	0,25	0,26
Calibre Razão Cmin/Cmax	3183	0,55	0,15	1751,22	0,15	0,55	0,93	0,54	0,55

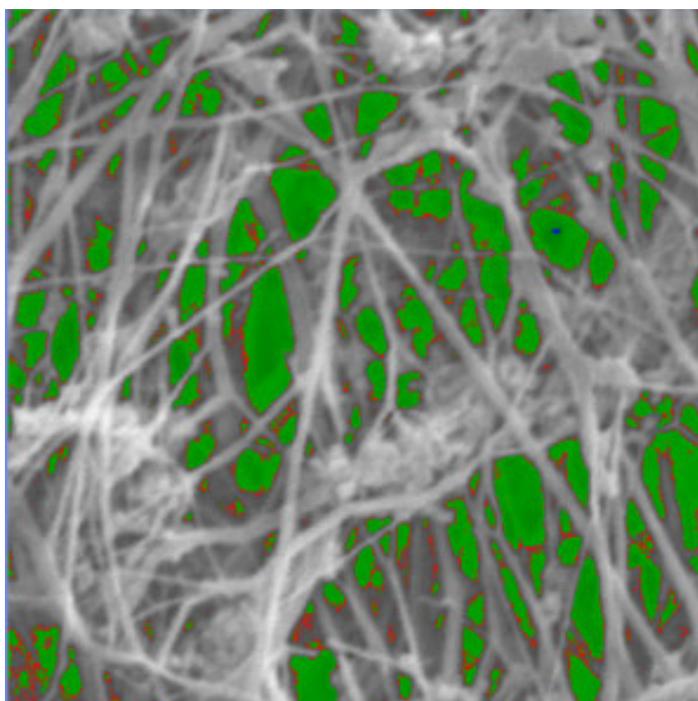


Figura 43 – Imagem da membrana B sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de 0,01 até  $2\mu\text{m}^2$ .

Tabela 11 – Análise estatística do gráfico 9 da membrana B, faixa de análise de 0,01 até  $2,0\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	5035	0,17	0,31	873,16	0,01	0,06	5,53	0,16	0,18
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	5035	0,63	0,51	3207,15	0,13	0,46	5,09	0,62	0,65
Calibre Mínimo	5035	0,31	0,23	1592,16	0,07	0,24	2,62	0,30	0,32
Calibre Razão Cmin/Cmax	5035	0,54	0,15	2730,43	0,11	0,54	0,95	0,53	0,54

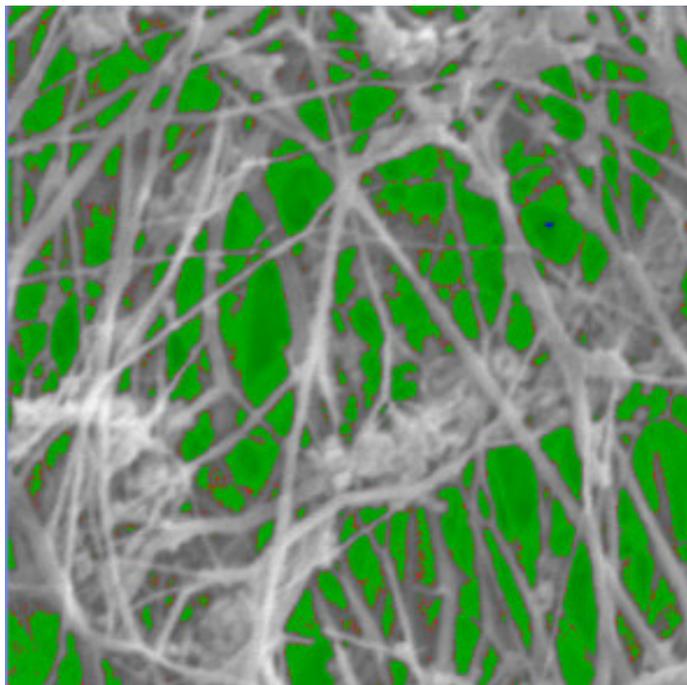


Figura 44 – Imagem da membrana B sendo analisada por meio do processamento digital de imagem, com auxílio do programa KS 400. Observar, neste campo, o predomínio de poros de 0,01 até  $4\mu\text{m}^2$ .

Tabela 12 – Análise estatística do gráfico 10 da membrana B, faixa de análise 0,01 até  $2,5\mu\text{m}^2$ .

	Nº Total de Poros	Média	Desvio-padrão	Área total	Mínimo	Mediano	Máximo	Limite inferior (95%)	Limite superior (95%)
Área $\mu\text{m}^2$	5087	0,36	0,85	1834,42	0,01	0,08	12,62	0,33	0,38
Calibre Máximo $\mu\text{m}$	5087	0,86	0,88	4413,58	0,13	0,55	9,02	0,84	0,89
Calibre Mínimo	5087	0,40	0,38	2074,45	0,07	0,27	4,15	0,39	0,41
Calibre Razão Cmin/Cmax	5087	0,53	0,16	2696,53	0,11	0,53	0,94	0,52	0,53

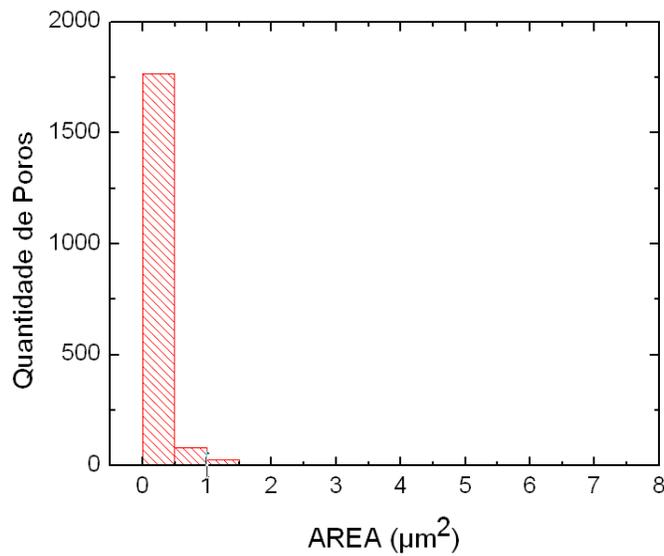


Gráfico 2: Quantidade de poros até  $1\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas Gore-Tex®.

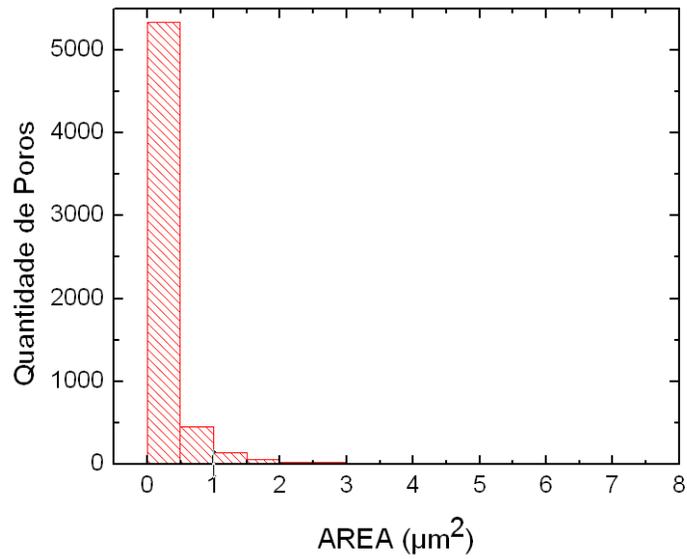


Gráfico 3: Quantidade de poros entre 0,01 até 2μm<sup>2</sup> em relação a área das amostras das membranas Gore-Tex<sup>®</sup>.

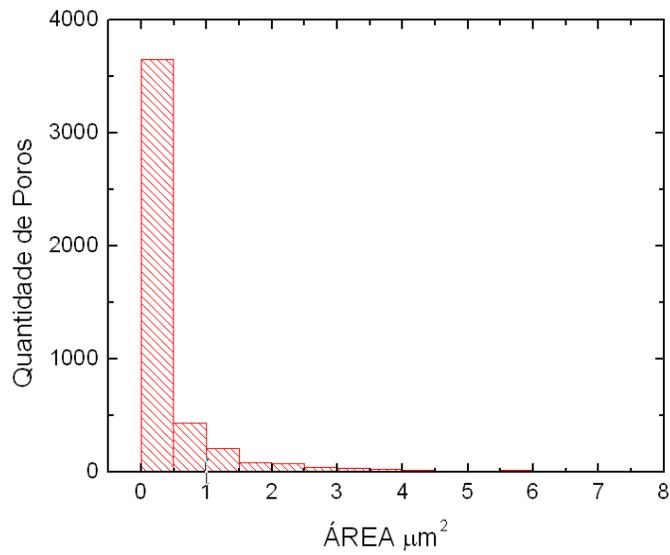


Gráfico 4: Quantidade de poros de 0,01 até 6μm<sup>2</sup> em relação a área das amostras das membranas Gore-Tex<sup>®</sup>.

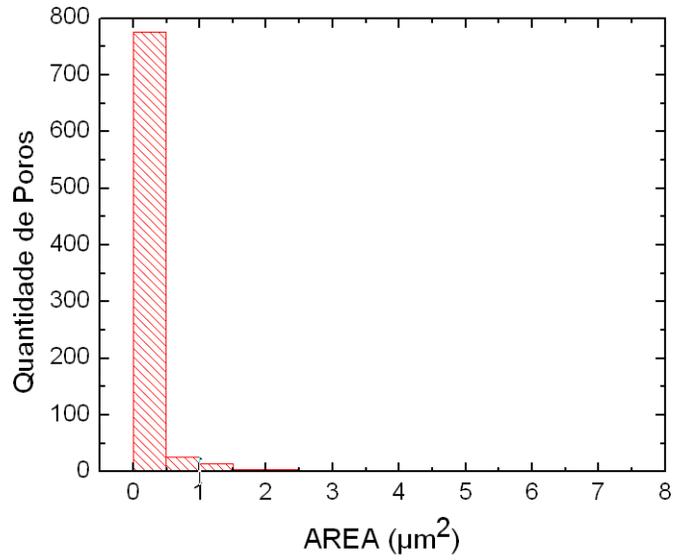


Gráfico 5: Quantidade de poros 0,01 até 1,5 $\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas Bionnovation.

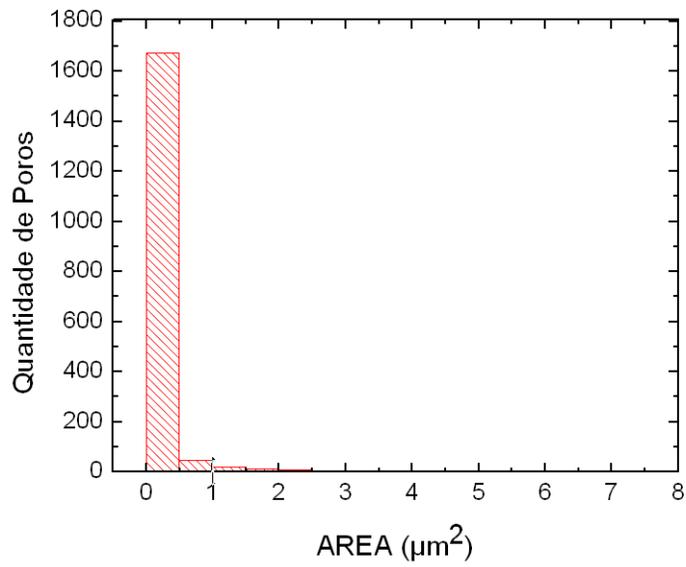


Gráfico 6: Quantidade de poros 0,01 até 2,5 $\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas Bionnovation.

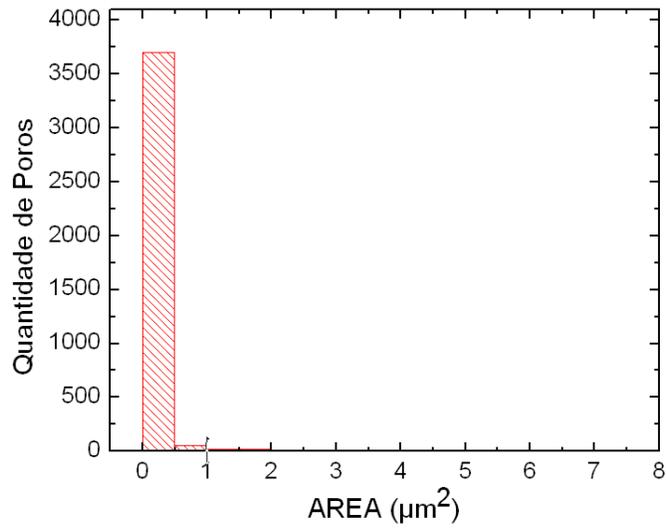


Gráfico 7: Quantidade de poros 0,01 até  $2,0\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas Bionnovation.

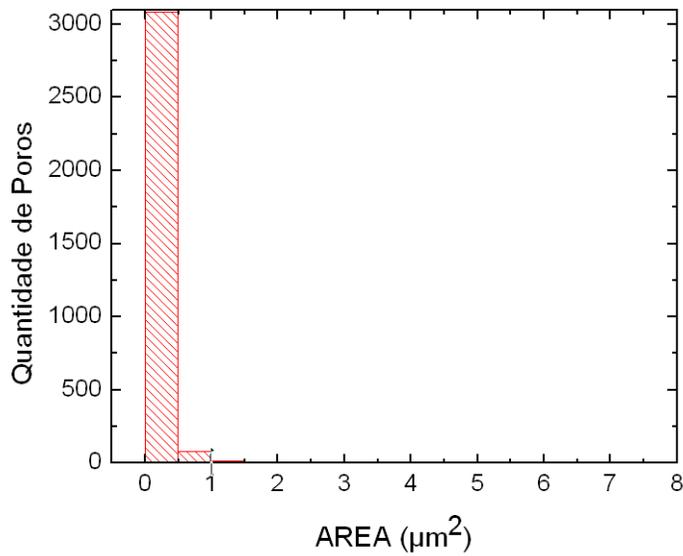


Gráfico 8: Quantidade de poros 0,01 até  $1\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas B.

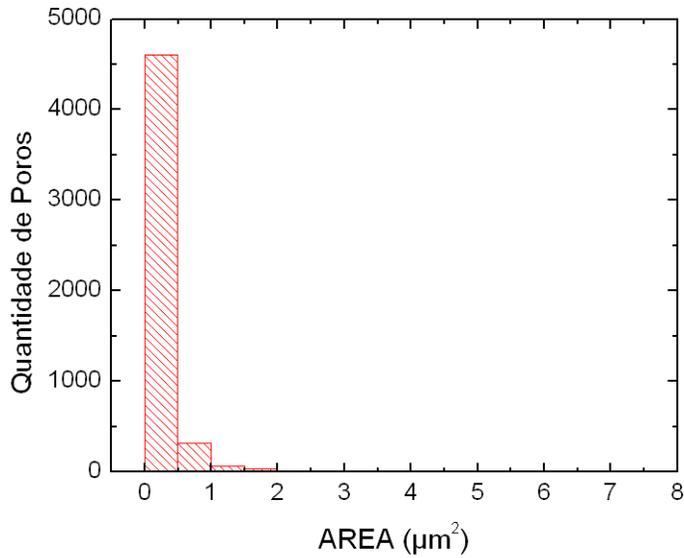


Gráfico 9: Quantidade de poros 0,01 até  $2\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas B.

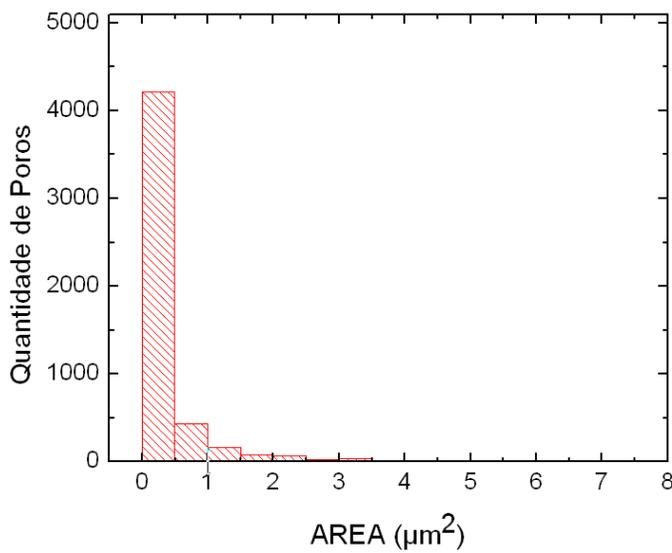


Gráfico 10: Quantidade de poros 0,01 até  $4\mu\text{m}^2$  em relação a área das amostras das membranas B.

As membranas Gore-Tex<sup>®</sup>, Bionnovation e membrana B foram apresentadas nas tabelas (13, 14 e 15) para uma comparação em relação: área do número total de poros, área média, área total e área mediano.

Tabela 13: Verificação das análises estatísticas das membranas com a presença da maioria dos poros até  $1\mu\text{m}^2$ .

	Número total de poros	Área média	Área total	Área mediano
Gore-Tex®	1440	0,13 $\mu\text{m}$	187,57	0,05
Bionnovation	824	0,12 $\mu\text{m}$	99,26	0,02
Membrana B	3183	0,10 $\mu\text{m}$	322,84	0,05

Tabela 14: Verificação das análises estatísticas das membranas com a presença da maioria dos poros entre 1 e  $2\mu\text{m}^2$ .

	Número total de poros	Área média	Área total	Área mediano
Gore-Tex®	6063	0,23 $\mu\text{m}$	1402,99	0,07
Bionnovation	1774	0,13 $\mu\text{m}$	236,77	0,02
membrana B	5035	0,17 $\mu\text{m}$	873,16	0,06

Tabela 15: Verificação das análises estatísticas das membranas com a presença de poros acima de  $2\mu\text{m}^2$ .

	Número total de poros	Área média	Área total	Área mediano
Gore-Tex®	4679	0,49 $\mu\text{m}$	2322,71	0,1
Bionnovation	3837	0,12 $\mu\text{m}$	480,85	0,02
membrana B	5087	0,36 $\mu\text{m}$	1834,42	0,08

Com a análise das tabelas acima se verificou que a membrana Bionnovation apresentou uma inferioridade nas quatro diferentes análises: número total de poros, área média, área total e área mediana. Enquanto a membrana Gore-Tex® apresentou uma quantidade de poros superior as duas outras membranas, em relação às mesmas áreas mencionadas acima. A membrana B apresentou seus resultados próximos ao da membrana Gore-Tex® e bem superiores aos resultados da membrana Bionnovation.