



Juan David Caicedo Vásquez

Avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos pela microscopia de força atômica, no modo *peak force tapping*

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Maurício Nogueira Frota
Co-orientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro,
maio de 2020



Juan David Caicedo Vásquez

Avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos pela microscopia de força atômica, no modo *peak force tapping*

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Maurício Nogueira Frota

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof. Omar Ginoble Pandoli

Coorientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

Prof^a. Clara Muniz da Silva de Almeida

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO

Prof. Khosrow Ghavami

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de maio de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Juan David Caicedo Vásquez

Graduado em Engenharia de Eletrônica pela Universidad Nacional de Colombia (UN), em 2015, Bogotá, Colombia.

Ficha Catalográfica

Caicedo Vásquez, Juan David

Avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos pela microscopia de força atômica, no modo *peak force tapping* / Juan David Caicedo Vásquez ; orientador: Maurício Nogueira Frota ; co-orientador: Omar Ginoble Pandoli. – 2020.

139 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2020.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Metrologia. 4. Microscopia por força atômica (AFM). 5. Materiais poliméricos. 6. Celulose. 7. Bambu. I. Frota, Maurício Nogueira. II. Pandoli, Omar Ginoble. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. IV. Título.

CDD: 389.1

À memória do meu pai, pela crença de que “a coragem conduz às estrelas
enquanto o medo, à morte”.

Agradecimentos

A Deus, pela vida, saúde, família, amigos e dificuldades da minha vida.

Ao Orientador, Professor Maurício Nogueira Frota, pela paciência, apoio, conselhos, dedicação, disponibilidade, e confiança em todo o tempo, no desenvolvimento desta dissertação.

Ao Co-orientador, Professor Omar Pandoli, pelo acesso à Microscopia de Força Atômica e pelo rigor científico.

Ao Professor Dr. José Roberto Morais de Almeida, pesquisador do Departamento de Engenharia Química e Materiais (DEQM) da PUC-Rio, pelas sugestões e cessão das amostras de poliamida.

Ao Prof. Romildo Dias Toledo Filho, Diretor da COPPE e pesquisador do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ, pelo apoio e cessão das amostras de celulose microfibrilada e nanocelulose.

À Dra. Iolanda Scheibe de Siqueira, pelo processamento e cessão dos filmes de nanocelulose.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio, pela bolsa de isenção das anuidades e pelo acesso à uma infraestrutura de pesquisa e a um enriquecedor ambiente acadêmico.

A meu pai Jose Aldemar Caicedo (*in memoriam*) —meu exemplo de vida e de superação—, pelos incentivos e constante motivação para avançar com meus estudos além das fronteiras que ele mesmo conquistou, sem esmorecer jamais, e sem intimidar-se com os desafios impostos pela vida.

À minha mãe Martha Vásquez, pelo apoio, acompanhamento, conselhos e alegria.

À minha irmã, pela compreensão e apoio a meus pais, principalmente na minha ausência.

A meus sobrinhos, pela alegria dada a meus pais.

A minha namorada, Maria Leandra Guateque Jaramillo, pelo amor, carinho, conselhos e companhia.

A minha tia Yolanda Vásquez —minha segunda mãe—, pelo apoio e conselhos.

Ao meu colega Jherson Medina, pela amizade e companheirismo.

Ao meu colega Jose Daniel Hernandez Vásquez, pela amizade, sinalização dos caminhos a serem perseguidos e paciência pelas muitas discussões sobre incerteza de medição.

Ao meu colega Vitor Tavares, pela amizade, disponibilidade para o meu aprimoramento do idioma Português.

À Universidade Nacional de Colômbia, na qual me formei como engenheiro eletrônico e da qual muito me orgulho, por despertar-me para a ciência.

À Professora Martha Lissette Sánchez, que me conduziu à pesquisa, incentivando-me a dar continuidade aos meus estudos no Brasil.

Ao grupo de pesquisa do Flow Lab Chemistry da PUC-Rio, especialmente ao Druval Santos de Sá, Gisele Silva da Cruz, pela cooperação.

Aos meus amigos do mestrado, especialmente Liliana Mejia, Vinicius Tostes, Melisa Costa, Nivia Maria Celestino pelo companheirismo.

Às dedicadas Secretárias do Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Márcia Ribeiro e Paula Molinari, pelo constante apoio administrativo e comprometimento com as muitas demandas dos mestrandos.

Ao meu Professor e amigo Juan Miguel David Becerra Tobar, pela confiança, recomendando-me ao Mestrado.

Aos meus amigos Colombianos Yeferson Castaño, Yuly Castaño, Juan Pulgarin Sergio Torres, Maira Cleves, Karen Rodriguez, Luís Atara, Carlos Epia, Daniel Bravo, Diego Cerquera, Sebastian Garcia, Juan Moncaleano, Juan Romero, Javier Pinzón, Arturo Polanco, Felipe Polanco, David Martinez, Juan Ramos, Nicolas Moreno, Fabian Echeverry, Felipe Riveros, pelo apoio e estímulos a distância.

Ao “meu eterno sofrimento”, pelos ensinamentos de vida.

Resumo

Vásquez, Juan David Caicedo; Frota, Mauricio Nogueira; Pandoli, Omar Ginoble. **Avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos pela microscopia de força atômica, no modo peak force tapping**. Rio de Janeiro, 2020. 139 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Ao longo das últimas décadas, mais intensamente, a microscopia de força atômica (AFM) tem sido utilizada em atividades de pesquisa e desenvolvimento, notadamente para a caracterização de materiais. Não obstante os avanços e sofisticções da técnica, a determinação do módulo de elasticidade de materiais poliméricos continua sendo um desafio dada a complexidade de caracterização de materiais complexos, comumente gerando expressivo espalhamento nos resultados de medição. Esta pesquisa de mestrado apresenta mapeamentos da morfologia e medições do módulo de elasticidade de celulose comercial (fibras de bambu e de eucalipto) e lignocelulósico, referenciados a materiais poliméricos sintéticos já caracterizados (considerados como padrão). A microscopia de força atômica (AFM), no modo peak force tapping, alternativamente fundamentada no modelo Derajaguin-Muller-Toporo, DMT (que é o modelo incorporado no software da Bruker, fabricante do equipamento AFM) e no modelo Johnson-Kendall-Robert, JKR (proposto neste trabalho, fazendo-se uso de um algoritmo Matlab), foi utilizada como técnica de medição do módulo de elasticidade dos materiais investigados. A partir dos ensaios realizados, foi possível avaliar o método de medição com base em critérios metrológicos e determinar o modelo de cálculo mais apropriado para a caracterização dos materiais investigados. Para os materiais padrão utilizados como referência, e cujos valores do módulo de elasticidade são informados pelos respectivos fornecedores ($E = 2,7 \pm 0,1$ GPa, para o poliestireno e $E = 1,8$ GPa, para a poliamida), o modelo JKR mostrou-se mais adequado para fundamentar o cálculo do módulo de elasticidade. Enquanto o modelo JKR reproduziu o valor do fabricante com 6,3%, para o caso do poliestireno ($E = 2,540754 \pm 0,056$ GPa) e com 12,5 %, para o caso da poliamida ($E = 1,680050 \pm 0,041$ GPa), o modelo DMT produziu resultados com desvios

superiores a 50% do valor de referência considerado como padrão. Fundamentado nesses mesmos modelos DMT e JKR, o trabalho avaliou o módulo de elasticidade de outros materiais, mais especificamente: (i) filme de celulose extraída do eucalipto; (ii) filme de celulose microfibrilada comercial; (iii) filme de celulose microfibrilada, depositada no laboratório pela técnica de ultrassom e (iv) amostras de bambu (*Dendrocalamus Giganteus*), extraídas da seção externa e interna do colmo do bambu. Os resultados são discutidos em conformidade ao rigor metrológico dos componentes estocásticos e determinísticos da incerteza associada às medições realizadas, confirmando que a microscopia de força atômica (AFM), no modo peak force tapping se apresenta como técnica promissora para ser utilizada como ferramenta metrológica para a caracterização de materiais poliméricos na escala nanométrica

Palavras-chave

Metrologia; microscopia por força atômica (AFM); Materiais Poliméricos; celulose; bambu; Modelos de cálculo do módulo de elasticidade; Modelo DMT; Modelo JKR

Abstract

Vásquez, Juan David Caicedo; Frota, Mauricio Nogueira (Advisor); Pandoli, Omar Ginoble (Co-Advisor). **Metrological evaluation of the measurement of the modulus of elasticity of polymeric materials by atomic force microscopy, in the peak force tapping mode.** Rio de Janeiro, 2020. 139 p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Metrologia. Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Over the past few decades, more intensely, atomic force microscopy (AFM) has been used in research and development activities, notably for the characterization of materials. Despite the advances and sophistications of the technique, the determination of the modulus of elasticity of polymeric materials remains a challenge given the complexity of characterizing complex materials, commonly generating significant spread in the measurement results. This research presents mappings of the morphology and measurements of the elasticity modulus of commercial cellulose (bamboo and eucalyptus fibers) and lignocellulosic, referenced to already characterized synthetic polymeric materials (considered as standard). Atomic force microscopy (AFM), in the peak force tapping mode, alternatively based on the Derajaguin-Muller-Toporo model, DMT (which is the model incorporated by Bruker in its AFM software) and the Johnson-Kendall-Robert model, JKR (proposed in this work, using a Matlab algorithm), was used as a technique for measuring the elasticity module of the investigated materials. From the tests performed, it was possible to evaluate the measurement method based on metrological criteria and determine the most appropriate calculation model for the characterization of the investigated materials. For the standard materials used as a reference, whose elasticity modulus values are reported by the respective suppliers ($E = 2.7 \pm 0.1$ GPa, for polystyrene and $E = 1.8$ GPa, for polyamide), the JKR model proved to be most suitable to support the calculation of the modulus of elasticity. While the JKR model reproduced the manufacturer's value with 6.3%, for the case of polystyrene ($E = 2.540754 \pm 0.056$ GPa) and with 12.5%, for the case of polyamide ($E = 1.680050 \pm 0.041$ GPa), the DMT model produced results with deviations greater than 50% from the reference value taken as standard reference values. Based on these DMT and JKR models, the work

evaluated the elasticity module of other materials, more specifically: (i) cellulose film extracted from eucalyptus; (ii) commercial microfiltered cellulose film; (iii) microfibrillated cellulose film, deposited in the laboratory by and ultrasound technique and (iv) samples of bamboo (*Dendrocalamus Giganteus*), extracted from the external and internal section of the bamboo stem. The results are discussed in accordance with the metrological rigor of the stochastic and deterministic components of the uncertainty associated with the measurements performed, confirming that the atomic force microscopy (AFM), in the peak force tapping mode, presents itself as a promising technique to be used as a metrological tool for the characterization of polymeric materials at the nanoscale.

Keywords

Metrology; Atomic force microscopy, AFM; Polymeric materials; cellulose; bamboo; Models of calculation of the modulus of elasticity, DMT model; JKR model

Sumário

1	Introdução	21
1.1	Tema central, questão principal e objetivo da pesquisa	22
1.1.1	Tema central	22
1.1.2	Questão principal	23
1.1.3	Objetivos da pesquisa	23
1.2	Classificação da pesquisa	24
1.3	Justificativa	24
1.3	Metodologia	24
2	Confiabilidade metrológica na escala nanométrica	26
2.1	Confiabilidade metrológica	26
2.2	Contexto Internacional	28
2.2.1	BIPM (<i>Bureau International des Poids et Mesures</i>)	28
2.2.2	OIML (<i>International Organization of Legal Metrology</i>)	29
2.2.3	IUPAP (<i>International Union of Pure and Applied Physics</i>)	29
2.2.4	ISO (<i>International Organization for Standardization</i>)	30
2.2.5	ASTM International	31
2.3	Contexto Nacional	31
2.3.1	INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia)	32
2.3.2	ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)	32
3	Fundamentos teóricos	34
3.1	Poliestireno	34
3.2	Poliamida (PA12)	35
3.3	Celulose	36
3.4	Hemicelulose	38
3.5	Lignina	39
3.6	Celulose microfibrilada	40

3.7 Fibras de celulose	41
3.8 Bambu	42
3.8.1 Macroestrutura do bambu	42
3.8.2 Mesoestrutura do bambu	44
3.8.3 Microestrutura do bambu	44
3.8.4 Constituição química	46
4 Microscopia de Força Atômica	48
4.1 Forças envolvidas	52
4.2 Modos do AFM	53
4.3 Modo <i>peak-force tapping</i>	55
4.3.1 Modelo Derjaguin, Muller e Toporov (DMT)	56
4.3.2 Modelo Johnson Kendall Robert (JKR)	57
4.3.3 Comparação entre os modelos DMT e JKR	58
4.3.4 Parâmetros críticos de medição	59
5 Materiais e métodos	63
5.1 Materiais	64
5.1.1 Materiais sintéticos	64
5.1.2 Materiais celulósicos	65
5.1.2.1 Filme de fibra de eucalipto	65
5.1.2.2 Filme de celulose microfibrilada depositada com ultrassom	67
5.1.2.3 Filme de celulose microfibrilada sem ultrassom	68
5.1.3 Materiais <i>lignocelulósico</i>	69
5.2 Métodos	72
6 Resultados: apresentação, análise e discussão	75
6.1 Avaliação metrológica pela expressão da incerteza de medição	75
6.2 Caracterização de materiais sintéticos utilizados como padrão	81
6.2.1 Caracterização de poliestireno	81
6.2.1.1 Expressão das incertezas associadas às medições em poliestireno	84
6.2.2 Caracterização da poliamida	85
6.3 Caracterização de celulose comercial	88
6.3.1 Caracterização de filme de eucalipto	88

6.3.2 Caracterização do filme de celulose microfibrilada	92
6.3.3 Caracterização de filme de celulose microfibrilada com ultrassom	95
6.4 Caracterização de material <i>lignocelulósico</i>	98
6.4.1 Caracterização de bambu natural	98
6.4.1.1 Caracterização da amostra da parte externa do bambu natural	98
6.4.1.2 Caracterização do miolo de bambu natural (extraído do meio)	101
6.5 Discussão dos resultados	104
6.5.1 Caracterização de materiais sintéticos	104
6.5.2 Caracterização de celulose comercial	106
6.5.3 Caracterização de material <i>lignocelulósico</i>	109
7 Conclusões	112
8 Referências bibliográficas	115
9 Anexos:	123
Anexo A: Algoritmo de cálculo para o modelo JKR	123
Anexo B: Resultados das medições para o poliestireno	125
Anexo C: Resultados das medições para poliamida	127
Anexo D: Resultados das medições para filme de eucalipto	129
Anexo E: Resultados das medições para celulose microfibrilada	130
Anexo F: Resultados das medições para celulose microfibrilada	131
Anexo G Resultados das medições para bambu externo	132
Anexo H Resultados das medições para de bambu natural	133
Anexo I Tabela t de student	135
Anexo J Resultados globais para o poliestireno e poliamida	136

Lista de figuras

Figura 1: Desenho da pesquisa	25
Figura 2: Esquema do Sistema Metrológico Mundial	27
Figura 3: Representação da estrutura molecular de estireno e poliestireno	34
Figura 4: Representação da estrutura molecular de amida e poliamida	36
Figura 5: Representação da estrutura molecular de glicose e celulose	37
Figura 6: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses	38
Figura 7: Estrutura parcial da molécula de lignina de <i>Fagus sylvatica</i>	39
Figura 8: Estrutura hierárquica das fibras de celulose	40
Figura 9: Estrutura de uma fibra vegetal de eucalipto	41
Figura 10: Seção transversal do colmo de bambu	43
Figura 11: Desvio do paralelismo das fibras nos nós do colmo	43
Figura 12: Mesoestrutura seção transversal da parede do bambu	44
Figura 13: Componentes da seção transversal	45
Figura 14: Microestrutura da fibra de bambu	46
Figura 15: Configuração típica do AFM	48
Figura 16: Oscilador massa mola	49
Figura 17: Detecção da deflexão do cantilever	49
Figura 18: Contato de cantilever com a superfície da amostra	50
Figura 19: Configuração de fotodetector	50
Figura 20 Esquema mostrando o funcionamento de um AFM	51
Figura 21: Relação de potencial Lennard-Jones	52
Figura 22: Modos de operação do microscópio de força atômica	54
Figura 23: Curvas no modo Peak Force e propriedades mecânicas	55
Figura 24: Curva força-deslocamento no modo <i>peak force tapping</i>	56
Figura 25: Perfil de contato por indentação rígida	57
Figura 26: Curva deflexão-deslocamento para determinação de d_s	60
Figura 27: Varredura em frequência da vibração livre do cantilever no ar	60
Figura 28. Imagem topográfica AFM de uma amostra de titânio padrão	61
Figura 29: Seção transversal da ponta do cantilever	62

Figura 30. Programa experimental	63
Figura 31: Amostra de poliestireno	64
Figura 32: Amostra de poliamida PA 12	65
Figura 33: Procedimento de preparo dos filmes de eucalipto	66
Figura 34: Amostra do filme de eucalipto	66
Figura 35: Procedimento de preparo dos filmes de celulose microfibrilada	67
Figura 36: Filme de celulose microfibrilada por ultrassom	68
Figura 37: Filme de celulose microfibrilada sem ultrassom	69
Figura 38: Imagem do bambuzal no campus da PUC-Rio	70
Figura 39: Colmo de bambu	70
Figura 40: Sistema de corte <i>minitom</i> e disco de diamante	71
Figura 41: Amostra do bambu	71
Figura 42: Sistema de medição utilizado para medir o módulo de elasticidade	72
Figura 43: Sonda utilizada nas medições de módulo de elasticidade	73
Figura 44: Fluxograma do algoritmo desenvolvido	74
Figura 45: Dispersão da incerteza expandida (Poliestireno)	80
Figura 46: Imagem de poliestireno, capturada pelo microscópio óptico	81
Figura 47: Caracterização topográfica e mecânica da amostra de poliestireno	82
Figura 48: Histograma de módulo de elasticidade do poliestireno	83
Figura 49: Comparação de curvas de normalidade para o poliestireno	84
Figura 50: Imagem de poliamida, capturada pelo microscópio óptico	85
Figura 51: Caracterização topográfica e mecânica da amostra de poliamida	86
Figura 52: Histograma de módulo de elasticidade de poliamida	87
Figura 53: Comparação de curvas de normalidade de poliamida	88
Figura 54: Imagem do filme de eucalipto, capturada pelo microscópio óptico	89
Figura 55: Caracterização topográfica e mecânica do filme de eucalipto	90
Figura 56: Histogramas das medições do filme de eucalipto	91
Figura 57: Filme de celulose microfibrilada, via microscópio óptico	92
Figura 58: Caracterização topográfica do filme de celulose microfibrilada	93
Figura 59: Histogramas das medições de filme de celulose microfibrilada	94
Figura 60: Filme de celulose microfibrilada tratada por ultrassom	95
Figura 61: Caracterização topográfica do filme de celulose microfibrilada	96
Figura 62: Histogramas das (celulose microfibrilada por ultrassom)	97

Figura 63: Imagem de amostra de bambu externo, via microscópio	98
Figura 64: Caracterização topográfica e mecânica de bambu externo	99
Figura 65: Histogramas das medições da amostra de bambu externo	100
Figura 66: Imagem de amostra do miolo de bambu, via microscópio	101
Figura 67: Caracterização topográfica e mecânica do miolo de bambu	102
Figura 68: Histogramas das medições da amostra do miolo de bambu	103
Figura 69: Comparação do módulo de elasticidade do poliestireno	106
Figura 70: Comparação do módulo de elasticidade da poliamida	106
Figura 71: Comparação do módulo de elasticidade do filme de eucalipto	108
Figura 72: Comparação do módulo de elasticidade de MFC-MFCCU	109
Figura 73: Comparação do módulo de elasticidade de bambu	111
Figura 74: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 2)	125
Figura 75: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 3)	125
Figura 76: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 4)	126
Figura 77: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 5)	126
Figura 78: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 6)	126
Figura 79: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 2)	127
Figura 80: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 3)	127
Figura 81: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 4)	128
Figura 82: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 5)	128
Figura 83: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 6)	129
Figura 84: Caracterização mecânica do eucalipto (imagem 2)	129
Figura 85: Caracterização mecânica do eucalipto (imagem 3)	130
Figura 86: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada (imagem 2)	130
Figura 87: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada (imagem 3)	131
Figura 88: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada,	131
Figura 89: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada,	132
Figura 90: Caracterização mecânica do bambu externo (imagem 2)	132
Figura 91: Caracterização mecânica do bambu externo (imagem 3)	133
Figura 92: Caracterização mecânica do miolo de bambu natural (imagem 2)	133
Figura 93: Caracterização mecânica do miolo de bambu natural (imagem 3)	134

Lista de tabelas

Tabela 1: Poliestireno: Estatística descritiva	84
Tabela 2: Poliestireno: Incertezas associadas à medição.....	85
Tabela 3: Poliamida: Estatística descritiva	87
Tabela 4: Poliamida: Incertezas associadas à medição.....	88
Tabela 5: Filme de eucalipto: Estatística descritiva.....	91
Tabela 6: Filme de eucalipto: Incertezas associadas à medição	91
Tabela 7: Filme de celulose microfibrilada: Estatística descritiva	94
Tabela 8: Filme de celulose microfibrilada: Incertezas associadas a medição ...	94
Tabela 9: Filme de celulose microfibrilada, ultrassom: Estatística descritiva	97
Tabela 10: Filme de celulose microfibrilada com ultrassom: Incertezas	97
Tabela 11: Amostra bambu externo: Estatística descritiva	100
Tabela 12: Amostra de bambu externo: Incertezas associadas a medição	101
Tabela 13: Amostra do miolo de bambu: Estatística descritiva	103
Tabela 14: Amostra de miolo de bambu: Incertezas associadas a medição	104
Tabela 15: Materiais sintéticos: Análise estatística	105
Tabela 16: Celulose comercial: Análise estatística	107
Tabela 17: Materiais <i>lignocelulósico</i> : Análise estatística.....	111
Tabela 18 Distribuição t de studente	135

Lista de siglas e abreviaturas

a	Área de contato
a_{max}	Área de contato máxima
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)
ASTM	American Society for Testing and Materials
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CGPM	General Conference on Weights and Measures
CIPM	International Committee for Weights and Measures
BIPM	Bureau International des Poids et Mesures
CGPM	General Conference on Weights and Measures
CIPM	International Committee for Weights and Measures
d	Distância entre dois átomos ou moléculas
d_m	Distância quando o potencial intermolecular é 0.
d_o	Posição de repouso
ds	Sensibilidade de deflexão
$(d - d_o)$	Deformação da amostra
E	Módulo de Elasticidade
E^*	Módulo de elasticidade reduzido
$E_{amostra}$	Módulo de elasticidade da amostra
E_{ponta}	Módulo de elasticidade, na ponta do cantilever
F	Somatório de forças de contato e não contato
F_A	Força de adesão
F_{ad}	Força de adesão

F_{dmax}	<i>Força de adesão máxima</i>
$F_{interação}$	<i>Força de interação</i>
$F_{interação\max}$	<i>Força de interação máxima</i>
F_R	<i>Força repulsiva</i>
F_T	<i>Força total na ponta</i>
<i>INMETRO</i>	<i>Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia</i>
<i>ISO</i>	<i>International Organization for Standardization</i>
<i>IUPAP</i>	<i>International Union of Pure and Applied Physics</i>
k	<i>Constante da mola (material do cantilever)</i>
k_B	<i>Constante de Boltzman</i>
<i>MFC</i>	<i>Celulose microfibrilada</i>
<i>MFCCU</i>	<i>Celulose microfibrilada com ultrassom</i>
<i>OIML</i>	<i>Organização Internacional de Metrologia Legal</i>
<i>PA</i>	<i>Poliamida</i>
<i>PósMQI</i>	<i>Programa de Pós-Graduação em Metrologia</i>
<i>PS</i>	<i>Poliestireno</i>
<i>PUC-Rio</i>	<i>Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro</i>
<i>QUI</i>	<i>Departamento de Química</i>
R	<i>Raio da ponta do cantilever</i>
R_{ident}	<i>Valor de indentação, no titânio</i>
<i>RBC</i>	<i>Rede Brasileira de Calibração</i>
R_{super}	<i>Valor de picos conhecidos do titânio</i>
R_{super}	<i>Valor de picos conhecidos do titânio</i>
<i>SI</i>	<i>Sistema Internacional de Unidades</i>
<i>SUM</i>	<i>Somatório das voltagens a, b, c e d</i>
T	<i>Temperatura</i>
<i>TXT</i>	<i>Arquivos de texto plano</i>
$V(d)$	<i>Potencial intermolecular</i>
V_a	<i>Voltagem gerada pelo quadrante a do fotodetector</i>

V_b	<i>Voltagem gerada pelo quadrante b do fotodetector</i>
V_c	<i>Voltagem gerada pelo quadrante c do fotodetector</i>
V_d	<i>Voltagem gerada pelo quadrante d do fotodetector</i>
W_{ad}	<i>Trabalho da força de adesão</i>
z	<i>Deslocamento ao longo do eixo z</i>
Z_{max}	<i>Deslocamento de cantilever, na frequência de ressonância do cantilever</i>
α	<i>Parâmetro Maugis</i>
Δl	<i>Deslocamento medido a partir da condição de repouso.</i>
ΔL	<i>Indicador de um deslocamento lateral</i>
ΔV	<i>Indicador de um deslocamento vertical</i>
ϵ	<i>Profundidade de poço</i>
σ_o	<i>Esforço da superfície</i>
λ	<i>Coefficiente de transição</i>
$\nu_{amostra}$	<i>Coefficiente de Poisson da amostra</i>
ν_{ponta}	<i>Coefficiente de Poisson da ponta</i>

1 Introdução

A microscopia de força atômica (AFM: *Atomic Force Microscopy*, na sigla em inglês) é uma técnica de análise de materiais de alta resolução, na escala nanométrica (até 1000 vezes superior ao limite óptico que resulta do processo de refração). Esta técnica consiste em escanear a superfície de uma amostra de material com uma sonda nanométrica. Esse escaneamento fornece imagens topográfica com resolução em escala atômica, incluindo o mapeamento mecânico e físico-químico de algumas propriedades relevantes dos materiais que compõem a amostra. A microscopia de força atômica está baseada no microscópio de força atômica, concebido por seu inventor, o físico Gerd Binnig, Prêmio Nobel em 1986. Ao revolucionar o estado da arte em medições da força normal em micro e nano escala, a técnica se qualifica para medições de forças inferiores a 1 μN entre a sonda e a superfície de uma amostra de um determinado material que se deseja estudar.

A caracterização das propriedades física, química, morfológica, estrutural, magnética, térmica, óptica e mecânica dos materiais na escala macro, micro e nano é de grande importância para a pesquisa de materiais, no contexto de várias aplicações de interesse científico ou industrial. O uso de diferentes técnicas, a exemplo da microscopia confocal LSCM (Minsky, 1987), microscopia Raman confocal (Andersen e Muggll, 1981), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Cox, 1985) já está bem estabelecido para a composição de análises químicas de materiais naturais de linhas, polímeros e bio-compostos. Neste contexto, a estrutura cristalina e morfologia de materiais naturais em micro e nanoescala têm sido mapeadas por difração de raios X (DRX) (Wang *et al.*, 2012), microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Jain, Kumar e Jindal, 1992), microtomografia de raios X (μCT) (Flannery *et al.*, 1987) e microscopia de força atômica (AFM) (Ghavami *et al.*, 2003) e (Ghavami e Azadeh, 2016). Adicionalmente, os estudos de propriedades mecânicas têm sido utilizados na técnica de nanoindentação por diversos autores (Krämer *et al.*, 2014), (Zhai *et al.*, 2018) e AFM no modo HarmoniX (Qin *et al.*, 2018) e *peak force tapping* (Dokukin, M. e Sokolov, 2012), (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012).

Na atualidade, a técnica de nano-indentação é o método convencional para a análise das propriedades mecânicas de materiais em micro e nano escala (Fischer-Cripps, 2001), (Fischer-Cripps, 2006), enquanto o AFM vem ganhando aceitação em pesquisas e desenvolvimentos de materiais poliméricos (Frank *et al.*, 2007), (Cheng *et al.*, 2015), mais significativamente, em materiais macios (Li *et al.*, 2018), (Li, 2017), (Biggs *et al.*, 2019).

A microscopia de força atômica (AFM), no modo *peak force tapping*, usa o modelo Derajaguin-Muller-Toporov (DMT) para calcular o módulo de elasticidade

(também denominado módulo de Young), fornecendo uma boa aproximação de seu valor para diversos materiais de engenharia, exceto na faixa de 0.5-10 GPa, associada à qual a técnica apresenta indesejáveis dispersões (Smolyakov *et al.*, 2016), (Dokukin, M. e Sokolov, 2012) e (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012). Nesta faixa de aplicação, as medições apresentam-se uma grande dispersão nos valores de módulo de elasticidade (Smolyakov *et al.*, 2016), (Dokukin, M. e Sokolov, 2012) (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012). Dokukin, M. e Sokolov em (2012) realizaram uma intercomparação entre valores do módulo de elasticidade determinados pela técnica de AFM no modo *peak force tapping* Quantitative Nanoscale Mechanical Characterization (AFM-PF/QNM), usando o modelo de cálculo Toporov DMT (Derjaguin, Muller e Toporov, 1975a) e os resultados obtidos pelo modelo JKR (Johnson-Kendall-Robert). Ambos são modelos contato mecânico entre dois corpos (cantilever e amostra) que se tocam em um ponto, ao longo de uma linha de contato. A partir destes modelos calculados os valores da deformação e do módulo de elasticidade de cada corpo. Estes modelos de cálculo foram aplicados a medições realizadas com uma sonda de ponta esférica para criar uma profundidade de indentação nanométrica. Os resultados mostraram que, no estudo das amostras de poliestireno e poliuretano, o modelo JKR apresentou menor dispersão dos resultados obtidos.

De acordo com simulações teóricas e alguns dados reportados na literatura, o módulo de elasticidade da celulose é semelhante ao do poliestireno e poliuretano (Youssefian e Rahbar, 2015). No contexto desse trabalho desenvolvido, seguiu-se a metodologia proposta por (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012) que, fazendo uso dos dados das medições realizadas, permitiu caracterizar os materiais poliméricos (usados como padrão na presente investigação). Na sequência do trabalho, desenvolveu-se um algoritmo para o cálculo e geração de imagens por meio do modelo JKR. Fazendo-se uso dessa técnica, o módulo de elasticidade de materiais poliméricos naturais (filme de fibra de eucalipto; filme de celulose microfibrilada e amostras de bambu) foram avaliados.

Assim, seguindo o rigor dos procedimentos acima descritos, no contexto dos desenvolvimentos desta pesquisa de Mestrado, os resultados foram comparados quando calculados por meio de ambos os modelos, i.e.: JKR e DMT, para filmes de celulose microfibrilada, filmes de fibra de eucalipto e amostras de bambu. Nesse contexto, esta pesquisa de mestrado visa contribuir para mensurar materiais poliméricos e materiais naturais com uma maior exatidão, na escala manométrica.

1.1

Tema central, questão principal e objetivo da pesquisa

1.1.1

Tema central

Como tema central, a pesquisa se propõe a realizar a avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais polímeros comerciais

(Poliestireno, PS e Poliamida, PA) pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), na modalidade *peak force tapping*.

Assim procedendo, contribui, de forma direta, para caracterizar materiais naturais já que a medição de suas propriedades físicas e mecânicas pode ser realizada pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). Mais especificamente, medições foram realizadas em: (i) filmes de celulose microfibrilada; (ii) filme de fibra de eucalipto; (iii) amostras de bambu.

1.1.2

Questão principal

Qual é o modelo que mais se adequa para fundamentar o cálculo do módulo de elasticidade de filmes de celulose de uso comercial e de material *lignocelulósico*, na escala manométrica?

1.1.3

Objetivos da pesquisa

No que concerne o **objetivo geral**, a pesquisa visa quantificar o módulo de elasticidade de materiais poliméricos sintéticos, filmes de celulose comercial, material *lignocelulósico*, fazendo-se uso da microscopia de força atômica no modo de operação *peak force tapping*.

Já no que concerne os **objetivos específicos**, estes são a seguir definidos:

- Avaliar metrologicamente as medições da microscopia de força atômica no modo *peak force tapping* para materiais padrão utilizados PS e PE (polímeros sintéticos macios);
- comparar modelos de contatos mecânicos para materiais macios e sistema de microscopia de força atômica no modo *peak force tapping*;
- avaliar o módulo de elasticidade de filmes celulose comercial por meio do modelo de contato mecânico, considerado adequado para materiais macios;
- avaliar a influência no módulo de elasticidade pela técnica de deposição para filmes de filme de celulose microfibrilada (MFC);
- avaliar o módulo de elasticidade de material *lignocelulósico* (bambu extraído da seção externa, BE, e da seção do meio do bambu, BM) por meio do modelo de contato mecânico, considerado adequado para materiais macios;
- avaliar a influência da ubiquação do esclerênquima, no sentido radial de uma seção transversal de um colmo de bambu *Dendrocalamus Giganteus*, calculando-se o seu módulo de elasticidade.

1.2

Classificação da pesquisa

No que concerne aos aspectos metodológicos, a pesquisa pode ser classificada quanto aos fins, meios de investigação e quanto à sua natureza.

- Quanto aos fins, a pesquisa é exploratória, metodológica e descritiva;
- quanto aos meios de investigação, refere-se a uma pesquisa bibliográfica, pesquisa de laboratório e pesquisa experimental;
- quanto à natureza, a pesquisa é predominantemente quantitativa.

1.3

Justificativa

O projeto de pesquisa se justifica pela lógica científica, que preconiza a absoluta necessidade de geração de conhecimento, estabelecimento de métodos, divulgação e comparação de dados. Em particular, a justificativa para o desenvolvimento desta pesquisa de mestrado resulta da materialização dessa percepção aplicada em materiais naturais e suas aplicações. Se por um lado a microscopia de força atômica fornece imagens na faixa nanométrica da topografia tridimensional de materiais, com aceitação e confiabilidade no ambiente da comunidade científica, por outro, o mapeamento mecânico no modo *peak force tapping* ainda é uma ferramenta pouco utilizada na metrologia para caracterização de materiais. Por essa razão, a dissertação concentrou esforços no estudo da microscopia de força atômica no modo *peak force tapping* para investigar materiais naturais (também pouco estudados), assim gerando conhecimento para orientar novas aplicações de materiais naturais e avaliar a confiabilidade da técnica. Neste contexto, o projeto de pesquisa contribui para a confiabilidade metrológica de dados de uma técnica inovadora e gera conhecimento aplicável a materiais naturais, que vêm ganhando espaço na indústria moderna.

1.3

Metodologia

A Figura 1 apresenta o desenho da pesquisa, destacando seus componentes e métodos, de acordo com três fases principais: (i) exploratória e descritiva; (ii) pesquisa aplicada; e (iii) conclusiva.

Quanto aos meios de investigação, a metodologia compreende:

- pesquisa bibliográfica e documental sobre os temas centrais da pesquisa, como indicado na fase exploratória e descritiva da Figura 1;
- análise detalhada de medição de módulo de elasticidade na escala nano, antecedentes e métodos na literatura;
- descrição e comparação de modelos de cálculo de módulo de elasticidade,

visando identificar os métodos adotados para a validação das medições;

- desenvolvimento estudo no âmbito do laboratório de materiais poliméricos sintéticos com valores de módulo de elasticidade conhecido;
- desenvolvimento de algoritmo para modelos alternativos de cálculo do módulo de elasticidade;
- aplicação da metodologia de medição e algoritmo de cálculo de materiais naturais semelhantes.

Detalha-se, a seguir, o desenvolvimento das três fases da pesquisa e os resultados esperados, o que é caracterizado em cada um dos blocos mostrados na Figura 1.

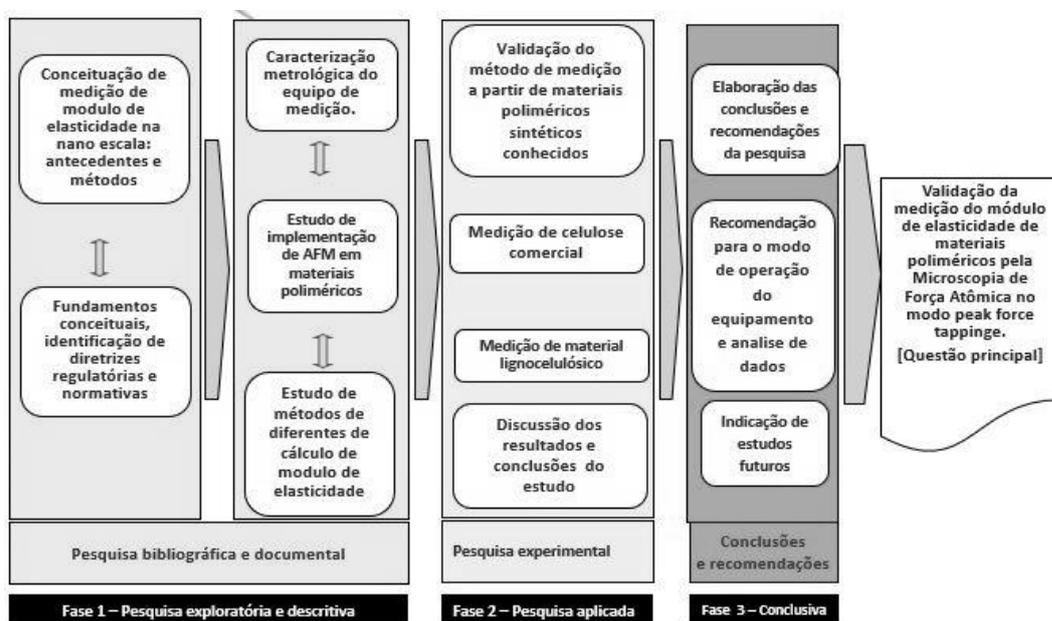


Figura 1: Desenho da pesquisa

2

Confiabilidade metrológica na escala nanométrica

Em conformidade ao Vocabulário Internacional Metrologia (VIM, 2012) a Metrologia é a “Ciência da medição e suas aplicações, englobando todos os aspectos teóricos e práticos de qualquer medição”. No contexto desta definição, a medição refere-se ao processo de obtenção experimental de um ou mais valores que podem ser, razoavelmente, atribuídos a uma determinada grandeza física.

Medições são fundamentais no gerenciamento e controle de qualquer atividade humana, presentes nas atividades da indústria, saúde, segurança e da pesquisa. A metrologia tem como objetivo garantir que o processo de medição siga práticas seguras e adequadas, visando assegurar medições confiáveis.

As medições confiáveis são garantidas por um sistema de metrologia nacional, que pode prover meios para a transferência de seus valores para instrumentos de medição comuns, de acordo com procedimentos aceitos internacionalmente.

2.1

Confiabilidade metrológica

A finalidade de uma medição é justificar uma decisão (Trindade, Evangelista e Lazari, 2003), como consequência nasce a confiabilidade metrológica, que é a confiança ou credibilidade nos resultados de medições. Medições confiáveis são importantes em trabalhos de pesquisa, saúde e indústria já que reduzem barreiras técnicas ao comércio internacional. Complementarmente, a normalização estabelece leis, normas, procedimentos e regras, que visam cumprir exigências técnicas e de qualidade de produtos, serviços e estudos (Dias, 1998).

A metrologia é uma ciência que se subdivide em metrologia científica, metrologia industrial e legal. A metrologia científica encarrega-se dos padrões de medição de mais alta hierarquia metrológica, visando assegurar rastreabilidade aos padrões secundários (Inmetro, 2012b); a metrologia industrial abarca os sistemas de medição encarregado do controle de processos produtivos, garantia da qualidade e segurança dos produtos finais; enquanto a metrologia legal relaciona-se com as atividades relacionadas à saúde, segurança, meio ambiente e defesa do consumidor, ou seja, com exigências compulsórias (Inmetro, 2012c). Para se assegurar a rastreabilidade em nível global, existe o sistema metrológico mundial, que estimula e fomenta programas de comparação de padrões de medida do Sistema Internacional de Unidades (SI) entre Laboratórios Nacionais de Metrologia (LNM). Estas equivalências estão respaldadas por acordos de reconhecimento mútuo entre

organizações Nacionais de Metrologia de países signatários da Convenção do Metro.

A divulgação, difusão e estudo das unidades do SI é feita por meio dos órgãos da estrutura hierárquica, apresentada na Figura 2 que ilustra a hierarquia dos padrões, segundo diretrizes coordenado pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM).

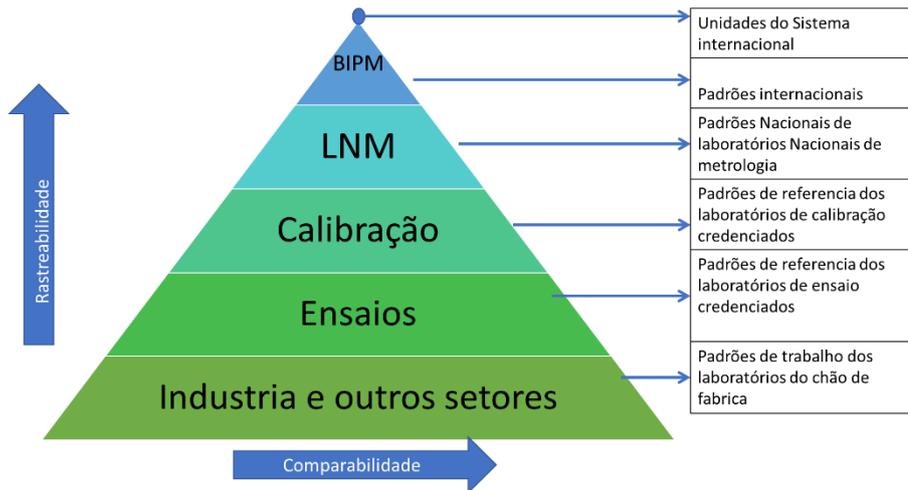


Figura 2: Esquema do Sistema Metrológico Mundial
Adaptado de (Frota, M.N e Ohayon, 1998)

Essa estrutura hierárquica é também conhecida como a “cadeia metrológica”. A cadeia metrológica está baseada em padrões de referência, visto que, a partir de esses padrões pode ser calibrado padrões de menor hierarquia, o VIM descreve estes padrões como “estabelecido para a calibração de outros padrões de grandezas da mesma natureza numa dada organização ou num dado local”. Conforme documentado no VIM, os elementos necessários para confirmar a rastreabilidade metrológica resultam de uma cadeia de rastreabilidade ininterrupta a um padrão de hierarquia superior. No âmbito desse conceito, o padrão de medição deve ser estabelecido com auxílio de um procedimento de medição primário ou criado como um artefato, escolhido por convenção. O VIM conceitua que um "padrão de medição deve ser reconhecido por uma entidade nacional para servir dentro de um Estado ou economia, como base para atribuir valores a outros padrões de medição de grandezas da mesma natureza".

Como resultado, pode-se garantir a rastreabilidade metrológica quando os dispositivos envolvidos na medição são calibrados por meio de padrões, primário ou secundário, por meio de processos de comparabilidade. Com fim de dar confiabilidade dos valores obtidos através das leituras dos instrumentos de medição de grandezas diversas.

No contexto local, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), garante padrões primários nas principais unidades de medição e

acredita a laboratórios para que possam desenvolver calibrações, estes laboratórios estão associados à Rede Brasileira de Calibração (RBC). A calibração de equipamentos é realizada seguindo protocolos de boas práticas, para poder ser gerado um certificado de calibração, que estabelece a rastreabilidade metrológica do resultado da medição efetuada pelo dispositivo a ser calibrado.

2.2

Contexto Internacional

2.2.1

BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*)

O *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM) é uma organização intergovernamental submetida à autoridade da Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM - *General Conference on Weights and Measures*) e à supervisão do Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM - *International Committee for Weights and Measures*) (Costa da Silva, 2010). Essas três organizações foram criadas em 1875, na França, com a assinatura da Convenção do Metro por parte de 17 países, da qual o Brasil participou. Sua finalidade é estabelecer uma autoridade internacional no campo da metrologia, para estabelecer as bases de um sistema de medidas único, coerente, universalmente utilizado e rastreável ao Sistema Internacional de Unidades.

O BIPM contribui com a transferência de conhecimento e o equilíbrio global das capacidades metrológicas principalmente entre os estados membros. Tendo como visão ser universalmente reconhecido como o foco mundial do sistema internacional de medição, e um de seus principais objetivos é representar a comunidade de medição do mundo todo, ser um centro de colaboração científica e técnica e de atuar como coordenador do sistema de medição mundial (BIPM, 2012).

A CGPM está composta por delegados governos dos Estados Membros e observadores dos Associados; recebe e analisa os relatórios das atividades desenvolvidas pelo BIPM e do CIPM para discutir e analisar as disposições necessárias para garantir a propagação e melhoria do Sistema Internacional (SI). A contribuição do CGPM está centrada nos resultados de novas determinações metrológicas fundamentais e em resoluções científicas de âmbito internacional (BIPM, 2012). As reuniões do CGPM ocorrem a cada 4 anos.

O *Comité International des Poids et Mesures* (CIPM) é composto por 18 representantes dos países membros, que se reúnem anualmente, no BIPM, para, entre outras tarefas, discutir sobre os relatórios apresentados pelos Comitês Consultivos. Tem como objetivo principal fomentar a uniformidade mundial de unidades de medida, promovido por ação direta ou a través de projetos de resolução da CGPM (BIPM, 2012)

O Sistema Internacional de Unidades (*Système international d'unités*, SI), foi criado em 1960 e está constituído por 7 unidades de base, das quais resultam as unidades derivadas, conformando um conjunto coerente designado “conjunto de unidades SI coerentes”(BIPM, 2019). O SI tem como unidades de base: o metro

[m] (comprimento), quilograma [kg] (massa), segundo [s] (tempo), ampère [A] (corrente elétrica), kelvin [K] (temperatura termodinâmica), mol [mol] (quantidade de substância) e a candela [cd] (intensidade luminosa) (BIPM, 2019).

2.2.2

OIML (*International Organization of Legal Metrology*)

A *International Organization of Legal Metrology* (OIML) é uma organização intergovernamental, fundada em 1955, com o objetivo de promover a harmonização dos procedimentos no âmbito da metrologia legal (OIML, 2011). A OIML tem uma estrutura similar ao BIPM, que está composta por uma conferência internacional de metrologia legal, comitê internacional de metrologia legal (CIML) e comitês e subcomitês técnicos; com o objetivo de estabelecer normas técnicas internacionais para melhor aproveitamento metrológico e avaliação de procedimentos de teste de instrumentos de medição sujeitos a controles legais.

A estrutura técnica mundial desenvolvida por OIML fornece aos seus membros diretrizes metrológicas para a elaboração de requisitos nacionais e regionais relativos à fabricação e uso de instrumentos de medição para aplicações legais em metrologia (Alves e Carvalho, 2018).

Em relação às medições em escala nanométrica, a OIML conta com o apoio do Comitê Técnico TC 7: “Measuring instruments for length and associated quantities” e do Comitê Técnico TC 10: “Instruments for measuring pressure, force and associated quantities”, e de seu relacionamento com a organização internacional de normalização (ISO).

2.2.3

IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*)

A IUPAP (*International Union of Pure and Applied Physics*) é uma organização científica internacional, não governamental, sem fins lucrativos; tendo como membros sociedades científicas, academias nacionais e órgãos de representação, entre as quais, sociedades científicas, academias nacionais e órgãos de representação (IUPAP, 2018a). Foi fundada em 1922 em Bruxelas, com 13 países membros. A União é composta por membros representando comunidades físicas identificadas. Órgãos aderentes atuam através de seus Comitês de Ligação. Delegados desses Comitês se reúnem nas Assembleias Gerais da União que são realizadas a cada três anos (IUPAP, 2018b).

O objetivo da IUPAP é promover e estimular a cooperação internacional em Física, atuar junto ao patrocínio internacional de reuniões que se adequem e visualizar os comitês de organização, firmar acordos internacionais sobre outro uso de símbolos, unidades, nomenclatura e padrões.

Dentro destas divisões se destacam os comitês, que são divididos conforme responsabilidades associadas a pesquisa, educação, avaliação, entre outras. O BIPM é representado na IUPAC em seu Comitê Inter divisional sobre Terminologia, Nomenclatura e Símbolos (ICTNS). Por sua vez, a IUPAC é membro dos seguintes comitês consultivos e comitê conjunto do BIPM: CCQM, CCU e JCGM (IUPAP, 2018a).

2.2.4

ISO (*International Organization for Standardization*)

A ISO (*International Organization for Standardization*) é uma organização internacional não governamental independente com uma adesão a 161 organismos nacionais de normalização. Através de seus membros, reúne especialistas para compartilhar conhecimento e desenvolver Normas Internacionais relevantes, voluntárias, baseadas no consenso e baseadas no mercado, que apoiem a inovação e forneçam soluções para os desafios globais (ISO, 2019a). A ISO nasceu em 1946, quando delegados de 25 países se reuniram no Instituto de Engenheiros Civis em Londres e decidiram criar uma organização internacional "para facilitar a coordenação internacional e a unificação dos padrões industriais". O início oficial de operações foi o dia 23 de fevereiro de 1947. Desde então, publicaram-se mais de 22899 Normas Internacionais cobrindo quase todos os aspectos de tecnologia e manufatura (ISO, 2019a). No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), é o órgão brasileiro de normalização, que representa o país na ISO para questões de normalização.

As atividades da ISO estão diretamente relacionadas com materiais na escala manométrica, beneficiando-se do trabalho do Comitê Técnico TC 7: "Measuring instruments for length and associated quantities"; TC 201: Surface chemical analysis e TC 206: Fine ceramics. Existem algumas normas técnicas publicadas pela ISO para garantir o correto funcionamento de microscópios de força atômica proposto no objetivo da pesquisa. Dentre as normas aplicáveis destacam-se:

- ISO 13095:2014 - Surface Chemical Analysis — Atomic force microscopy — Procedure for in situ characterization of AFM probe shank profile used for nanostructure measurement. (<https://www.iso.org/standard/52800.html>);
- ISO 19606:2017 - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for surface roughness of fine ceramic films by atomic force microscopy;
- ISO/TR 11811:2012 - Nanotechnologies — Guidance on methods for nano- and microtribology measurements;
- ISO 19606:2017 – Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for surface roughness of fine ceramic film by atomic force microscopy (<https://www.iso.org/standard/65457.html>);
- ISO 11775:2015 - Surface chemical analysis — Scanning-probe microscopy — Determination of cantilever normal spring constants;

- ISO/TR 11811:2012 – Nanotechnologies- Guidance on methods for nano- and microtribology measurements (<https://www.iso.org/standard/50835.html>);
- ISO 28600:2011 - Surface chemical analysis — Data transfer format for scanning-probe microscopy;
- ISO / TR 27809: 2007 - Nanotechnologies — Guidance on methods for nano- and microtribology measurements.

2.2.5

ASTM International

A American Society for Testing and Materials (ASTM) é um órgão estado-unidense de normalização. Originalmente criado em 1898 como a seccional estado-unidense de International Association for Testing Materials, precede outras organizações (BSI (1901), DIN (1917) e AFNOR (1926)). Diferentemente destas, não é um organismo nacional de normalização, que é o papel exercido pela ANSI nos EUA (ASTM, 2019). A Sociedade Americana de Testes e Materiais foi formada em 1898, fundada por Charles B. Dudley, Ph.D., Químico da Pennsylvania Railroad.

A ASTM é uma organização líder no desenvolvimento de normas de consenso internacional. Mais de 12000 normas publicadas por ASTM são utilizadas em todo o mundo para melhorar a qualidade do produto, melhorar a saúde e segurança, fortalecer o acesso ao mercado e comércio, e assegurar confiança para o consumidor (ASTM, 2019).

As atividades da ASTM international diretamente relacionadas com materiais na escala nanométrica são realizadas pelo Comitê E42: “Surface Analysis” e pelo Comitê E56: “Nanotechnology”, que é de gestão da qualidade e correspondência de aspectos gerais de medição de comprimento na nano-escala. Existem algumas normas técnicas publicadas pela ASTM para garantir o correto funcionamento de microscópios de força atômica proposto no objetivo da pesquisa. Dentre as normas de interesse, destacam-se:

- ASTM E2382: (2012) - Standard Guide to Scanner and Tip Related Artifacts in Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy.
- ASTM E2859: (2017) - Standard Guide for Size Measurement of Nanoparticles Using Atomic Force Microscopy
- ASTM E3001: 2015 Standard Practice for Workforce Education in Nanotechnology Characterization

2.3

Contexto Nacional

No Brasil, as organizações que se destacam na ação regulamentadora e normativa nacional, sendo relevante para garantir a confiabilidade, desenvolvimento e

medição de matérias na nano-escala são: INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

2.3.1

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia)

O INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) nasceu do apoio do governo ao setor produtivo na década de 1960. Visto que a necessidade de aperfeiçoar, na exatidão e, principalmente, no atendimento às exigências do consumidor, trouxe novos desafios para a indústria. Em dezembro 1973, nascia o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, o INMETRO, hoje denominado Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, por força da Lei 5.966 (Inmetro, 2019a) que alterou o seu nome.

O INMETRO tem como missão a medida certa para promover confiança à sociedade e competitividade ao setor produtivo.

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) é uma autarquia federal, vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, que atua como Secretaria Executiva do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Conmetro), colegiado interministerial, que é o órgão normativo do Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Sinmetro) (Inmetro, 2019a).

O INMETRO possui laboratórios metrológicos que têm como missão a responsabilidade pela guarda dos padrões nacionais. Dentre suas funções, destaca-se a rastreabilidade para a grandeza associada à medição, na escala nano, de propriedades de materiais. O Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes) está equipado com diversas técnicas modernas para a análise de superfícies em escala nanométrica ou atômica e medições de topografia e caracterização elementar, rugosidade, interações em níveis atômicos e moleculares. O Lafes foi capacitado para viabilizar a caracterização de superfícies e filmes finos e o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados (Inmetro, 2019b).

2.3.2

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

A ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) foi fundada em 1940, para atuar como o Foro Nacional de Normalização, dotada de reconhecimento da sociedade brasileira desde a sua fundação (ABNT, 2014).

A ABNT é uma entidade privada e sem fins lucrativos, e membro fundador da International Organization for Standardization (Organização Internacional de Normalização - ISO), da Comisión Panamericana de Normas Técnicas (Comissão Pan-Americana de Normas Técnicas - Copant) e da Asociación Mercosur de

Normalización (Associação Mercosul de Normalização - AMN). Desde a sua fundação, é também membro da International Electrotechnical Commission (Comissão Eletrotécnica Internacional - IEC) (ABNT, 2014).

A ABNT publica o conjunto de normas brasileiras (NBRs), podendo elaborá-las ou adaptá-las da ISO e/ou ASTM International. Trabalhando em conjunto com o governo e sociedade, afim de contribuir com políticas públicas e promover o desenvolvimento dos mercados, desenvolve suas atividades em defesa dos consumidores e segurança dos indivíduos.

O comitê técnico responsável pelas medições na escala manométrica é o CEE-089 (Comissão de Estudo Especial de Nanotecnologia), responsável pelo controle de matérias e processos em escala nanométrica, tipicamente, mas não exclusivamente, abaixo de 100 nanômetros, em uma ou mais dimensões. No que concerne à terminologia e nomenclatura, especifica materiais de referência; métodos de ensaio; modelagem e realiza simulações, de interesse de práticas de saúde, segurança e meio-ambiente (ABNT, 2019).

No que concerne medições na escala manométrica, a ABNT reconhece as normas publicadas pela ISO e pela ASTM internacional.

3 Fundamentos teóricos

No mundo atual, a caracterização das propriedades física, química, morfológica, estrutural, magnética, térmica, óptica e mecânica dos materiais na escala macro, micro e nano é de grande importância para a pesquisa de materiais para várias aplicações. Nesta seção, serão apresentados os fundamentos e as aplicações de materiais poliméricos e materiais naturais.

3.1 Poliestireno

O poliestireno (PS) é um material polimérico que é obtido pela polimerização de monômeros de estireno. A Figura 3a ilustra a estrutura química típica do monômero de estireno. A Figura 3b apresenta seu modelo tridimensional 3D. Já a Figura 3c ilustra a estrutura química típica do poliestireno, enquanto a Figura 3d apresenta seu modelo tridimensional (3D).

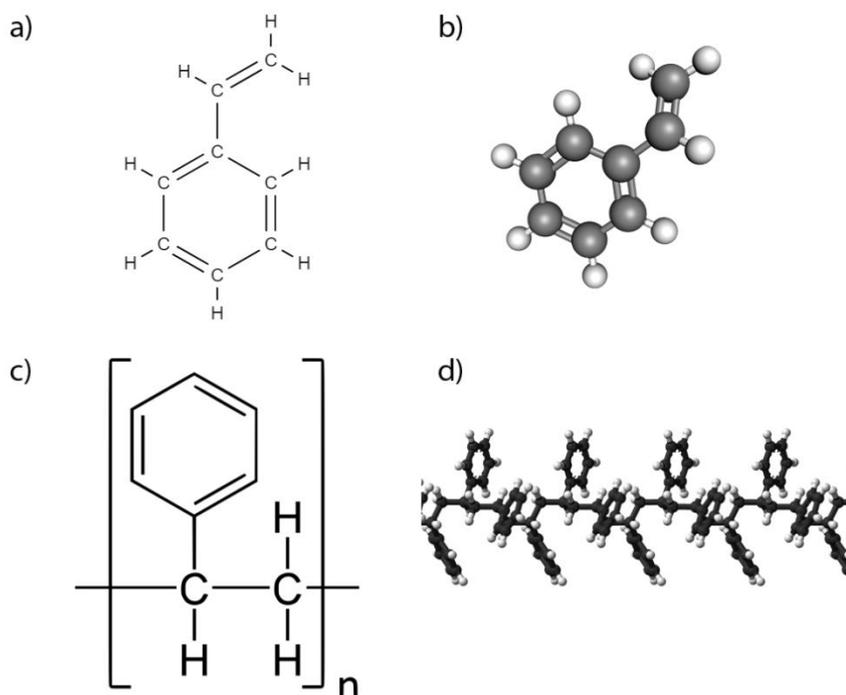


Figura 3: Representação da estrutura molecular de estireno e poliestireno
Figura 3a: Modelo esquemático do estireno; Figura 3b: Modelo tridimensional do estireno; Figura 3c: Modelo esquemático do poliestireno e Figura 3d: Modelo tridimensional do poliestireno.

O poliestireno (PS) é um material pioneiro entre os termoplásticos, cuja produção comercial teve origem na Alemanha, em 1930 (Scheirs, 2003). Amplamente utilizado e estudado, sua produção é de vários milhões de toneladas por ano (Maul, 2012).

O poliestireno é considerado polímero termoplástico, cujo estado sólido (vítreo) ocorre a temperatura ambiente. Flui se aquecido acima de 100 ° C, atingindo a sua temperatura de transição vítrea. Torna-se rígido novamente quando resfriado. Suas propriedades mecânicas variam com o tipo de fabricação, e seu Módulo de Elasticidade varia de 1.5 a 10.9 GPa (Oral, Guzel e Ahmetli, 2011), (Dokukin, M. e Sokolov, 2012) e (Nielsen e Buchdahl, 1950).

3.2

Poliamida (PA12)

As poliamidas (PA), comercialmente denominadas *nylons*, são importantes materiais termoplásticos de engenharia. Originalmente concebidas em 1935, foram introduzidas no mercado na forma de fibras pela empresa DuPont em 1938. Sua aplicação expandiu consideravelmente, hoje fornecidas na forma de filmes, fibras, injetados, moldados dentre outras (Novaes, 2005). A poliamida (PA) é material polimérico que contém o grupo químico amida (-NHCO-), podendo conter outros agrupamentos. A obtenção da poliamida se dá pela polimerização de um ácido com amida. A Figura 4a ilustra, a sua estrutura química, que é típica do monômero de amida. A Figura 4b ilustra um modelo 3D de sua estrutura cristalina. Similarmente, a Figura 4c ilustra a estrutura química e a Figura 4d apresenta uma representação 3D da estrutura química da poliamida.

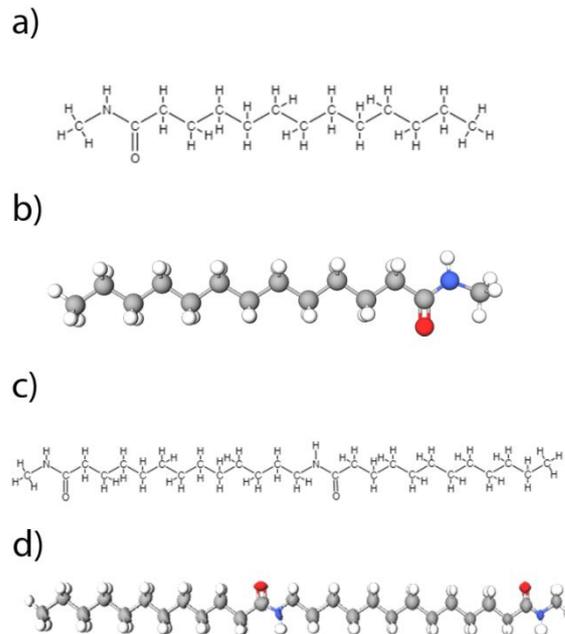


Figura 4: Representação da estrutura molecular de amida e poliamida

Figura 4a: Modelo esquemático da amida. Figura 4b: Modelo tridimensional da amida;
 Figura 4c: Modelo esquemático da poliamida e Figura 4d: Modelo tridimensional da poliamida.

Dentre os polímeros ditos “de engenharia”, as poliamidas são as mais utilizadas devido ao seu excelente equilíbrio entre custo e desempenho de grande importância para a pesquisa de materiais para várias aplicações. A poliamida é um polímero comercial com excelentes características de piezoelectricidade, ferroelectricidade e propriedades mecânicas. A baixa absorção de água desse material está diretamente ligada à concentração do agrupamento amida. Logo, quanto maior o número de grupos de metilenos na cadeia linear, menor será a absorção de água, uma vez que o aumento da cadeia linear diminui as ligações de hidrogênio responsáveis pela absorção de água (Dorna, 2016). As características das poliamidas são determinadas principalmente pelos grupamentos amida (-CONH-) presentes, sua quantidade e distribuição. Suas propriedades mecânicas variam de acordo com o a estrutura química, e seu Módulo de Elasticidade varia entre 0,8 a 5,5 GPa (Paz, Da *et al.*, 2016), (Souza, 2018) e (Borić *et al.*, 2019).

3.3 Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$) $_n$, é um composto de longas cadeias lineares (alto grau de polimerização) de (β -1,4 glicose) insolúvel em água, solventes orgânicos comuns e solução aquosa alcalina. A Figura 5a, de forma esquemática, ilustra a glicose β 1,4, e seu correspondente modelo molecular 3D é mostrado na Figura 5b. O polímero de celulose pode ser muito longo (até 15000 unidades de glicose) e, assim, tem uma

alta massa molecular (Castro, 2009). A Figura 5c mostra a representação esquemática da celulose e seu correspondente modelo tridimensional (3D) é mostrado na Figura 5d.

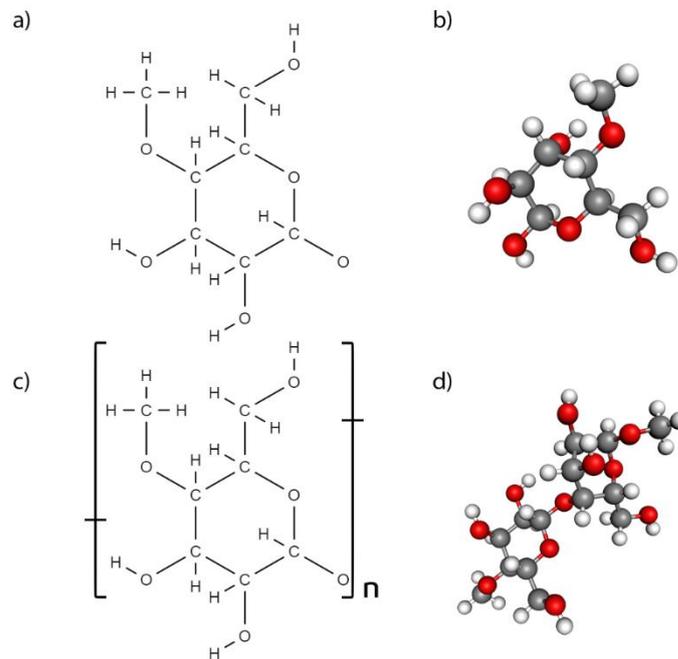


Figura 5: Representação da estrutura molecular de glicose e celulose

Figura 5a: Modelo esquemático da glicose; Figura 5b: Modelo 3D da glicose; Figura 5c: Modelo esquemático da celulose e Figura 5d: Modelo 3D da celulose.

A celulose tem uma estrutura linear, fibrosa e húmida, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das distantes cadeias juntas da glicose, fazendo-se impenetráveis a água e, por tanto, insolúveis (Siqueira, 2014), classificada como polissacárido. Essas cadeias de celulose juntam-se para formar microfibrilas, componentes principais das fibras que constituem a parede celular dos vegetais. As microfibrilas comportam-se como estrutura cristalina ou estrutura amorfa. Essas microfibrilas assumem uma estrutura cristalina, quando as hidroxilas das cadeias estão realizando as ligações de hidrogênio umas com as outras e uma estrutura amorfa, quando estas hidroxilas não estão alinhadas de forma ordenada (Martins, 2016).

As ligações de glicose se identificam claramente na Figura 5c, uniformemente distribuídas por toda a cadeia. Esta cadeia mante mais ou menos uma forma estendida, as moléculas de celulose podem ficar alinhadas por longos segmentos, resultando em poderosas forças associativas que configuram uma grande resistência.

3.4 Hemicelulose

A hemicelulose é um grupo heterogêneo de polissacáridos, grupo de carboidratos. Originam-se de uma grande quantidade de monossacáridos ou açúcares simples, é categorizada como glucomananas e xilianas (Klock En, Andrade e Hernandez, 2013). Na composição de hemicelulose podem aparecer diversas unidades de açúcar, conforme se apresentam na Figura 6.

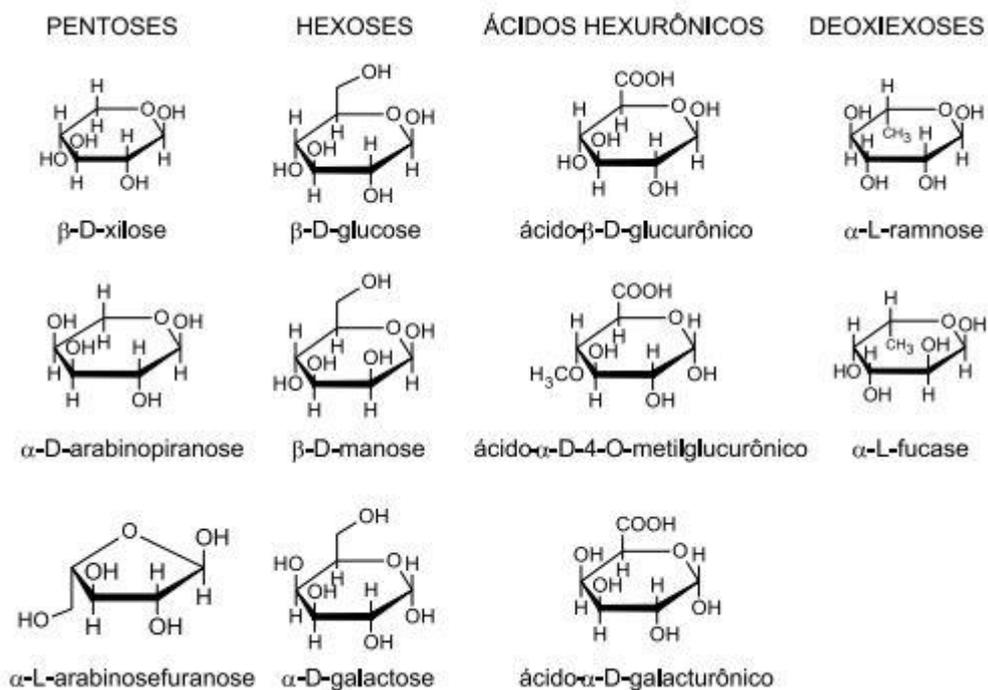


Figura 6: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses

Fonte: (Morais, Nascimento e Melo, 2005)

Pode se perceber na Figura 6, que alguns monômeros apresentados contêm cinco átomos de carbono; que se classificam como pentoses, enquanto outras contam com seis deles, classificando-se como hexoses, gerando, assim, pentosanas (polímeros formados pela condensação de pentoses) e hexosanas (polímeros formados pela condensação de hexoses), respectivamente (Morais, Nascimento e Melo, 2005).

A estrutura da hemicelulose é principalmente amorfa; possui uma cadeia ramificada que impossibilita a formação de ligação a hidrogênio conferindo uma característica mecânica inferior à celulosa que se encontra em forma cristalina. Outra propriedade da hemicelulose é a sua capacidade de absorver água, que acaba contribuindo para o inchaço da fibra (Ji *et al.*, 2013).

3.5 Lignina

A lignina é uma material polimérico fenólico natural de estrutura complexa constituído de unidades aromáticas (anéis de benzeno); (Reyes, Rodríguez e Cardona, 2015). A Figura 7 ilustra a estrutura parcial de uma molécula de lignina de folhosa (*hardwood*). A molécula básica da lignina está conformada por um polímero tridimensional do grupo 4-hidroxi-4-metoxi-fenil-propano, que pode ter um grande peso molecular, variando de 5.000 a 10.000 g/mol (Castaño, 2001).

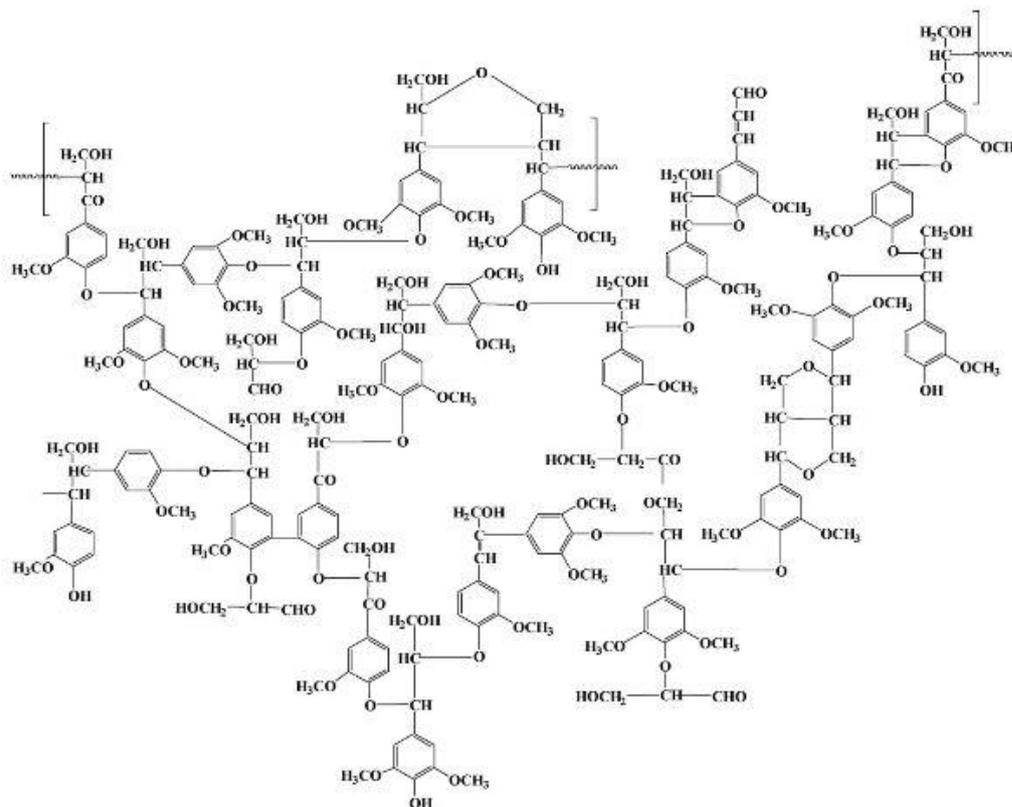


Figura 7: Estrutura parcial da molécula de lignina de *Fagus sylvatica*

Fonte: (Mohan e Pittman, 2006)

A estrutura complexa da lignina é considerada amorfa assim como a hemicelulose, porém é considerada como um dos materiais mais resistentes da natureza. Faz-se presente na biomassa vegetal, tem papel de ligante entre as microfibrilas e, também, de cobertura e proteção, uma vez que impede a degradação da celulose e da hemicelulose (Siqueira, 2014).

3.6 Celulose microfibrilada

A celulose microfibrilada (MFC), ou celulose microfibrilar, é um material celulósico formado a partir da aglomeração de fibrilas; a fibrilia elementar está composta por 36 moléculas de celulose (Habibi, Lucia e Rojas, 2010) e possui um diâmetro estimado de 5 nm. A MFC possui alto volume, nível médio de degradação e uma área de superfície expandida (Peres, 2013), diâmetro entre 20 nm e 60 nm e comprimento menor que 10 nm.

A Figura 8 ilustra a estrutura hierárquica em multi-níveis da madeira. As celuloses microfibriladas são unidas por uma matriz composta principalmente por lignina e hemicelulose (Rong *et al.*, 2001). Ao longo da cadeia da MFC observam-se regiões de baixa cristalinidade ou amorfa, e regiões com alta cristalinidade ou regiões cristalinas.

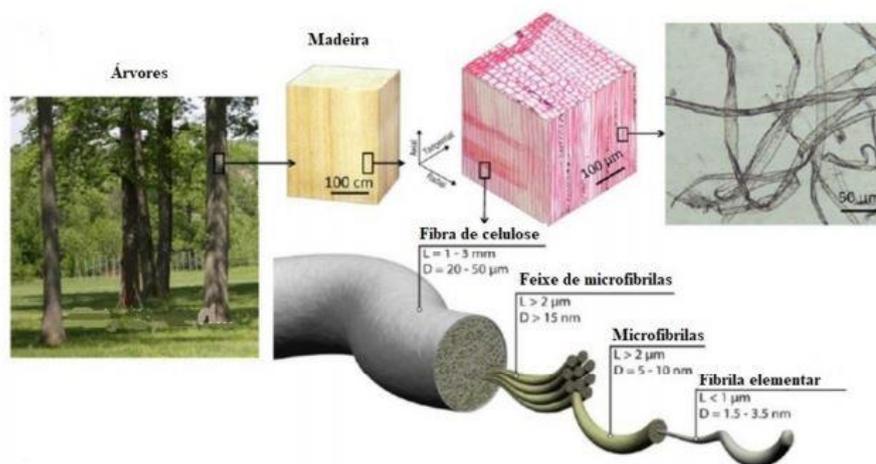


Figura 8: Estrutura hierárquica das fibras de celulose

Fonte: adaptada de (Zhu *et al.*, 2013)

A MFC é obtida a partir de um processo de homogeneização de polpa de celulose (Turbak, A.F. and Snyder, F.W. and Sandberg, 1983). Turbak, Snyder e Sandberg (1983) desenvolveram e patentearam o primeiro método de produção de celulosa microfibrilada, neste método passam uma suspensão líquida de celulose através de um orifício de pequeno diâmetro aplicando uma pequena queda de pressão junto a cisalhamento de alta velocidade. Na atualidade existem vários métodos para elaboração de celulose microfibrilada, dois quais destacam-se o desfibrilamento mecânico, tratamento ácido e fiação elétrica.

3.7 Fibras de celulose

As fibras de celulose são materiais poliméricos de grande importância e utilização na atualidade, devido a suas boas propriedades, das quais destacam-se a flexibilidade, homogeneidade macroscópica, alta resistência a tração e relação comprimento e seção transversal (Peres, 2013). As fibras de celulose de origem vegetal são classificadas em dois grandes grupos, coníferas e folhosas.

As fibras coníferas, também chamadas softwoods, possuem um comprimento de 2 a 5 mm, assim esse tipo de fibras é considerado fibras largas; entretanto, as fibras folhosas, também chamadas hardwoods, possuem um comprimento de 0,5 a 1,5 mm, consideradas fibras cortas.

Os dois tipos de fibras se diferenciam, além do comprimento, na composição química. As fibras folhosas apresentam uma porcentagem maior de carboidratos e menor lignina que as fibras coníferas (Britt, 1964).

A Figura 9 ilustra a estrutura de uma fibra vegetal de eucalipto; na qual se diferenciam as paredes celulares da fibra, a parede primária e a parede secundária. Da mesma forma, a parede secundária está constituída por 3 camadas, as camadas S1, S2 e S3. Estas camadas são formadas por arranjos de microfibrilas formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 nm a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (Ren, Sun e Peng, 2008).

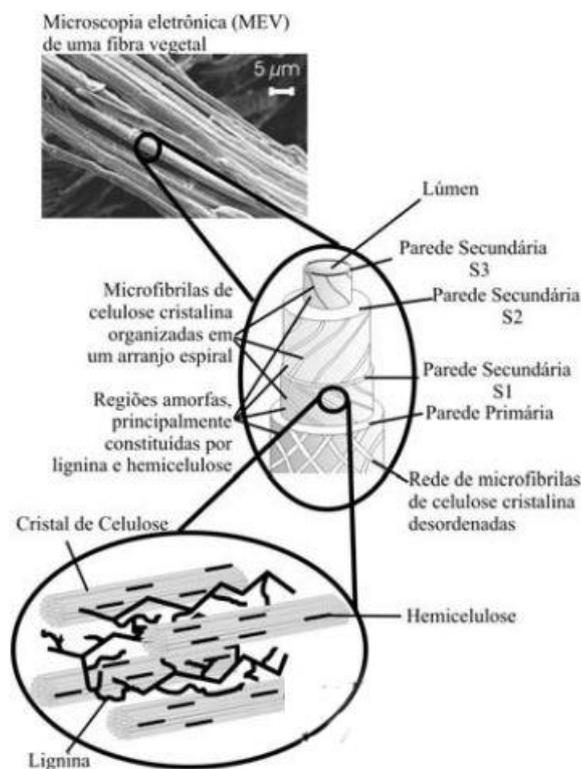


Figura 9: Estrutura de uma fibra vegetal de eucalipto

Fonte: adaptada de (Silva et al., 2009)

3.8 Bambu

O bambu é uma gramínea gigante da espécie *Poaceae*, que se enquadra no gênero *bambusoidae* (Estrada, 2010), do tipo não madeireira, encontrada por todo o território brasileiro. Uma das espécies mais abundantes e utilizadas é o bambu *dendrocalamus giganteus*, conhecido como bambu gigante. O bambu *dendrocalamus giganteus* adaptou-se muito bem aos climas tropical e subtropical da geografia brasileira (Battistelle, Marcilio e Lahr, 2009). Esta espécie é reconhecida pelas suas características físicas, porque os colmos¹ podem medir de 24 a 40 m de altura, com diâmetro variando entre 0,10 a 0,20 m, cuja espessura de parede do colmo varia em função do comprimento do bambu (Beraldo *et al.*, 2004).

Khosrow, Barbosa e Moreira (2017), Murad (2007), Ghavami, Rodrigues e Paciornik (2015) e Long, Wang e Chen (2015) classificam o bambu segundo sua estrutura: macroestrutura, mesoestrutura e microestrutura. A macroestrutura é definida como a parte da estrutura visível ao olho humano, ou seja, 0,2 mm; a microestrutura é a parte da estrutura que é visível no microscópio, da ordem de grandeza do micrometro, enquanto a mesoestrutura é a parte da estrutura intermediária, entre os dois estados anteriormente citados.

3.8.1 Macroestrutura do bambu

O bambu está dividido em sistemas subterrâneos de rizomas, folhas, colmo e galhos. Os rizomas, o colmo e os galhos estão compostos por uma sequência de nós e entrenós (Sanchez Cruz, 2002).

Segundo Khosrow, Barbosa e Moreira (2017), os colmos de bambu são do tipo “tubo tronco-cônicos, com saliências que se situam na posição dos nós”, com diâmetro máximo na base da planta, diminuindo ao longo de seu comprimento. A parte interna dos entrenós é normalmente oca, espaço este denominado de cavidade. As cavidades estão separadas por nós externos, formando um diafragma. Esse diafragma atribui a rigidez necessária para resistir à torção imposta pelos colmos e, também, para impedir a flambagem local da parede da planta. A Figura 10 mostra a seção transversal de um bambu.

¹ A parte subterrânea do bambu é constituída de rizoma e raízes. Os colmos do bambu se caracterizam por ter a forma cilíndrica e por apresentar uma sequência de entrenós (internós) ocos separados transversalmente uns dos outros por diafragmas que aparecem externamente como nós, de onde saem ramos e folhas

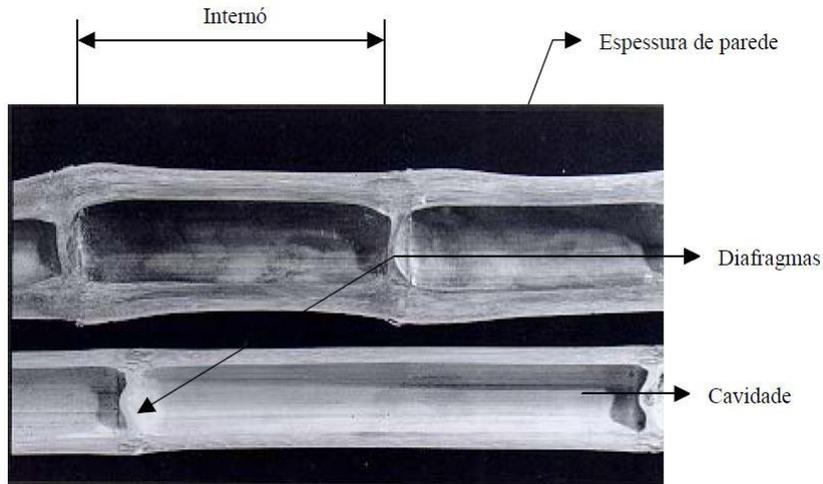


Figura 10: Seção transversal do colmo de bambu

Fonte: (Sanchez Cruz, 2002)

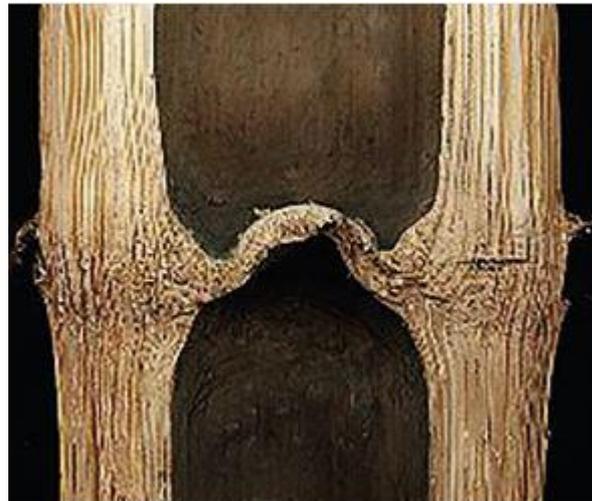


Figura 11: Desvio do paralelismo das fibras nos nós do colmo

Fonte: (Khosrow, Barbosa e Moreira, 2017)

As espécies do bambu variam na forma e tamanho dos colmos, os quais podem variar de poucos centímetros de altura e poucos milímetros de diâmetro, até 40 m de altura e 30 cm de diâmetro (Beraldo et al., 2004). Na Figura 11 pode-se identificar a orientação das fibras. As fibras estão orientadas longitudinalmente ao longo do que se denomina *internós*. Em sua parte interna, apresenta um desvio denominado de anastomose.

3.8.2 Mesoestrutura do bambu

A mesoestrutura da seção transversal da parede do bambu pode ser observada na Figura 12a, que apresenta a concentração das fibras, evidenciando-se uma distribuição não uniforme, radialmente disposta, do interior para o exterior. Esta forma é causada pela resistência do bambu ao vento, característica presente ao longo da vida do bambu.

A Figura 12b apresenta uma ampliação da seção transversal do bambu. Diferencia-se por características específicas, as fibras são de cor escura e a parênquima de cor clara. As fibras são de celulose e estão longitudinalmente alinhadas e imersas na parênquima (Ghavami e Marinho, 2003).

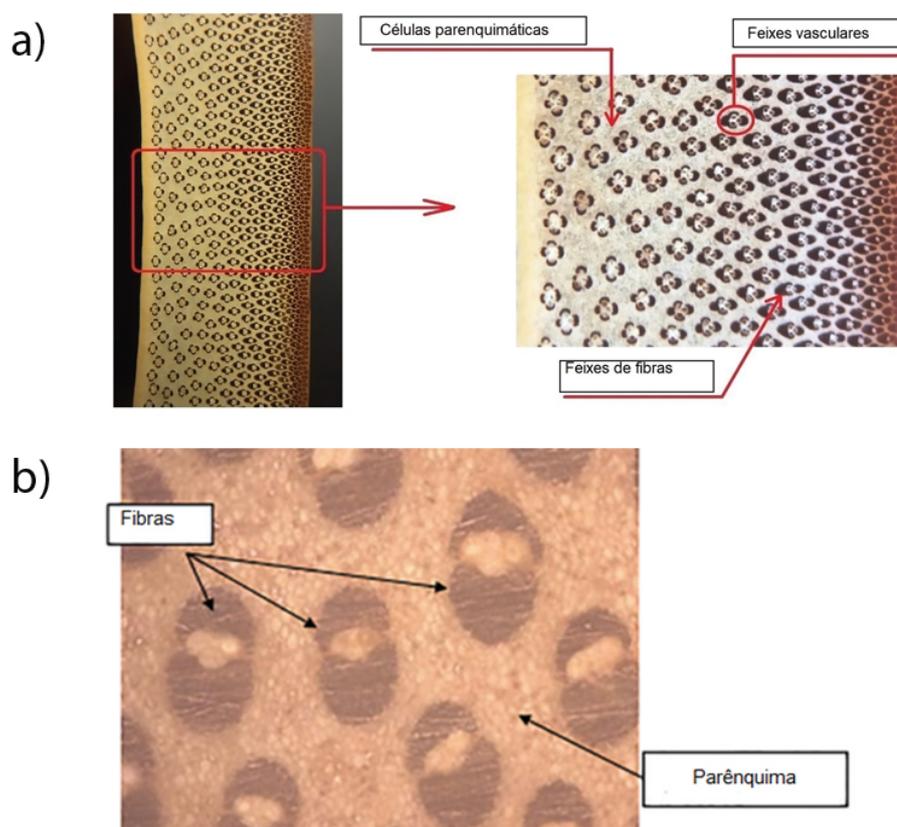


Figura 12: Mesoestrutura seção transversal da parede do bambu

Figura 12a: concentração das fibras; Figura 12b: ampliação da seção transversal do bambu Fonte: (Khosrow, Barbosa e Moreira, 2017).

3.8.3 Microestrutura do bambu

Via de regra, a microestrutura do bambu é constituída por 50 % de material parênquima, 40 % de esclerênquima (fibras) e 10 % de vasos condutores (Liese, 1985), conforme ilustrado na Figura 13.

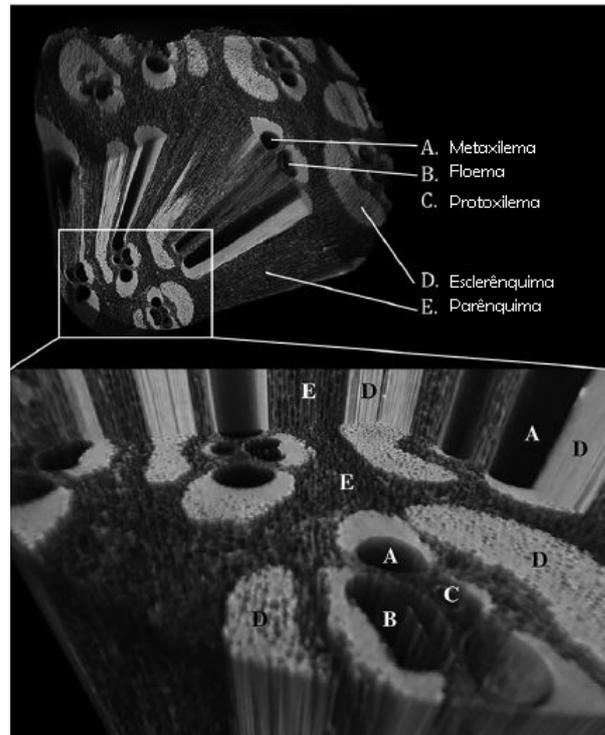


Figura 13: Componentes da seção transversal

Fonte: adaptado de (Pandoli *et al.*, 2016)

A Figura 14a apresenta, em detalhe, a microestrutura e seus subcomponentes, a exemplo da parênquima, que é um tecido poroso e das células ocas, que contêm o amido (Martins, 2016). O sistema vascular é conformado por vasos condutores de seiva, denominados de xilema. O xilema está conformado por protoxilema, metaxilema e floema. A Figura 14a ilustra os vasos vasculares, pelos quais circulam a seiva bruta, desde a raiz até as folhas, estão no protoxilema e no metaxilema. O floema é o vaso que transporta a seiva elaborada, já com as substâncias orgânicas produzidas pela fotossíntese, descrito pela equação (1) (Khosrow, Barbosa e Moreira, 2017).

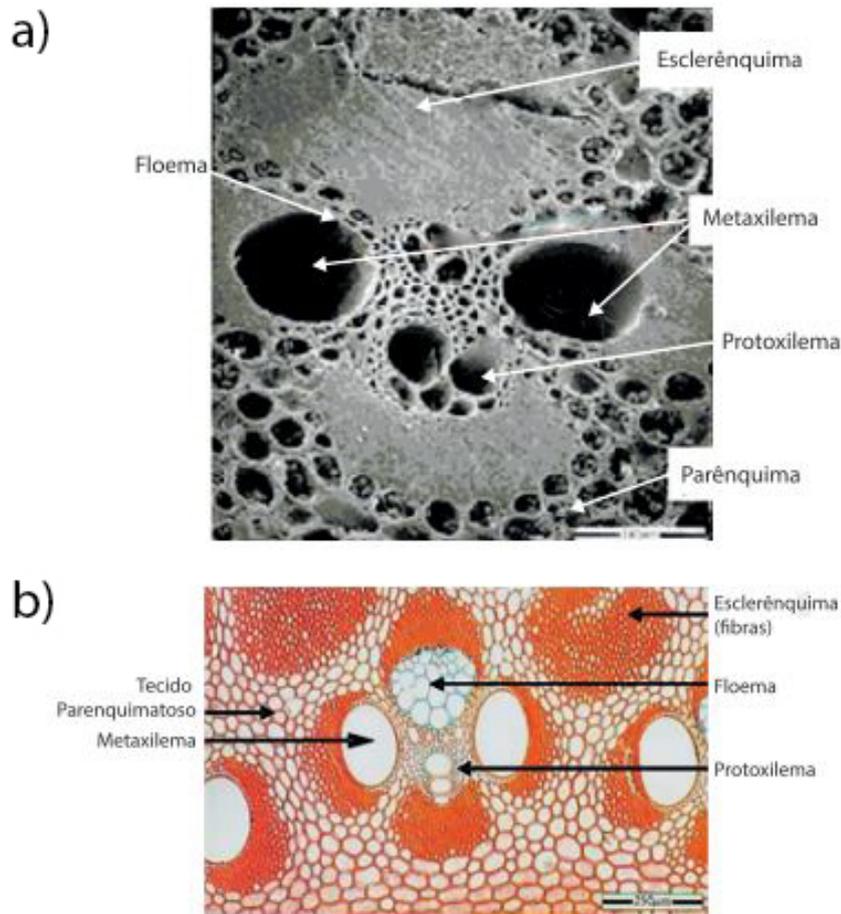
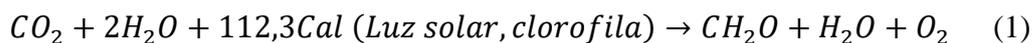


Figura 14: Microestrutura da fibra de bambu

Figura 14a: Componentes; Figura 14b: desenho esquemático de sua microestrutura. Fonte: (Khosrow, Barbosa e Moreira, 2017).



A lignina e a celulose são os polímeros que compõem as paredes de todas as células, tanto do parênquima quanto das fibras.

3.8.4 Constituição química

Os componentes mais abundantes na matriz vegetal do bambu são celulose, hemicelulose e lignina e, em menor quantidade, proteínas, pectina, cinzas, ácidos fenólicos, lipídios e pigmentos (Abdul Khalil *et al.*, 2012). Os componentes principais estão situados na parede celular da matriz. A célula vegetal apresenta um revestimento composto por uma parede celular primária, presente em toda a vida da célula, e uma parede celular secundária, desenvolvida ao longo da vida da célula. A parede celular secundária dá uma maior resistência à célula na sua etapa de amadurecimento (Martins, 2016).

A parede celular primária é composta, majoritariamente, por celulose, e em menor quantidade, por água, hemicelulose e pectina. A parede celular secundária é composta por celulose e lignina, cuja parede celular é mais rígida, com baixo teor de água (Gritsch e Murphy, 2005).

4 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força Atômica (AFM) fundamenta-se em técnica adaptada do microscópio de corrente de tunelamento (Binnig, Quate e Gerber, 1986), inventado na década de 1980 por Gerd Binnig (Prêmio Nobel em 1986). Amplamente utilizado em pesquisas de caracterização física e mecânica de materiais (Johnson, Oatley-Radcliffe e Hilal, 2017), permite gerar imagens topográficas 3D da superfície do material em escala de décimo de nanometro, determinar condutividade (Binnig et al., 1982) e semicondutividade (Binnig et al., 1983). Permite que superfícies sejam estudadas no seu ambiente natural, quer imersas no ar ou no meio líquido.

A configuração típica de um microscópio de força atômica inclui o raio laser, o sensor piezoelétrico, lentes, o fotodetector e uma sonda (braço flexível ou cantilever, cuja ponta possui um raio em escala nanométrica). A Figura 15 ilustra esta configuração, em destaque a ponta montada no corpo do cantilever (Jalili e Laxminarayana, 2004).

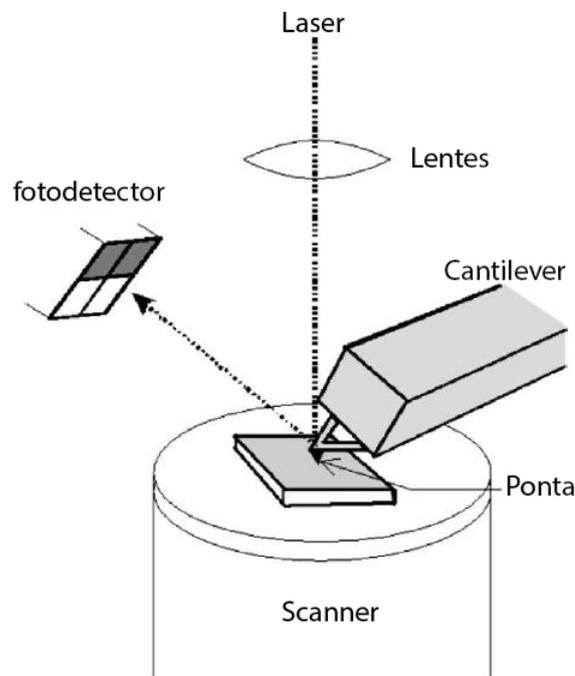


Figura 15: Configuração típica do AFM
Fonte: adaptado de (Butt, Cappella e Kappl, 2005)

A amostra a ser estudada pela técnica de AFM requer que seja montada numa base metálica, posicionada sobre o scanner piezoelétrico. O scanner e a peça metálica

movimentam-se juntos nas 3 dimensões, assim facilitando a varredura da ponta na amostra (Liu e Wang, 2010). Pode-se descrever a interação ponta-amostra como um sistema oscilador massa-mola (Figura 16), descrito pela Lei de Hooke, que relaciona a força F (somatório de forças de contato e não contato) pelo produto da constante k da mola do cantilever pelo deslocamento Δl , medido a partir da condição de repouso.

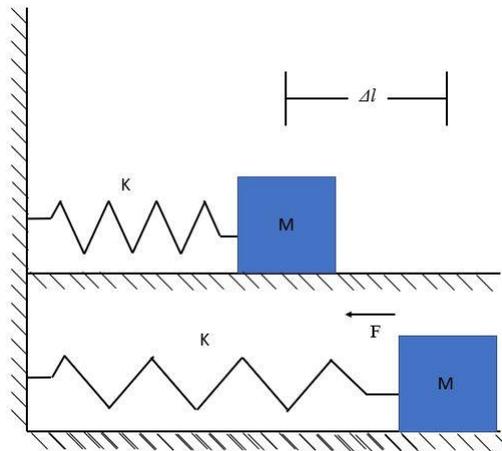


Figura 16: Oscilador massa mola

$$F = k \cdot \Delta l \quad (2)$$

As forças atrativas ou repulsivas (de contato ou não contato) geram deflexão do cantilever e é medida pelo fotodetector. A Figura 17 ilustra, de forma esquemática, o princípio de medição da deflexão do cantilever, evidenciando que o sinal medido pelo fotodetector resulta da reflexão do raio laser no corpo do cantilever. O feixe de laser passa por uma lente e incide sobre o fotodetector de quatro quadrantes.

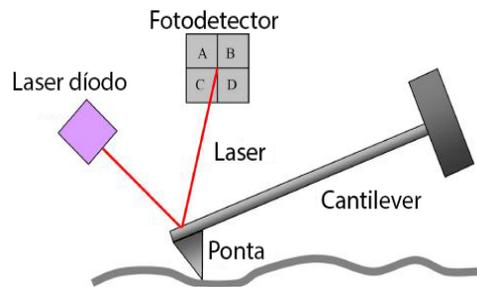


Figura 17: Detecção da deflexão do cantilever

Fonte: (Kontomaris e Stylianou, 2017)

A Figura 18 ilustra cinco posições críticas do contato da ponta do cantilever com a superfície da amostra sendo estudada, posições essas identificadas pelas letras de “A” a “E”, no gráfico da Figura. Nessa figura, a linha tracejada denota a curva de localização da posição da ponta do cantilever à medida que se movimenta para

“varrer” a área demarcada de teste. Já a linha pontilhada, denota a força percebida pelo cantilever, nas regiões de sua aproximação e afastamento da superfície da amostra.

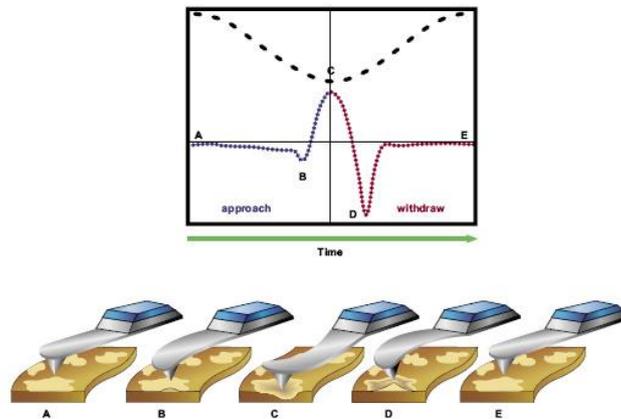


Figura 18: Contato de cantilever com a superfície da amostra

Fonte: (Bruker Nano, 2016)

A Figura 19 define os quadrantes do fotodetector do AFM, que detecta a incidência do feixe laser, na medição das deflexões do cantilever, para cada uma das posições de contato entre o cantilever e a superfície do material estudado.

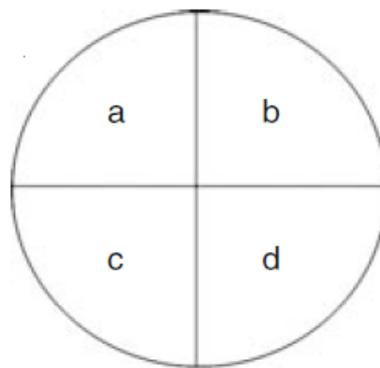


Figura 19: Configuração de fotodetector

Fonte: (Vancso e Schönherr, 2010)

No caso do AFM, a sonda utilizada é composta por uma pequena ponta (nanométrica) fixada na extremidade de uma haste (micrométrica), conhecida como cantilever. A amostra é presa em um suporte e posicionada sobre uma cerâmica piezoelétrica, que tem como propriedade se movimentar em x, y e z ao se aplicar uma diferença de potencial conhecida. Forças de interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície permitem uma análise topográfica tridimensional da superfície da amostra. Isso porque ao se posicionar a ponta para varrer a superfície,

mudanças na topografia da amostra resultam em uma mudança na força de interação entre ponta e superfície, fazendo com que haja a deflexão do cantilever. Essa deflexão é monitorada por um feixe de laser, que reflete na extremidade do cantilever e incide em um fotodetector sensível à posição. A análise topográfica da superfície se dá por dois mecanismos, pela medida da deflexão do cantilever durante a varredura ou pela análise do sistema de retro-alimentação do AFM. No curso desse processo, procura-se manter constante a força de interação entre a ponta e a superfície da amostra. A Figura 20 mostra um esquema do funcionamento de um AFM.

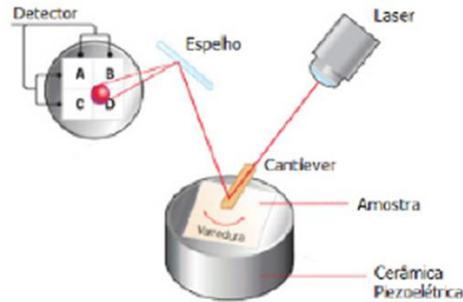


Figura 20 Esquema mostrando o funcionamento de um AFM

Fonte: (Pacheco, 2010)

O microscópio de força atômica varre a amostra (eixos x e y) identificando as propriedades topográficas da amostra (eixo z); permitindo medir as forças de interação ponta-amostra em cada ponto. A variação dessas interações provoca diferentes deflexões, que são medidas pela diferença das voltagens geradas em cada quadrante do fotodetector (Figura 19). As equações (3) e (4) expressam, respectivamente, essas diferenças de voltagem.

$$\Delta V = \frac{(V_a + V_b) - (V_c + V_d)}{SUM} \quad (3)$$

$$\Delta L = \frac{(V_a + V_c) - (V_b + V_d)}{SUM} \quad (4)$$

Nestas expressões, ΔV é um valor adimensional, indicador de um deslocamento vertical, ΔL o correspondente na dimensão lateral, V_a é a voltagem gerada pelo fotodetector, no quadrante a ; V_b , a voltagem gerada pelo fotodetector, no quadrante b , V_c é a voltagem gerada pelo fotodetector, no quadrante c , V_d é a voltagem gerada pela quadrante d , SUM é o somatório das voltagens nos quadrantes a , b , c e d .

A sensibilidade de deflexão ds , equação (5), é definida como o mínimo deslocamento por unidade de medição. Nessa equação, z é o deslocamento ao longo

do eixo z . A sensibilidade de detecção do microscópio de força atômica está em nm/V .

$$ds = \frac{z}{\Delta V} \quad (5)$$

A medição das propriedades topográficas da superfície fundamenta-se na interação do cantilever com a superfície da amostra, similar ao de um dispositivo antigo de um toca-disco, em que a ponta da agulha, em contato com as ranhuras do disco, percebe as variações da topografia da superfície. Para que neste processo de varredura não existam danos na ponta ou amostra, o microscópio de força atômica possui um sistema de controle, que usa como sinal de realimentação o movimento do cantilever. Desse modo, o microscópio de força atômica gera imagens a partir de um mapeamento da amostra, seguindo a topografia com uma sensibilidade nanométrica.

4.1

Forças envolvidas

Este processo de interação “ponta-amostra” gera uma curva de força, a partir de forças de contato e não contato, que variam em função do espaçamento entre a ponta e a amostra. A Figura 21 ilustra esta relação de forças, que segue a aproximação de potencial Lennard-Jones, descrita na Equação (6). Nesta Equação, $V(d)$ denota o potencial intermolecular; d , a distância entre dois átomos ou moléculas; ϵ , a profundidade de poço de potencial; e d_m a distância para a condição $V(d) = 0$. Inicialmente quando o espaçamento entre a ponta e a amostra é grande, a ponta torna-se sensível à força de atração (força de van der Waals); já quando a distância é curta, a força é de repulsão (Weisenhorn *et al.*, 1989).



Figura 21: Relação de potencial Lennard-Jones
Fonte: adaptado de (Kontomaris e Stylianou, 2017)

$$V(d) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d_m}{d} \right)^{12} - \left(\frac{d_m}{d} \right)^6 \right] \quad (6)$$

Os somatórios das forças que atuam na interação ponta - amostra são expressos pela Equação (7). Nesta equação, F_R é a força repulsiva, F_A é a força de adesão e F_T a força total na ponta. A força percebida pelo cantilever quando de sua interação com a superfície da amostra será de repulsão (se a distância da ponta da amostra for menor à distância de equilíbrio) ou de atração (se a distância da ponta da amostra for maior à distância de equilíbrio).

$$\begin{cases} d > d_{eq}, & F_T = F_R - F_A < 0 \\ d = d_{eq}, & F_T = F_R - F_A = 0 \\ d < d_{eq}, & F_T = F_R - F_A > 0 \end{cases} \quad (7)$$

4.2 Modos do AFM

O microscópio de força atômica permite implementar mais de um modo de operação, dependendo da natureza da amostra, ou da variável a ser estudada. Quatro dos modos mais destacados do microscópio de força atômica são apresentados na Figura 22, a saber: modo contato (Figura 22a), *tapping* (Figura 22b), *peak force tapping* (Figura 22c) e Peak Force Kelvin Probe Force (Figura 22d). Cada um desses modos tem propriedades diferentes, permitindo extrair atributos da amostra. No modo contato intermitente, ou modo *tapping*, o cantilever é posto a vibrar em sua frequência natural de ressonância, com alta amplitude, enquanto o sistema de retro-alimentação tenta manter a amplitude de vibração constante, ajustando a posição z da amostra durante o processo de varredura da amostra. Nesse modo de operação, a análise topográfica se dá pela análise do ajuste da posição z da amostra.

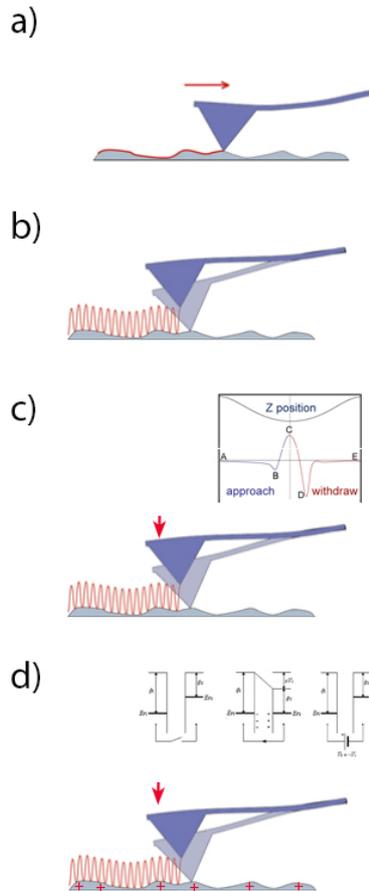


Figura 22: Modos de operação do microscópio de força atômica

Figura 22a: Modo contato; Figura 22b: Modo *Tapping*; Figura 22c Modo *peak force tapping*; Figura 22d: Modo *Kelvin Probe Peak Force Tapping*.

No modo *peak force tapping*, que será utilizado neste projeto, o cantilever oscila com uma pequena amplitude e a uma frequência muito abaixo de sua ressonância natural de vibração. À medida que a ponta varre a amostra, uma série contínua de curvas de força *versus* distância, denominadas curvas de força, é adquirida. Uma curva de força é realizada a cada pixel da imagem, adquirindo assim um mapa das propriedades nano mecânicas da amostra, já que a partir de uma curva de força é possível extrair propriedades mecânicas da amostra. O sistema de *feedback* mantém a força máxima aplicada em cada curva constante. Esse tipo de técnica elimina a força lateral, visto que não há arraste da ponteira com a superfície, e controla a força máxima aplicada entre a ponta e a superfície da amostra do material estudado, e por isso, é possível utilizá-la em amostras mais delicadas devido ao baixo nível de degradação das mesmas pela ponta. A Figura 23 mostra um esquema de como são realizadas as curvas de força no modo *Peak Force* e do procedimento de se estimar as propriedades nanomecânicas de cada material, extraídas da curva fundamentada pelo modelo Derjagin-Muller-Toropov (DMT).

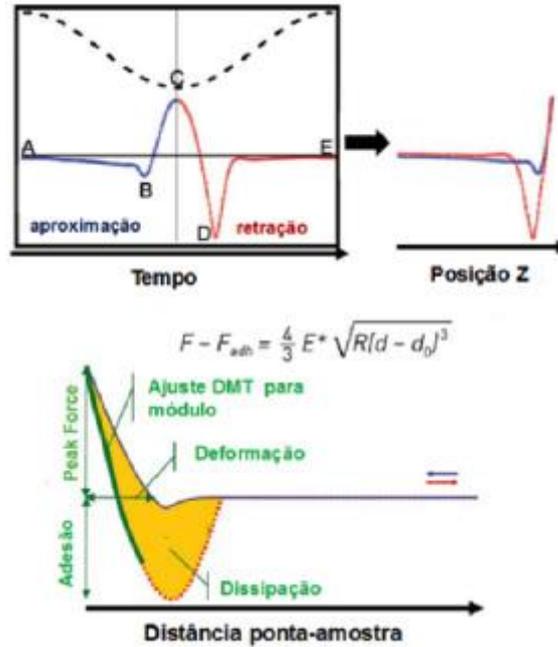


Figura 23: Curvas no modo Peak Force e propriedades mecânicas

As medições realizadas nesta pesquisa de mestrado foram realizadas pela técnica de AFM, operado no modo de *peak force tapping*, com o propósito de medir propriedades as seguintes mecânicas dos materiais estudados: módulo de elasticidade, adesão, deformação e dissipação de energia.

4.3

Modo *peak-force tapping*

O *peak force tapping* é o mais novo método desenvolvido pela empresa Bruker, permite a utilização de uma grande variedade de cantilevers, e resolve as limitações apresentados nas medições de materiais suaves. Nesse modo o cantilever oscila a 2 kHz, com um amplitude pico a pico de 300 nm no ar; a ponta e a amostra entram em contato por um período de tempo menor a 100 μs, e periodicamente uma força oscilante é exercida na superfície da amostra (Trtik, Kaufmann e Volz, 2012). O modo *peak force tapping* gera um conjunto de curvas de força para cada medição, a partir dessas cria-se um pixel, gerando um mapa do material, no qual, cada pixel representa um conjunto de forças (Heuberger, Dietler e Schlapbach, 1995). A principal vantagem que apresenta o modo *peak-force tapping* sobre o modo *tapping* tradicional é a normalização da força de pico, *peak force*. Em síntese, a ponta exerce uma força igual em toda amostra, gerando curvas força em cada ponto, reunindo informações sobre a aderência, deformação, módulo de elasticidade, topografia, dissipação de energia da amostra.

Com objetivo de medir separadamente o deslocamento e a força, o sistema de controle do microscópio de força atômica tem um tempo de resposta inferior ao

tempo de contato da ponta com a amostra, gerando curvas de força-deslocamento, como no exemplificado na Figura 24.

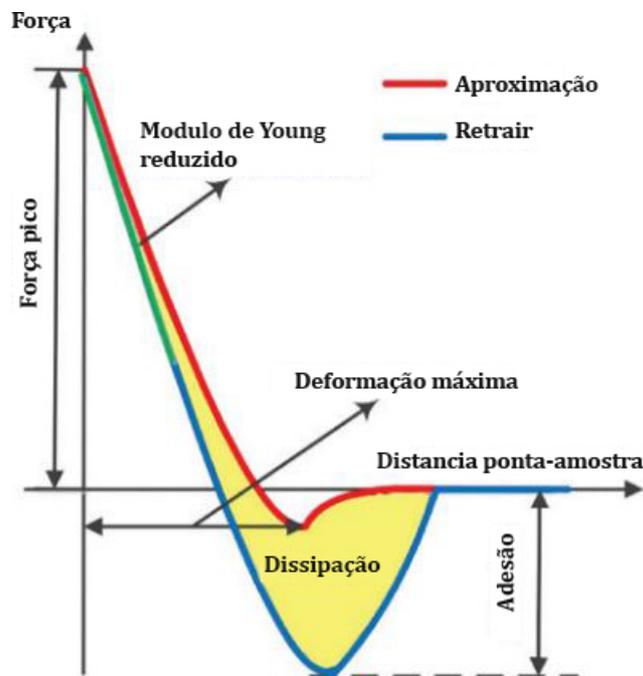


Figura 24: Curva força-deslocamento no modo *peak force tapping*

Fonte: adaptado de (Li *et al.*, 2018)

Para o cálculo de módulo de elasticidade estas curvas são analisadas com base em diferentes modelos de contato. Usualmente são utilizados os modelos **Sneddon** (Sneddon, 1965), **DMT** (Derjaguin, Muller e Toporov, 1975b), **JKR** (Johnson, Kendall e Roberts, 1971). Os modelos **Oliver-Pharr** (Oliver e Pharr, 1992) e **Hertzian** (Hertz, 1881), são também utilizados para a microscopia de força atômica do tipo nanoindentador.

O uso de um ou outro método requer conhecimento das propriedades da ponta e da amostra. Para o caso de materiais poliméricos estudados nesta pesquisa de mestrado, foram utilizadas as pontas do tipo semi-piramidal, cujos resultados de medição foram calculados pelo modelo DMT. Apesar de recomendações dos fabricantes, pesquisas de Dokukin, M. e Sokolov (2012) e Dokukin, M. E. e Sokolov (2012) demonstraram que o modelo JKR gera uma menor dispersão dos dados baseado na teoria de Maugis (1992).

4.3.1

Modelo Derjaguin, Muller e Toporov (DMT)

Derjaguin Muller Toporov (DMT), em 1975, desenvolveram um modelo de contato adesivo para interação entre duas esferas, baseado na teoria de Hertz (1881). Este modelo leva em consideração a influência da adesão com contato adesivo, repulsão

hertziana e atração intermolecular (Liu *et al.*, 2016). Este tipo de contato pode ser entendido na Figura 25a, que ilustra que a força de indentação gera uma deformação regular e diretamente relacionada. A força de interação está definida pela equação (8). Nesta equação, $F_{interação}$ é a força de interação ponta-amostra; E^* o módulo de elasticidade reduzido da ponta-amostra; R o raio da ponta, d é a posição de repouso; $(d - d_o)$ a deformação da amostra e F_{ad} a força de adesão.

$$F_{interação} = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R(d - d_o)^3} + F_{ad} \quad (8)$$

O Módulo de Elasticidade reduzido (E^*) é definido pela equação (9), nesta equação, $E_{amostra}$ é o módulo de elasticidade da amostra; E_{ponta} o módulo de elasticidade da ponta; $\nu_{amostra}$ o coeficiente de Poisson da amostra e ν_{ponta} o coeficiente de Poisson da ponta.

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_{amostra}} - \frac{1 - \nu_{ponta}^2}{E_{ponta}} \right]^{-1} \quad (9)$$

Resolvendo a equação (9), observa-se que o módulo de elasticidade da amostra depende do termo $\nu_{amostra}$, cujo valor típico é 0,3, aplicável a diferentes materiais (Smolyakov *et al.*, 2016).

$$E_{amostra} = (1 - \nu_{amostra}^2) \left[\frac{1}{E^*} - \frac{1 - \nu_{ponta}^2}{E_{ponta}} \right]^{-1} \quad (10)$$

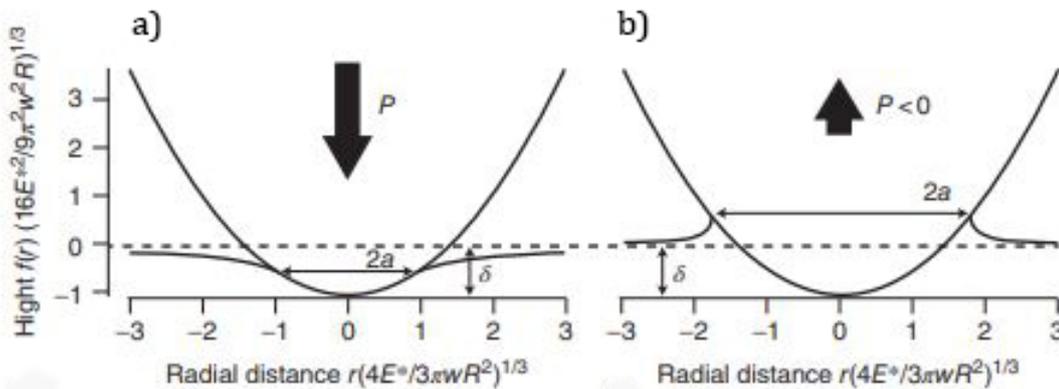


Figura 25: Perfil de contato por indentação rígida

Figura 25a: Modelo DMT; Figura 25b: Modelo JKR Fonte: (Liu *et al.*, 2016)

4.3.2

Modelo Johnson Kendall Robert (JKR)

Johnson Kendall Robert (JKR), em 1971, desenvolveram um modelo de contato adesivo para interação entre duas esferas, baseado em resultados experimentais em

contradição à teoria tradicional de Hertz (1881), especificamente para os casos em que a força de indentação é pequena. Este modelo inclui a repulsão hertziana e a atração intermolecular e o trabalho da força de adesão, a diferença do DMT. A Figura 25b, mostra que a deformação não gera uma deformação regular, embora esteja relacionada com o trabalho da força de adesão na área de contato.

A força de interação está definida pela equação (11). Nesta equação, $F_{interação}$ é a força de interação ponta-amostra; E^* , o módulo de elasticidade reduzido da ponta-amostra; R^* , o raio da ponta; a , a área de contato dada pela equação (12), W_{ad} o trabalho da força de adesão e F_L é a força de carga. Para o cálculo do módulo de elasticidade da amostra foi utilizado o resultado da equação (14) substituindo na equação (9).

$$F_{interação} = \frac{4E^*a}{3R^*} - 2\sqrt{2\pi E^*RW_{ad}a^3} \quad (11)$$

$$a = \sqrt{R^*(d - d_o)} \quad (12)$$

$$W_{ad} = -\frac{2}{3} \left(\frac{F_{ad}}{\pi R^*} \right) \quad (13)$$

$$E^* = \left(\frac{1 + \sqrt[3]{16}}{3} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{F_L}{\sqrt{R^*d^2}} \quad (14)$$

4.3.3 Comparação entre os modelos DMT e JKR

Maugis (1992) propôs um parâmetro para a identificação do modelo mais adequado para a interação ponta-amostra, a partir, de um coeficiente de transição λ , definido na equação (15). Nessa equação o esforço da superfície σ_o , está definido pela equação (16); $F_{interação\max}$, denota a força de interação máxima; $F_{d\max}$, a força de adesão máxima e a_{\max} , a área de contato máxima.

$$\lambda = \sigma_o \left[\frac{R^*}{W_{adh}E^{*2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

$$\sigma_o = \frac{3F_{interação\max}}{2\pi a_{\max}} + 2 \frac{F_{d\max} + \sqrt{F_{interação\max}F_{d\max} + F_{d\max}^2}}{\pi a_{\max}} \quad (16)$$

A análise desta equação mostra que se o coeficiente de transição λ tende a 0, a força de adesão tende a um valor mínimo, o que qualifica o modelo DMT como o mais adequado. Ao contrário, se λ tende a infinito, o modelo mais adequado passa a ser JKR, já que a força de adesão se torna comparável à força de interação percebida pela ponta-amostra.

Para atribuir um parâmetro mais convencional, Maugis definiu α pela equação (17). Quando, α tende a 0, o modelo mais adequado é o DMT, ao contrário, se α tende a 1 o modelo mais adequado é o JKR. Esses resultados encontram-se largamente citado na literatura (Nguyen, Fujinami e Nakajima, 2016), (Maugis, 1992), (Johnson e Greenwood, 2008), (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012), (Dokukin, M. e Sokolov, 2012).

$$\alpha = -\frac{50}{51} \left(e^{\frac{250\lambda}{231}} - 1 \right) \quad (17)$$

4.3.4 Parâmetros críticos de medição

Para a medição do módulo de elasticidade dos materiais investigados, no modo *peak force tapping*, faz-se necessário determinar os parâmetros críticos do sistema, mais especificamente, a sensibilidade de deflexão ds ; a constante de mola k do material do cantilever e o seu raio R , medido na ponta de contato.

Existem dois métodos para a identificação desses parâmetros: o método absoluto e o método relativo. Pelo rigor científico requerido pela metrologia, o método absoluto foi o escolhido.

Para se determinar a sensibilidade de deflexão ds experimentada pelo cantilever, utiliza-se uma amostra de safira (tendo em vista que este é um material de alta dureza, assim minimizando deformações durante o processo de tentativa) e aplica-se uma nanoindentação (ilustrada na Figura 26), que representa a curva deflexão-deslocamento. A partir da inclinação desta curva obtém-se o valor ds , que deve estar compreendido entre 10 % e 60 % do valor máximo do erro de deflexão. Este procedimento é repetido 3 vezes, o que permite determinar o valor da media.

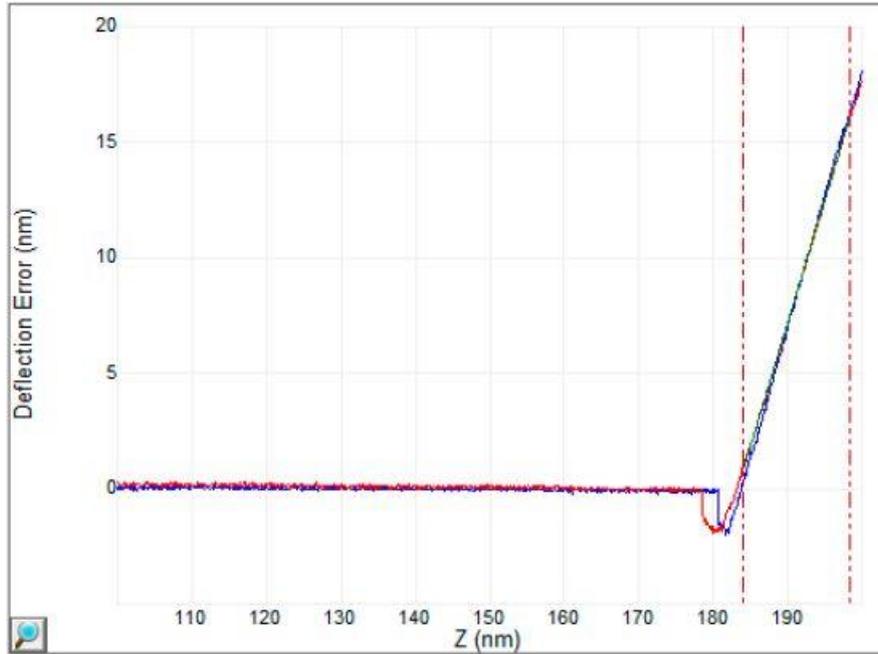


Figura 26: Curva deflexão-deslocamento para determinação de ds

Na sequência, calcula-se a constante de mola do cantilever k por meio de uma varredura de frequência no ar livre, chamado thermal tune, a partir da Constante de Boltzman (k_B); da frequência de ressonância do cantilever (ilustrada na Figura 27); do deslocamento medido nessa frequência (Z_{max}) e da temperatura (T), expressa pela equação (18) (Hutter e Bechhoefer, 1993).

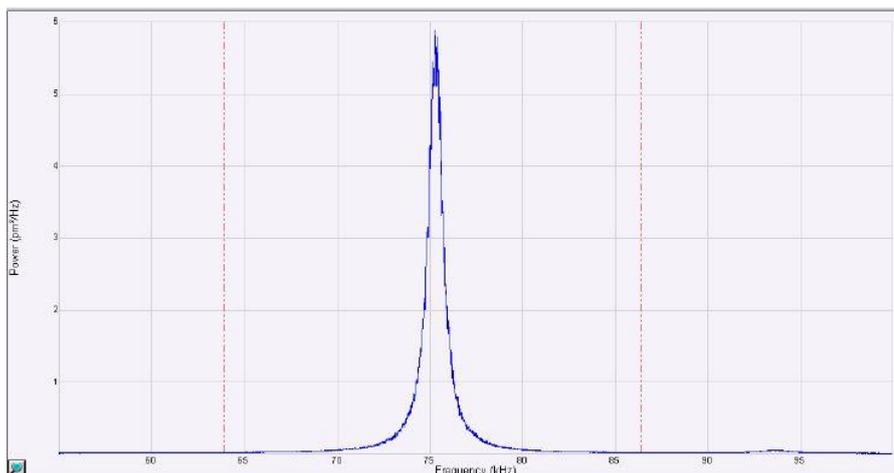


Figura 27: Varredura em frequência da vibração livre do cantilever no ar

$$k = \frac{k_B T}{Z_{max}} \quad (18)$$

Concluindo o procedimento, é calculado o raio da ponta (R), o que requer uma amostra padrão de titânio, que permite gerar uma imagem do material na escala da medida. Com o valor de indentação (R_{ident}), determinam-se a partir da propriedades topográficas (R_{super}) bem conhecidas do titânio, usando a Equação (19) (Hua, 2014). A Figura 28 ilustra a imagem topográfica AFM de uma amostra de titânio padrão ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).

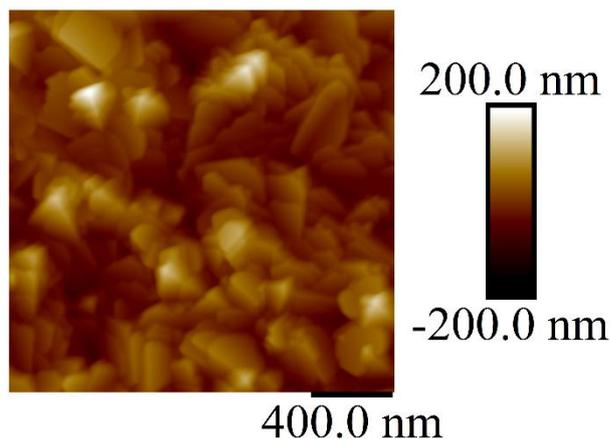


Figura 28. Imagem topográfica AFM de uma amostra de titânio padrão

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{ident}} + \frac{1}{R_{super}} \quad (19)$$

Concluindo assim o método de determinação de parâmetros da medição necessários para que o AFM, no modo *peak force tapping*, consiga medir o módulo de elasticidade de uma amostra.

Na Figura 29 ilustra-se a seção transversal de uma ponta semipiramidal, na área de contato com a amostra, usada para medir materiais poliméricos, que se assemelha a uma circunferência com raio constante, em concordância com a teoria formulada neste capítulo. A geometria estimada da ponta utilizada foi obtida a partir da deconvolução da imagem da morfologia da superfície do titânio em exame.

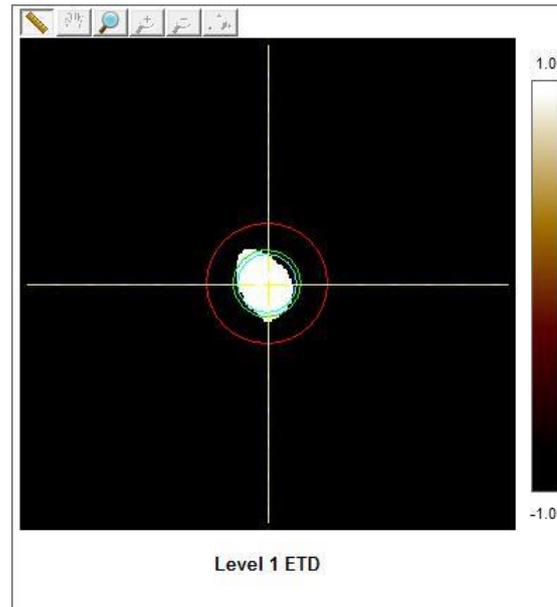


Figura 29: Seção transversal da ponta do cantilever

5 Materiais e métodos

Este capítulo descreve os materiais estudados, os métodos de preparação de amostras e a medição do módulo de elasticidade pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM).

O desenvolvimento desta pesquisa de mestrado foi realizado no Laboratório de Microscopia da Força Atômica (AFM do Departamento de Química da PUC-Rio, no âmbito das atividades científicas desenvolvida pelo Grupo de Pesquisa Flow Chemistry and Nanochemistry.

A Figura 30 ilustra a estratégia experimental em três estágios, que fundamentou o desenvolvimento da pesquisa: (i) avaliação metrológica do método de medição em materiais poliméricos sintéticos, utilizados como “padrão” (módulo de elasticidade previamente conhecido com base em certificado fornecido pelo fabricante): (ii) medição de celulose comercial e (iii) medição do módulo de elasticidade de um material *lignocelulósico* (bambu).

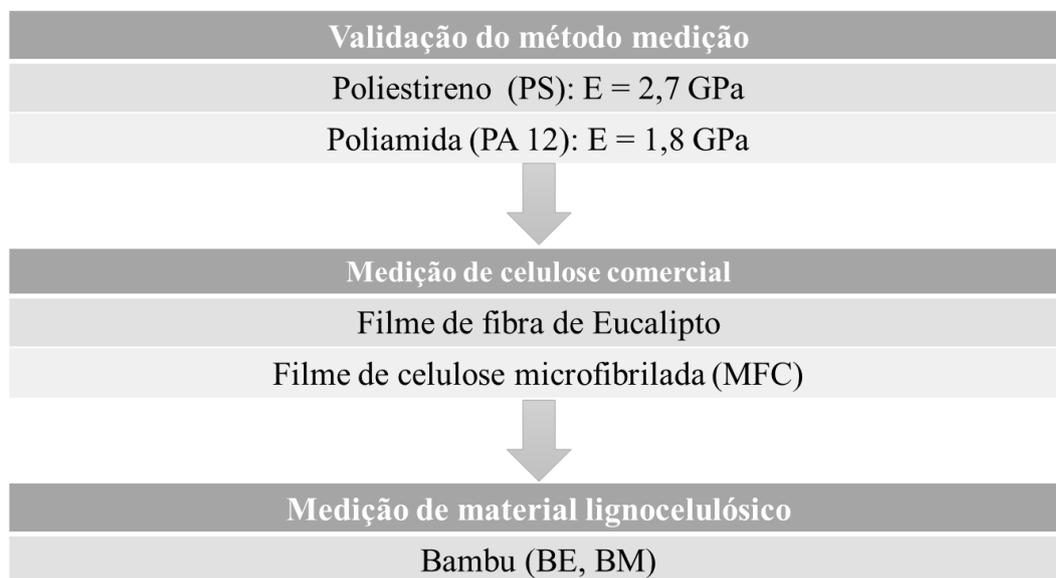


Figura 30. Programa experimental

5.1 Materiais

Os materiais estudados subdividem-se em três grupos: materiais sintéticos; materiais celulósicos e materiais *lignocelulósico*, assim permitindo ampliar o escopo de aplicação da técnica de medição.

5.1.1 Materiais sintéticos

Por estarem disponíveis com valores nominais de referência de suas propriedades mecânicas, o poliestireno e a poliamida foram utilizados para avaliar metrologicamente a técnica de medição do módulo de elasticidade.

A Figura 31 ilustra a amostra de poliestireno estudada, já montada em um disco de aço inox de 12 mm de diâmetro. Como parte de um kit de “*training researchers in the use of HarmoniX mode*”, esta amostra foi fornecida pelo Fabricante Bruker com informações do valor nominal do seu módulo de elasticidade e sua incerteza ($E = 2,7 \pm 0,1$ GPa).

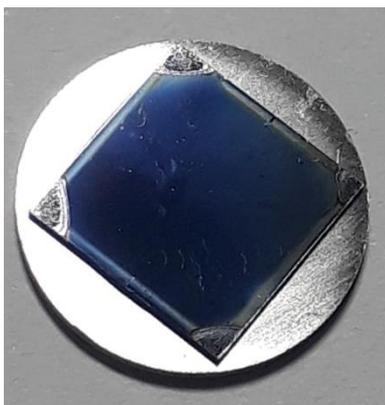


Figura 31: Amostra de poliestireno

A Figura 32 ilustra uma das amostras de poliamida (PA 12 VESTAMID® NRG 2101) fornecida pelo Fabricante Evonik Industries AG, com informação do seu valor nominal do módulo de elasticidade ($E = 1,8$ GPa), cuja incerteza não foi informada. Essas amostras foram coladas, no Laboratório, em disco de aço de 12 mm de diâmetro, fazendo uso de fita adesiva dupla face.

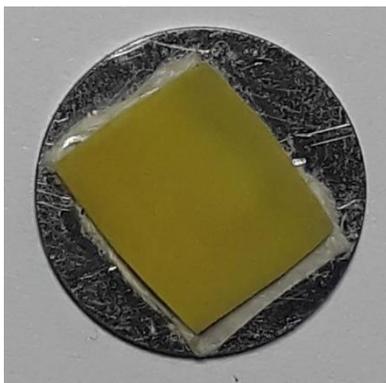


Figura 32: Amostra de poliamida PA 12

Material amplamente utilizado na indústria de petróleo, o módulo de elasticidade da poliamida foi determinado pelo fabricante em observância às recomendações da norma ISO 527-1976 (ISO, 2019b).

5.1.2

Materiais celulósicos

Três foram os materiais celulósicos estudados: filmes de fibras de eucalipto; filme de celulose microfibrilada de eucalipto, manualmente depositada e filme de fibra de celulose microfibrilada de eucalipto, depositada por ultrassom.

5.1.2.1

Filme de fibra de eucalipto

Os filmes de eucalipto foram produzidos a partir de fibras de eucaliptos fornecidas pela empresa Suzano, com comprimento de 0,8 mm. Essas fibras foram extraídas pelo *método de polpação kraft* e, posteriormente, branqueadas. A quantidade utilizada foi a mínima necessária para a formação de um filme obtido ao final do processo controlado de secagem. Cuidados especiais são demandados nesse processo, que requer experiência e *know-how* para se conseguir a formação de um filme uniforme.

O procedimento de elaboração do filme inicia-se com a pesagem de 400 g de água deionizada no copo do misturador de palhetas Chandler (ilustrado na Figura 33). Na sequência, 0,128 g de fibras de eucalipto é cuidadosamente pesado em container separado. Enquanto a água é agitada em um misturador operando a 4200 rpm, por 50 s, as fibras de eucalipto são lentamente adicionadas à água, formando uma solução aquosa de fibras (Figura 33a). Concluído o processo, a mistura é vertida em quantidade suficiente para preencher a porta amostra (Figura 33c). Em todo o processo, a temperatura (parâmetro crítico da técnica) é controlada e mantida na faixa de $24\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, até a secagem completa da amostra.

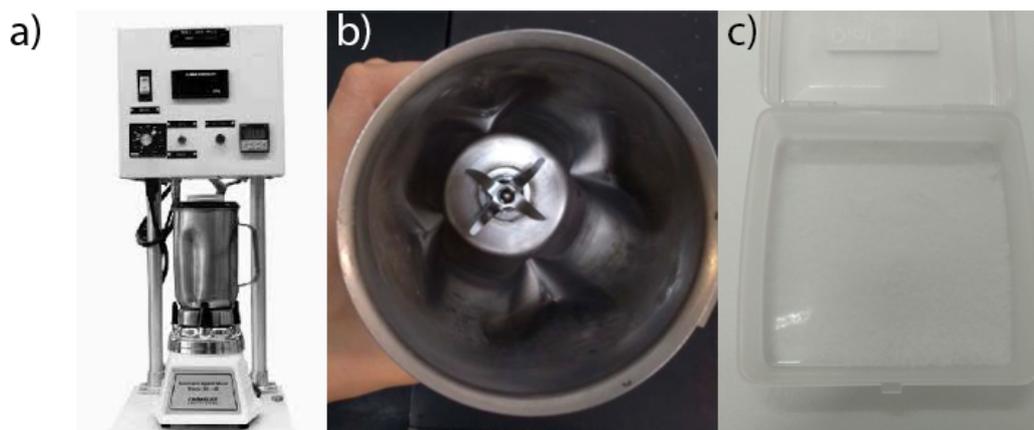


Figura 33: Procedimento de preparo dos filmes de eucalipto

Figura 33a: Misturador de palhetas Chandler; Figura 33b: interior do copo do misturador vazio; Figura 33c: filme após o procedimento de secagem, na temperatura ambiente.

Resultado desse processo de fabricação do filme de MFC, que requer cuidados especiais e rigor no procedimento experimental, o filme resultante apresentou uma porcentagem de massa seca de 0,032 % (peso/peso). Este resultado é da massa de fibra seca dividida pela quantidade de água utilizada para dispersão.

Obtido o filme, duas amostras independentes foram coladas em seus respectivos discos de aço inox (12 mm de diâmetro). Para diferenciar a amostra do filme preparado da fita dupla face utilizada para sua fixação, a superfície do filme foi identificada com um marcador. O resultado final da amostra submetida ao ensaio está mostrado na Figura 34.



Figura 34: Amostra do filme de eucalipto

5.1.2.2

Filme de celulose microfibrilada depositada com ultrassom

Os filmes de celulose microfibrilada de eucalipto foram produzidos a partir de polpa de celulose fornecidas pela empresa Suzano. A concentração da nanocelulose é de 1,5 % de sólidos por litro de polpa. Similarmente ao que foi observado na preparação dos filmes de quantidades, a quantidade de material utilizado é absolutamente crítica para se conseguir obter a formação de um filme uniforme.

O procedimento de elaboração do filme inicia com a pesagem de 400 g de água deionizada, depositada em um Becker de 600 mL, seguido da pesagem de 8,94 g de polpa de celulose microfibrilada, mantida em container independente. A mistura é então agitada por meio de uma placa magnética LGI Scientific, modelo LGI-MSH-5. Na sequência, por meio de um processo controlado, a polpa é adicionada lentamente (Figura 35a), enquanto a mistura é mantida em agitação por 10 minutos, a uma velocidade de rotação de 1500 rpm (equivalente ao terceiro nível do indicador do agitador).

Concluída esta etapa, a mistura é colocada em um dispersor ultrassônico (Figura 35b), por três minutos de sonicação, em um ciclo de ligado e desligado a cada 20 s desligado, assim evitando-se superaquecimento do material, com amplitude de saída de 50 %.

Ao término do procedimento, a mistura foi vertida em quantidade suficiente para o preenchimento do porta amostra (Figura 35c), em temperatura controlada e mantida a $24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, até a completa secagem da amostra.



Figura 35: Procedimento de preparo dos filmes de celulose microfibrilada

Figura 35a: Agitação da mistura de água mais polpa com auxílio de placa magnética e agitador (em detalhe); Figura 35b: dispersor ultrassônico Sonics & Materials, modelo VCX 750 utilizado no preparo de um dos filmes; Figura 35c: filme após o procedimento de secagem à temperatura ambiente.

Resultado desse processo de fabricação do filme de MFC, que requer cuidados especiais e rigor no procedimento experimental, o filme resultante apresentou uma porcentagem de massa seca de 0,064 % peso/peso. Este resultado é da massa de fibra seca dividida pela quantidade de água utilizada para dispersão.

Na sequência, duas amostras independentes desse filme foram preparadas e coladas em discos de aço (12 mm de diâmetro), por meio de uma fita adesiva dupla face. Para diferenciar a amostra do filme da fita adesiva, a sua superfície foi identificada com um marcador. O resultado final da amostra é mostrado na Figura 36.



Figura 36: Filme de celulose microfibrilada por ultrassom

5.1.2.3

Filme de celulose microfibrilada sem ultrassom

Os filmes de celulose microfibrilada de eucalipto obtido sem se fazer uso da técnica por ultrassom foram produzidos a partir de polpa de celulose fornecidas pela empresa Suzano. A concentração da nanocelulose é de 1,5 % de sólidos por litro de polpa. Similarmente observou-se ser altamente crítico controlar a quantidade de material e o procedimento de preparo para se assegurar a formação de um filme uniforme.

O procedimento de elaboração do filme inicia-se com a pesagem de 400 g de água deionizada em um Becker de 600 ml e com a pesagem (em container separado) de 8,94 g de polpa celulose microfibrilada. A água no Becker é então agitada com auxílio de placa magnética LGI Scientific modelo LGI-MSH-5, enquanto a polpa é adicionada aos poucos (Figura 35a). A mistura é mantida em agitação por 10 minutos, a uma velocidade de rotação de 1500 rpm. (equivalente ao terceiro nível do indicador do agitador).

Ao final, a mistura foi vertida em quantidade suficiente para o preenchimento do porta-amostra mostrado em Figura 35c, e este permaneceu à temperatura controlada de $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a secagem completa da amostra.

Resultado desse processo de fabricação do filme, que requer cuidados especiais e rigor no procedimento experimental, o filme resultante apresentou uma porcentagem de massa seca de 0,064 % (peso/peso). Este resultado é da massa de fibra seca dividida pela quantidade de água utilizada para dispersão.

Na sequência do procedimento de preparação de amostras, cortou-se dois segmentos desse filme e duas amostras foram preparadas, igualmente coladas por meio de fita adesiva dupla face em seus respectivos discos de aço de 12 mm de diâmetro. Para diferenciar a amostra do filme da fita adesiva, a superfície do filme foi identificada pelo uso de um marcador. O resultado final da amostra é mostrado na Figura 37.



Figura 37: Filme de celulose microfibrilada sem ultrassom

5.1.3

Materiais lignocelulósico

Os materiais *lignocelulósico* estudados foram (i) bambu da seção externa (BE); (ii) bambu da seção meia (BM).

As amostras de bambu estudadas nesta pesquisa, foram extraídas de uma planta de bambu *dendrocalamus giganteus*, cultivada no bambuzal da PUC-Rio; localizado a uma altitude de 10 metros do nível do mar, com umidade média de 80 %, conforme ilustrado na Figura 38a. A Figura 38b, ilustra o colmo utilizado, que possui uma idade de 4 a 6 anos, cortado no dia 19 de maio de 2018. O processo de cultivo do bambuzal seguiu as recomendações da norma técnica colombiana NTC 5300 (ICONTEC, 2008a), enquanto o processo de corte, secagem e preservação seguiu as recomendações da norma colombiana de NTC 5301 (ICONTEC, 2008b).



Figura 38: Imagem do bambuzal no campus da PUC-Rio

Figura 38a: Localização do bambuzal; Figura 38b: Colmo de bambu no bambuzal.

Em esses casos, o bambu foi subdividido em segmentos menores e marcados, sucessivamente, no sentido de crescimento e os *internós* numerados para sua identificação. O sétimo *internó* foi selecionado (Figura 39a), para a preparação das amostras. Este *internó* foi medido (diâmetro: 14,2 *cm* e espessura: 1,4 *cm*), posteriormente cortado longitudinal radial em segmentos de 1,4 *cm* e comprimento de 20 *cm* (Figura 39b). Na sequência, foram cortados transversalmente em seções de 0,4 *cm* e identificados segundo a seção externa (BE) ou seção meia (BM) e interna dos novos segmentos. As seções meias e externa foram usinados numa peça metálica com diâmetro de 6,35 *mm* (0,25 polegadas). Resultando assim em elementos de seção transversal circular de diâmetro de 6,35 *mm*, como ilustra a Figura 39c.



Figura 39: Colmo de bambu

Figura 39a: Colmo de bambu selecionado; Figura 39b: segmentos de seção transversal quadrado de 1,4 *cm* e comprimento de 20 *cm*; Figura 39c: elementos de seção transversal circular de 6,35 *mm*.

Na sequência, estes elementos foram cortados usando-se uma máquina de corte de precisão *minitom* e um disco de corte de diamante, ilustrados na Figura 40.



Figura 40: Sistema de corte *minitom* e disco de diamante

Concluindo o procedimento de preparo de amostras, os cortes foram realizados a cada 0,2 cm, obtendo-se assim amostras de seção externa (BE) e da seção interna do meio do bambu (BM) de 6,35 mm de diâmetro (Figura 41a), e altura de 0,2 cm (Figura 41b).

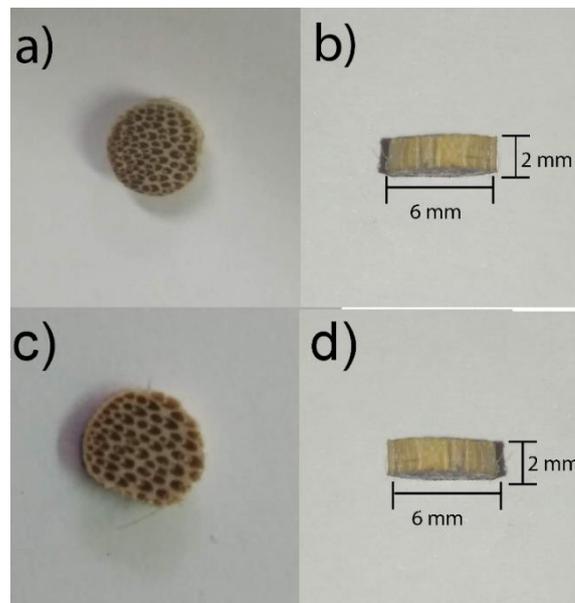


Figura 41: Amostra do bambu

Figura 41a: Seção transversal da amostra de bambu externo; Figura 41b: seção longitudinal da amostra de bambu; Figura 38c: Seção transversal da amostra de meio do bambu; Figura 38d: seção longitudinal da amostra de bambu

5.2 Métodos

Para medir o módulo de elasticidade das amostras foi utilizado um sistema de medição ilustrado na Figura 42. O sistema está composto por um microscópio de força atômica do fabricante Bruker, multimode, versão 8, equipado com um controlador nanoscope V, versão 7.3, operado por software de análise nanoscope 8.1; e um microscópio ótico de vídeo. Para realizar essas medições, o microscópio que opera pela técnica de AFM, foi instalado em uma Plataforma de isolamento de vibração de bancada BM-10, marca Minu k technology. Este sistema, integra o Laboratório Flow Chemistry & Nanochemistry do departamento de Química da PUC-Rio, cujas instalações possuem isolamento acústico entre seus ambientes interno e externo.



Figura 42: Sistema de medição utilizado para medir o módulo de elasticidade

As medições visando a determinação do módulo de elasticidade das amostras preparadas foram realizadas em condições controladas, na temperatura ambiente de 22 °C, umidade relativa na faixa de 40 a 60 %. Para todas as medições realizadas, o cantilever foi utilizado na opção de operação de ambiente ao ar livre. O modo de operação utilizado foi o mapeamento pelo modo *peak force tapping* quantitativo nano-mechanics (PF-QNM); a frequência de piezo foi estabelecida na opção de 0,5-2 Hz. As propriedades físicas da sonda e da ponta do cantilever foram determinadas usando-se o método de calibração absoluta descrito no capítulo 4. Todas as imagens AFM foram geradas para um tamanho de digitalização de 2 μm x 2 μm e 500 nm x 500 nm; taxa de varredura: 0,998 Hz e 256 pixels x 256 pixels, ou seja, 256 pixels/linha.

A Sonda usada é a RTESPA-525, ilustrada na Figura 43, composta por uma ponta, ilustrada Figura 43a, e um cantilever, ilustrado na Figura 43b. A ponta possui uma forma semi-piramidal, com raio nominal de 8 nm , e ângulo lateral de 17,5 °. A frequência de ressonância nominal do cantilever é de 525 kHz, e constante elástica nominal de mola de 200 N/m.

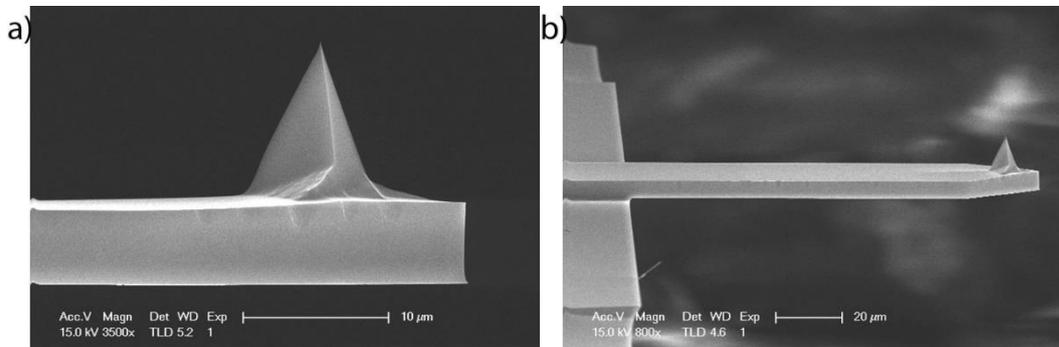


Figura 43: Sonda utilizada nas medições de módulo de elasticidade

Figura 43a: Ponta da sonda tipo RTESPA-525; Figura 43b: Cantilever da sonda tipo RTESPA-525. Fonte: Adaptado de (Bruker Nano, 2020)

As propriedades da sonda foram determinadas em conformidade à metodologia absoluta, descrita no capítulo 4. Completando a caracterização, o raio efetivo da ponta é de $11,68 \pm 2,75 \text{ nm}$; a constante da mola ou spring constant (K_s) do cantilever $178 \pm 21,2 \text{ N/m}$; e a sensibilidade à deflexão do sistema (ds) $63,11 \pm 4,75 \text{ nm/V}$.

O cálculo do módulo de elasticidade foi realizado com base no modelo JKR, utilizando-se os resultados de saída do software nanoscope. A informação não tratada destes resultados, em forma de imagens e curvas de forças, foi extraída do software Gwyddion 2.53, software livre, e os resultados armazenadas em arquivos de texto plano (TXT).

Os arquivos TXT; o Coeficiente de Poisson de cada material estudado; o raio efetivo e a constante de mola, foram os dados de entrada para o algoritmo desenvolvido em MATLAB 2018b. Este algoritmo seguiu rigorosamente os processos descritos no fluxograma da Figura 44 que inclui um módulo de identificação e eliminação de *outliers* pelo método de *Chauvenet*. O código deste código está descrito no Anexo A.

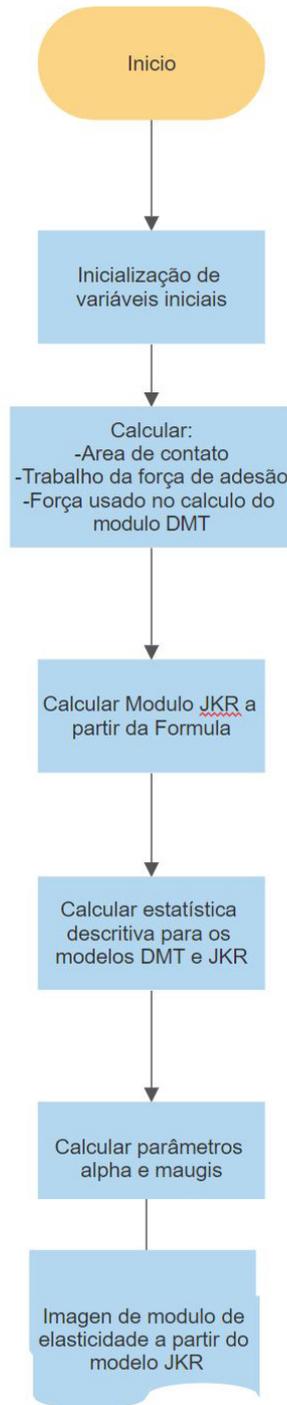


Figura 44: Fluxograma do algoritmo desenvolvido

6

Resultados: apresentação, análise e discussão

Este capítulo apresenta e discute os principais resultados do trabalho, mais especificamente: (i) avaliação metrológica do método de medição do módulo de elasticidade, fundamentado em materiais poliméricos sintéticos utilizados como “padrão” (cujo valor de referência é previamente conhecido com base em informação fornecida pelo fabricante); (ii) medição do módulo de elasticidade em amostras de celulose comercial e (iii) medição do módulo de elasticidade de amostras de material *lignocelulósico* (bambu).

6.1

Avaliação metrológica pela expressão da incerteza de medição

Antes de se dedicar ao cálculo dos componentes da incerteza associada às medições, cabe, aqui, uma reflexão de alta relevância para o correto entendimento do processo de medição. Embora o microscópio de força atômica permita que um número elevado de medições seja realizado nessa diminuta área demarcada de 500 nm x 500 nm, cujo valor depende da resolução de varredura pré-selecionada no microscópio de força atômica (no presente estudo optou-se por operar com resolução de 256 x 256 pixels, na área demarcada), o que resulta em 65536 pontos independentes de medição. Ou seja, ao interagir com a amostra do material sendo investigado, o cantilever vibra na sua frequência natural de ressonância enquanto faz uma varredura sobre a área demarcada, realizando essas 65536 leituras independentes de forças de atração e repulsão (medida pelo efeito massa-mola percebido pelo cantilever, cuja constante de mola é conhecida). Para cada valor de força percebida pelo cantilever, o software “*buit-in*” no equipamento calcula um “valor local” do módulo de Elasticidade do material, associado àquele ponto específico de medição. Ou seja, o cantilever permite “mapear” uma distribuição do valor do módulo de elasticidade do material associado a cada um desses pontos de medição. Poder-se-ia dizer que o valor médio dessas 65536 medições independentes seria um bom indicador do módulo de elasticidade desse fragmento de 500 nm x 500 nm de material, cujo valor instantâneo varia ponto-a-ponto. Importante ainda ter em mente que esse é o valor de uma única rodada de medição realizada em cada ponto de medição, o que não deve ser confundido como 65536 medições do mesmo ponto.

Para se assegurar repetitividade das medições, esses experimentos (varreduras realizadas pelo cantilever na área demarcada de 500 nm x 500 nm, operando com resolução de 256 x 256 pixels) foram repetidos algumas vezes (6 vezes para os ensaios em amostras de polietileno e poliamida e 3 vezes para os demais materiais).

Assim, na escala nano, é importante destacar que cada medição realizada em cada um dos 65536 pontos independentes de medição foi replicada para permitir calcular a incerteza do Tipo A associada à medição e ao número de réplicas realizadas.

Os cálculos realizados para se determinar os diferentes componentes da incerteza associada à determinação do módulo de elasticidade das amostras estudadas pela técnica da microscopia de força atômica, quer via o modelo DMT, quer via o modelo JKR, seguiram as recomendações do ISO GUM (2008) e da OIML (2008), cujos resultados são reportados na Tabela 2.

A equação (20) descreve o procedimento de cálculo do componente Tipo A (u_A) da incerteza, ou seja, o componente estocástico calculado a partir do desvio padrão S das “n” medições, entendidas como réplicas de cada medição.

$$u_A = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (20)$$

Já a equação (21) apresenta o procedimento de cálculo para se expressar o componente Tipo B da incerteza (u_B), ou seja, o componente determinístico que emerge da incerteza do padrão utilizado na calibração do equipamento. Conforme recomendado pelo ISO GUM (2008), na ausência da informação do citado certificado de calibração, este componente pode ser estimado, de forma conservadora, pelo quociente entre a resolução do equipamento (i.e.: o menor valor que o equipamento consegue ler) e o produto $2\sqrt{3}$, tal qual descrito pela equação (21).

$$u_B = \frac{(\text{Resolução})}{2\sqrt{3}} \quad (21)$$

Calculados esses componentes da incerteza, calcula-se o valor da incerteza combinada pela equação (22)

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (22)$$

e, na sequência, calcula-se o valor da incerteza expandida, para um determinado nível de confiança, pela equação (23):

$$U = k * U_C \quad (23)$$

Nesta expressão, k denota o fator de abrangência, para um nível de confiança $(1-\alpha)$ de 95,0% (ou, para um nível de significância de $\alpha = 5\%$). Este valor k é calculado levando-se em conta a probabilidade associada à distribuição t-Student e o número de graus de liberdade ($r = n - 1$) determinado em função do tamanho da amostra, i.e.: número de pontos experimentalmente obtidos (n).

De forma conveniente, este valor k pode ser calculado diretamente por uma das funções disponíveis no Excel [“Sintaxe T.INV.2T (probabilidade; deg_freedom)"] (documentado na Tabela 18, do Anexo I, que apresenta a Distribuição t-Student para um número finito de graus de liberdade ($r= 30$). Importante destacar que quando o número de pontos experimentais (réplicas) tende a infinito, produz um aumento do número de graus de liberdade e a distribuição t-Student aproxima-se de uma distribuição normal. Conseqüentemente, o valor de k tende ao valor 2,0. Entretanto, quando o número de réplicas é pequeno, o valor de k decresce, atingindo o valor $k = 2,57$ (para 6 réplicas, i.e.: 5 graus de liberdade) e o valor $k = 4,30$ (para 3 réplicas, i.e.: 2 graus de liberdade), o que impacta drasticamente no cálculo da incerteza expandida associada à medição.

Para concluir a discussão acima, relacionada aos procedimentos de cálculo da incerteza expandida associada à determinação (pela microscopia de força atômica) do módulo de elasticidade dos materiais de engenharia estudados, considera-se relevante enfatizar os seguintes fundamentos:

- o valor medido por cada interação cantilever-amostra permite determinar um “valor local” do módulo de elasticidade, i.e.: medido em um único pixel dos 65536 pixels da área demarcada (500 nm x 500 nm) na amostra do material submetida à análise pela microscopia de força atômica, valor esse, certamente sem interesse para a comercialização ou uso em engenharia do material, já que limitado a apenas um dos muitos pixels contidos nessa pequena região da amostra;
- ao se concluir uma “varredura” completa do cantilever sobre a área demarcada na amostra (i.e.: sobre os 65536 pontos de medição), o equipamento de AFM terá gerado 65536 medições independentes, ou seja, gerado 65536 valores independentes do módulo de elasticidade (E), um para cada pixel desta área demarcada (500 nm x 500 nm). Importante ter em mente que, ao término dessa primeira “varredura” da amostra pelo cantilever, o valor da incerteza Tipo A [calculada pela equação (20)] é zero, já que cada um dos 65536 pontos foi medido uma única vez. Assim, para assegurar confiabilidade à medição e, conseqüentemente, conseguir associar um valor de incerteza a cada uma dessas medições independentes, faz-se necessário realizar réplicas da varredura do cantilever sobre a mesma área demarcada na amostra. No presente estudo, para os dois materiais considerados como padrão (poliestireno e poliamida, materiais cujo valor do módulo de elasticidade foi previamente informado por seus respectivos fabricantes), seis réplicas (seis varreduras) foram realizadas na mesma área demarcada da amostra desses materiais. Ao se repetir a varredura seis vezes (i.e.: repetir a medição em cada ponto seis vezes), torna-se possível calcular o desvio padrão e, por conseguinte, o componente Tipo A da incerteza associada [fazendo-se $n = 6$ na Equação (20)]. Tal procedimento, que é inerente à técnica de AFM, permite calcular o valor do módulo de elasticidade em cada um dos 65536 pontos, e expressar o valor da incerteza expandida associada a cada ponto [Equação (23)]. Ou seja, para cada ponto

da diminuta área demarcada, consegue-se associar o respectivo valor da incerteza expandida ao valor do módulo de elasticidade ($E \pm U$).

- Ao realizar a média das 393216 medições (6 réplicas de 65536 medições) do módulo de elasticidade, obtém-se o valor médio do módulo de elasticidade na área demarcada (500 nm x 500 nm) como um todo, que inclui 65536 pixels do material da amostra. Ao se dispor desse valor médio de um número grande de medições, resultantes, porém, de apenas 6 réplicas, surge uma questão a ser respondida: como calcular o valor da incerteza expandida associada à essa média do valor de E que resulta de 393216 medições? Em outras palavras, o valor de “n” na Equação (21) deve ser 6 ou 393216 (=6 x 65536)? A primeira hipótese, embora reflita um valor realista da incerteza associada ao processo de medição “local” de E num determinado pixel, produz um valor de incerteza que tende a ser grande para um número pequeno de réplicas. Já a segunda hipótese ($n = 393216$) resultará em um valor desprezível do componente Tipo A da incerteza, porém referente à área demarcada como um todo. Conforme descrito pela Equação (22), a incerteza combinada é calculada a partir das incertezas Tipo A e Tipo B e, por conseguinte, quando a incerteza do Tipo A tende a zero (i.e.: quando calculada por meio de um número grande de medições) a incerteza do Tipo B (extraído do certificado de calibração do equipamento AFM) passa a ser o componente dominante. No presente estudo, entretanto, pela ausência do certificado de calibração do equipamento de AFM, a incerteza Tipo B associada à resolução do instrumento AFM, resolução essa definida pelo algoritmo do software *buit-in* no sistema AFM, que gera resultados com resolução de 10^{-6} GPa.

A análise acima apresentada fundamenta as seguintes conclusões:

- O valor estimado da incerteza Tipo B suscita dúvidas, já que não se teve acesso a um certificado de calibração do equipamento AFM. E mais, ao se estimar esse valor pela resolução do software *buit-in*, não se conseguiu evidências convincentes de que a “alta resolução” (i.e. 10^{-6} GPa) fornecida pelo software *buit-in*, de fato reflete a física do fenômeno sendo medido. Para os casos, entretanto, em que a o valor do componente Tipo A da incerteza é dominante, esses questionamentos associados ao componente Tipo B da incerteza deixam de ser relevante. E este é exatamente o caso do presente estudo, que calculou a incerteza associada ao “valor local” do módulo de elasticidade determinado pela técnica de AFM, em cada pixel da diminuta área estudada do material, conforme documentado no Anexo J.
- Embora a média das muitas medições —393216 medições em 6 réplicas, para os materiais padrão e 196608 (= 3 x 65536) medições, em 3 réplicas, para os demais materiais— inquestionavelmente forneça um valor médio confiável do módulo de elasticidade pelo grande número de medições, o cálculo da incerteza expandida suscita dúvidas, já que o componente dominante da incerteza, neste caso, passa a ser o componente Tipo B, cujo valor atribuído é questionável neste trabalho por falta de um certificado de calibração do equipamento AFM.

Diante dessas controvérsias, porém visando assegurar o conservadorismo (também denominado de honestidade intelectual no ISO GUM: 2008) que deve ser praticado ao se expressar a incerteza associada à medição, optou-se, neste trabalho, por relatar o valor do módulo de elasticidade pela média dos 393216 pontos de medição (para o caso dos materiais padrão) e 196608 (para os demais materiais), enquanto a incerteza expandida foi descrita pelo maior valor da incerteza expandida associada à medição local do módulo de elasticidade E em cada pixel, levando-se em conta o número de réplicas realizadas, porém excluindo-se, da base de dados, resultados calculados da incerteza nitidamente considerados outliers. Sem nenhuma dúvida, neste trabalho, o valor expresso da incerteza associada a determinação do módulo de elasticidade foi extremamente conservador. A literatura clássica e especializada [1-4] apresenta distintos métodos paramétricos e não paramétricos para a detecção e eliminação de valores *outliers*² (e.g.: Grubbs, Chauvenet, Dixon, Intervalo Interquartilico). Neste trabalho, especificamente, os *outliers* identificados foram excluídos pelo critério que elimina os valores que excedem o valor médio de todas as medições, considerado conservador com base na análise de dispersão dos dados mostrada na Figura 45. A título de exemplo, esta figura ilustra os esparsos *outliers* associados ao cálculo da incerteza expandida associada à determinação do valor local do módulo de elasticidade em cada um dos 65536 pontos distintos de medição contidos na área demarcada (500 nm x 500 nm), resultantes de apenas seis réplicas das medições realizadas. O Anexo J apresenta um extrato da planilha de dados das seis réplicas das medições independentes realizadas nos 65536 pontos de medição, detalhando a análise estatística realizada para se determinar os componentes da incerteza associada à determinação do módulo de elasticidade.

² [1] Tietjen, G. L., & Moore, R. H. (1972). Some Grubbs-type statistics for the detection of several outliers. *Technometrics*, 14(3), 583-597.

[2] Butler, R. W. (1982). Nonparametric interval and point prediction using data trimmed by a Grubbs-type outlier rule. *The Annals of Statistics*, 10(1), 197-204.

[3] Stevens, J. P. (1984). Outliers and influential data points in regression analysis. *Psychological bulletin*, 95(2), 334.

[4] Blessing, R. H. (1997). Outlier treatment in data merging. *Journal of applied crystallography*, 30(4), 421-426.

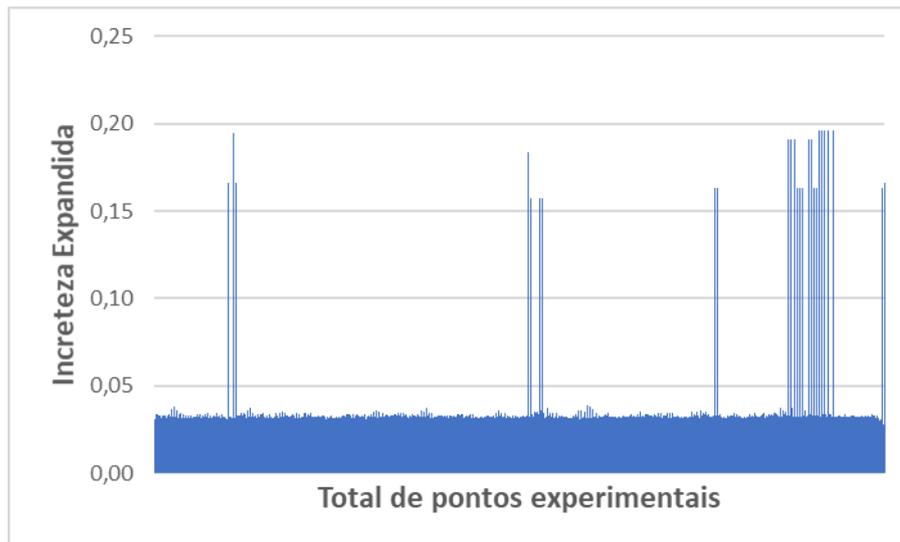


Figura 45: Dispersão da incerteza expandida (Poliestireno)

Na sequência, são apresentados os resultados do cálculo desses componentes da incerteza associados à determinação do Módulo de elasticidade, para cada material e para cada modelo de cálculo (DMT ou JKR) utilizados. Cabe aqui reiterar que a análise considera as réplicas reais das medições realizadas, ou seja: seis réplicas para as medições realizadas com os materiais considerados padrão (poliestireno e poliamida) e três réplicas para os demais materiais investigados (amostras de celulose microfibrilada e filmes de eucalipto e de bambu).

Importante aqui também lembrar, que embora o valor médio de cada conjunto de seis réplicas (para o caso dos materiais padrões) e de três réplicas (para os demais materiais investigados) das medições realizadas deva ser calculado pela média das médias individuais obtidas, o desvio padrão do conjunto de réplicas precisa ser calculado pela variância, ou seja, pela raiz quadrada da soma dos quadrados de cada desvio padrão), assim atribuindo representatividade estatística aos valores calculados.

Embora o número de réplicas dos experimentos realizados varie (seis para os materiais padrão e três para os demais materiais), o que impacta no cálculo do componente Tipo A da incerteza, no cálculo do componente Tipo B, a Resolução do equipamento AFM foi considerada a mesma para todos os casos, ou seja, definido pela Resolução da medição fornecida pelo software do equipamento, i.e. **Resolução = 0,000001 GPa**.

Conforme enfatizado nesta seção, é importante ter em mente que as 65536 (256 x 256 pixels) referem-se às medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade na região demarcada de 500 nm x 500 nm; ou seja, medições em pontos distintos dessa tênue área da amostra.

Avaliando sob uma diferente perspectiva, poder-se-ia, também, considerar essas 65536 medições para se determinar uma distribuição de probabilidade do valor do módulo de elasticidade na região demarcada como um todo. O resultado dessa

análise é mostrado em seções específicas do trabalho, que apresenta, para cada material estudado, o histograma das 65536 medições para ambos os modelos (DMT e JKR) utilizados para processar os dados.

6.2

Caracterização de materiais sintéticos utilizados como padrão

Dois materiais sintéticos foram utilizados na validação do método de medição do módulo de elasticidade (Módulo de Young), o poliestireno e a poliamida, a seguir caracterizados. Em ambos os casos, cuidados especiais foram tomados para assegurar isenção de interferências externas no processo de medição, o que foi conseguido pelo uso de amostras com área uniforme, sem imperfeições.

6.2.1

Caracterização de poliestireno

A Figura 42 ilustra a amostra de poliestireno, mostrando, a área exposta ao processo de medição, cuja imagem foi obtida pelo microscópio óptico utilizado, que permite identificar a sombra do cantilever (mancha escura) utilizado para realizar a exploração inicial na superfície do material. Nesta imagem, percebe-se, também, a área a ser medida (evidenciada na cor branca). Não obstante os cuidados na preparação da amostra, nesta escala de ampliação, é possível perceber imperfeições inevitáveis que são inerentes da amostra do poliestireno, permitindo, entretanto, concentrar as medições nas regiões isentas dessas imperfeições.

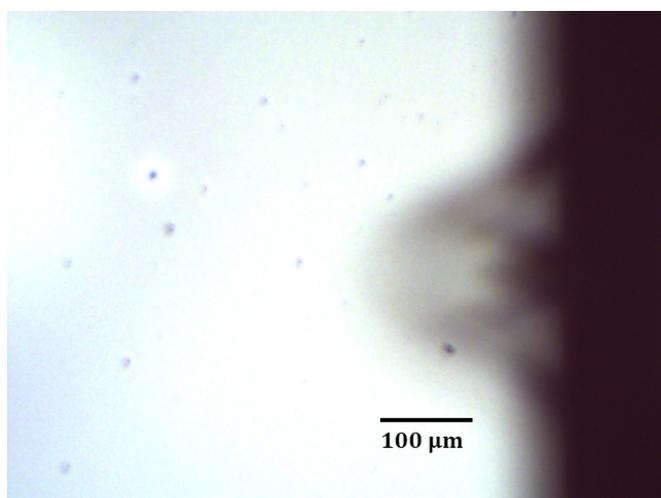


Figura 46: Imagem de poliestireno, capturada pelo microscópio óptico

A Figura 47 ilustra as imagens da microscopia de força atômica, que representam os resultados da caracterização da amostra de poliestireno. Na sequência:

- a imagem da Figura 47a ilustra a topografia de material poliestireno, numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 4b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2 \mu m \times 2 \mu m$), numa área demarcada por $500 nm \times 500 nm$;

- a imagem da Figura 43c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 47b, processando-se o *output* do microscópio de força atômica com base no modelo DMT, já integrado pelo próprio fabricante no software Nanoscope analysis utilizado pelo microscópio de força atômica;
- já a imagem da Figura 47d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 47b, porém com base em um algoritmo de cálculo proposto por este trabalho e construído em Matlab, assim resultando no modelo JKR de cálculo do módulo de elasticidade do material analisado .

Nesta figura, cada imagem representativa da caracterização da topografia (imagens 43a e 43b) e do módulo de elasticidade (imagens 43c, via modelo DMT e 43d, via modelo JKR), incluem, sua respectiva escala, em tons de cor, para indicar valor calculado do módulo de elasticidade em GPa. As medições do módulo de elasticidade realizadas pelo AFM multimode 8 no modo *peak force tapping* fornecem resultados com 6 casas decimais para esta faixa de medição, de forma que a resolução do equipamento por AFM para todas as medições foi considerado ser 0,000001 GPa.

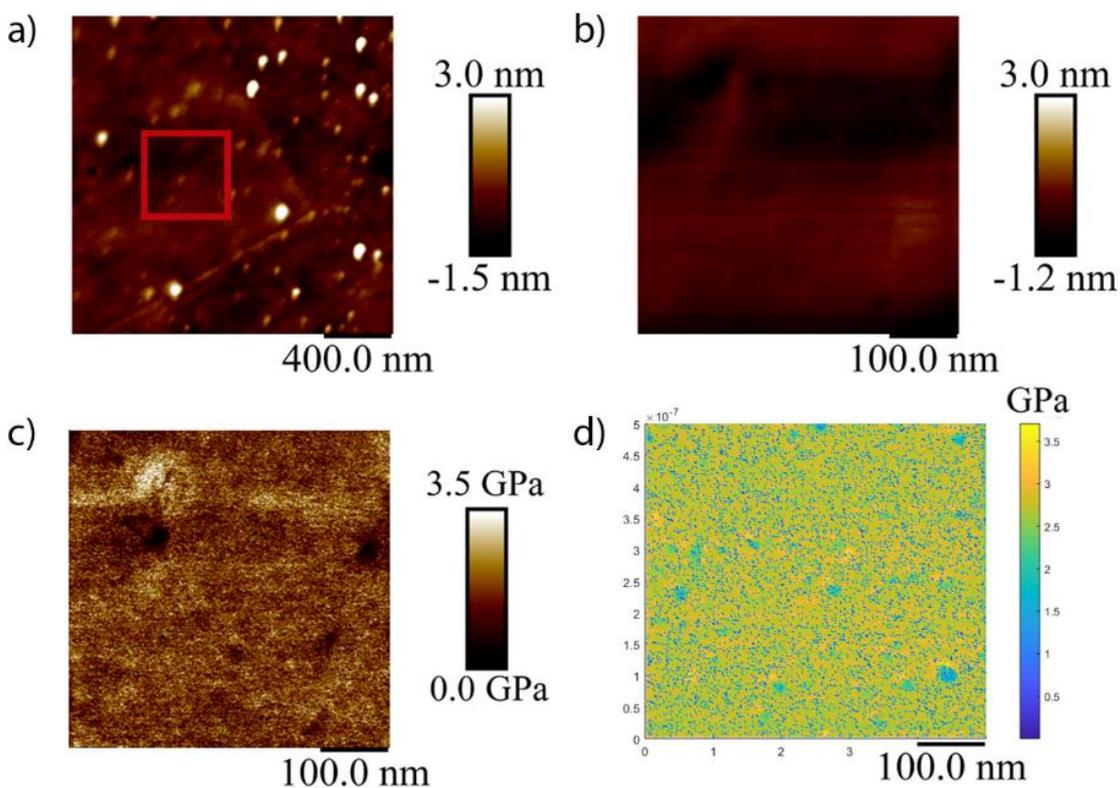


Figura 47: Caracterização topográfica e mecânica da amostra de poliestireno

Figura 47a: topografia (área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$); Figura 47b: topografia numa área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. Figura 43c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT;

Figura 47d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Conforme discutido na seção anterior, que descreve os procedimentos de cálculo para se expressar as incertezas associadas à determinação do módulo de

elasticidade, os histogramas, a seguir apresentados, referem-se à totalidade das 65536 medições para se determinar uma distribuição de probabilidade do valor do módulo de elasticidade na região demarcada como um todo. O resultado dessa análise é mostrado a seguir, que apresenta, para cada material estudado, o histograma das 65536 medições para ambos os modelos (DMT e JKR) utilizados para processar os dados. Na realidade, esses dados representam uma distribuição de probabilidade do valor do módulo de elasticidade do material na região demarcada.

A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 47c, 74a, 75a, 76a, 77a e 78a (Seção B, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 47d, 74b, 75b, 76b, 77b e 78b (Seção B, do Anexo). A Tabela 1 resume os resultados da análise desta distribuição de probabilidades do valor calculado do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR, sem entretanto perder de vista que esta análise refere-se à escolha do valor mais representativa do módulo de elasticidade na área demarcada para análise de 500 nm x 500 nm.

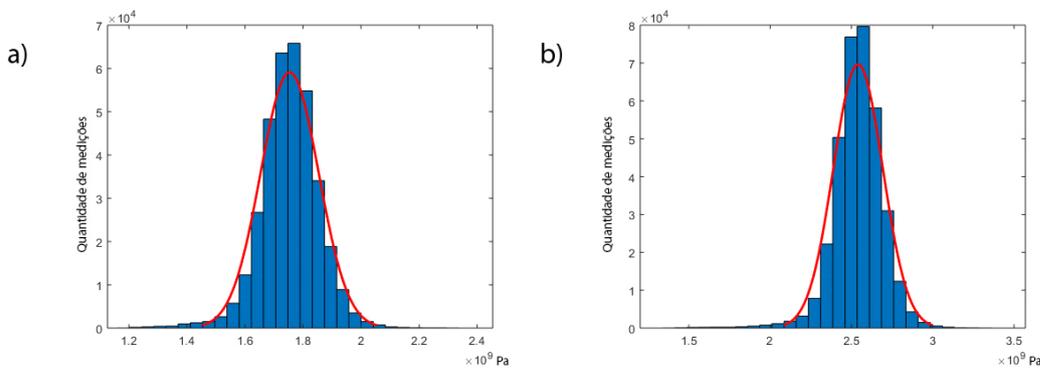


Figura 48: Histograma de módulo de elasticidade do poliestireno

Figura 48a: Calculado via modelo DMT; Figura 48b: Calculado via modelo JKR

Fundamentado no Teorema do Limite Central, que assegura que toda distribuição de probabilidade tende à distribuição normal quando o número de medições tende a infinito (no caso 6 réplicas de 65536 medições = 393216 medições), era se esperar que o histograma acima de fato apresente o comportamento de uma distribuição normal. Resultado esse que se repetirá, conforme será mostrado, para todos os materiais estudados.

Tabela 1: Poliestireno: Estatística descritiva
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	1,753977	2,540754
Desvio Padrão (GPa)	0,100016	0,152125
Curtose	5,456300	8,244900
Mediana (GPa)	1,755500	2,544800
Coefficiente de assimetria	-0,407900	-0,894700

Para comprovar a normalidade destas medições, os resultados foram comparados com os de uma distribuição normal teórica (cujos valores da média e de desvio padrão foram considerados iguais aos obtidos pela medição via AFM), conforme ilustrado na Figura 49. A Figura 49a compara as curvas teóricas e experimental com os resultados obtidos via modelo DMT, enquanto, a Figura 49b compara as curvas teórica e experimental com base no modelo JKR. A similaridade e semelhança esperadas dessas curvas, sugerem que as medições seguem uma distribuição normal.

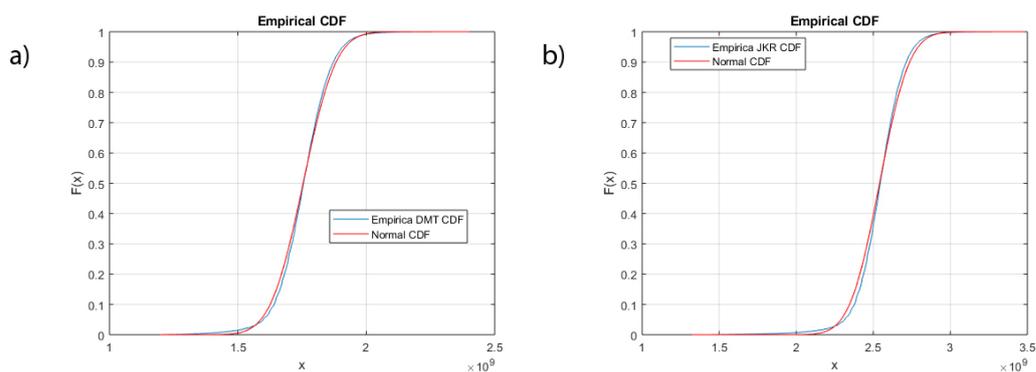


Figura 49: Comparação de curvas de normalidade para o poliestireno

Figura 49a: comparação entre as curvas teórica e experimental, com base no modelo DMT e Figura 49b: estabelece a comparação pelo modelo JKR.

6.2.1.1

Expressão das incertezas associadas às medições em poliestireno

Para o caso da amostra de poliestireno, o componente Tipo A da incerteza associada à determinação do módulo de elasticidade dado pela equação (20) considerou $N = 6$ (seis réplicas), permitindo calcular o valor médio e o desvio padrão de cada conjunto de seis repetições:

Tabela 2: Poliestireno: Incertezas associadas à medição
Determinação do Módulo de Elasticidade

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplica para área de 500 nm x 500 nm	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza Tipo A (GPa)	Incerteza Tipo B (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza expandida (GPa)
DMT	6	65536*	1,753977	0,038630	0,015771	0,000028	0,015771	0,041
JKR	6	65536*	2,540754	0,053389	0,021796	0,000028	0,021796	0,056

k (Fator de abrangência) = 2,57, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: $256 \times 256 = 65536$ *

Amplitude de medição para modelo DMT = 1,204634 GPa (2,401998 - 1,197364)

Amplitude de medição para modelo JKR = 2,159193 GPa (3,482497 - 1,323304)

6.2.2

Caracterização da poliamida

Para a análise da amostra de poliamida foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição descrita na seção anterior (para o poliestireno). A Figura 50 ilustra a área de medição na amostra, imagem essa obtida pelo microscópio óptico utilizado. Por não ser um material refletivo, a imagem gerada pelo microscópio óptico é escura. Não obstante a falta de nitidez, fazendo uso de uma lente é possível identificar, que a despeito dos cuidados tomados na preparação da amostra, ainda existem pequenas imperfeições, que são próprias do material. Beneficiando-se dessa imagem ampliada, foi possível, entretanto selecionar como foco da medição uma área mais uniforme.

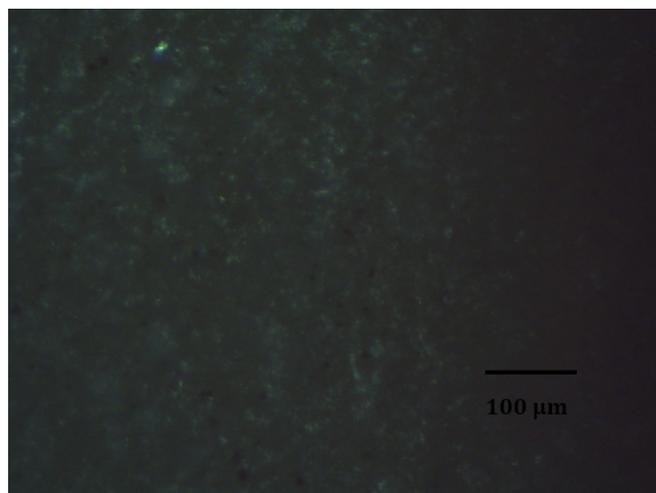


Figura 50: Imagem de poliamida, capturada pelo microscópio óptico

A Figura 51 ilustra os resultados da caracterização da amostra de poliamida. Na Figura 51a, observa-se que, numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$, a topografia da poliamida é relativamente regular. A partir desta, selecionou-se uma área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ regulares dentro das áreas de $2 \mu m \times 2 \mu m$.

Similarmente ao que foi apresentado na seção anterior, para a amostra da poliamida estudada:

- a imagem da Figura 51a ilustra a topografia de material (poliamida), numa área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 51b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), numa área demarcada por $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$;
- a imagem da Figura 51c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 51b, processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT integrado software *Nanoscope analysis*;
- já a imagem da Figura 51d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 51b, porém com base no modelo JKR.

Nesta figura, cada imagem representativa da caracterização da topografia (imagens 51a e 51b) e do módulo de elasticidade (imagens 51c e 51d), incluem, sua respectiva escala, em tons de cor, para indicar a cota topográfica (medida a partir da superfície da amostra) ou valor do módulo de elasticidade.

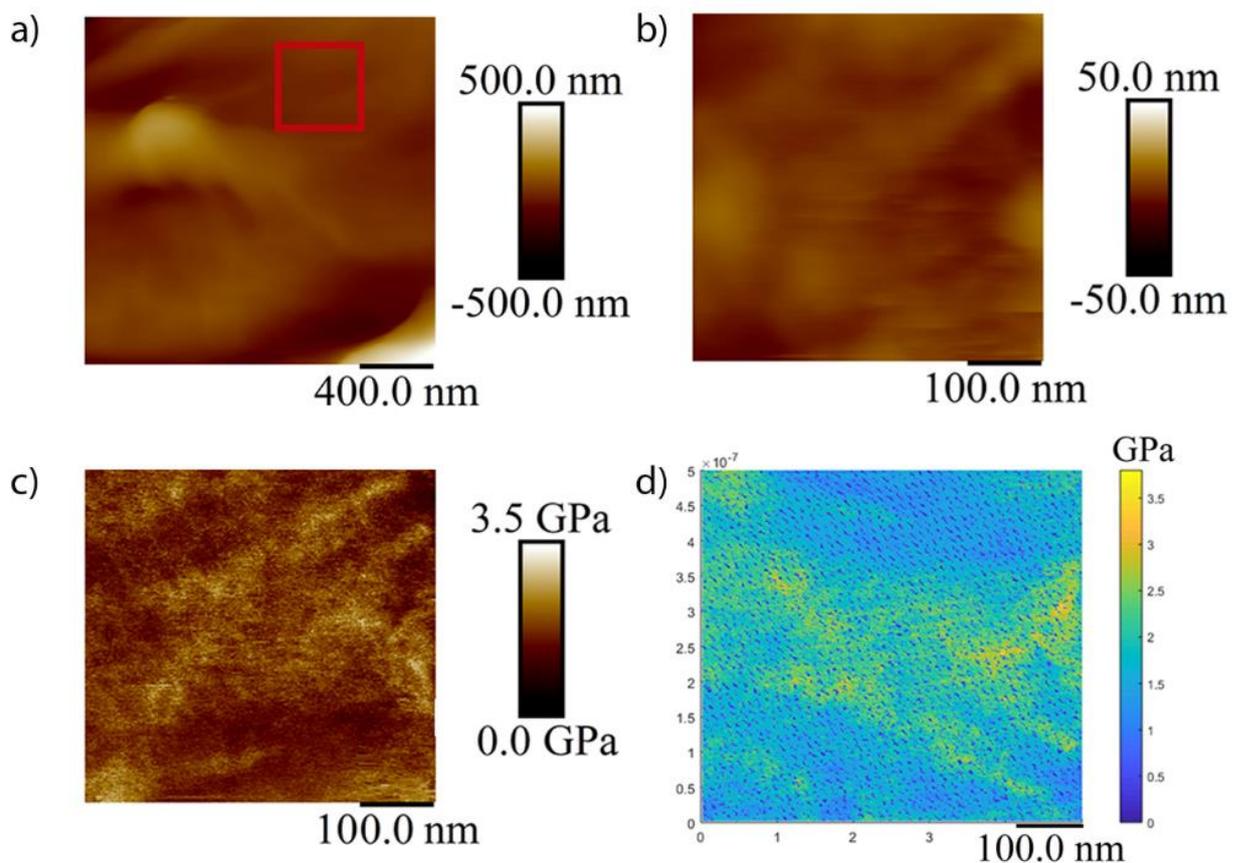


Figura 51: Caracterização topográfica e mecânica da amostra de poliamida

Figura 51a: topografia de PA numa área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$; Figura 51b: topografia de PA numa área de $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$; Figura 51c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 51d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 51c, 79a, 80a, 81a, 82a e 83a (Seção C, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 51d, 79b, 80b, 81b, 82b e 83b. (Seção C, do Anexo). A Figura 52a e 52b apresentam os histogramas do módulo de elasticidade calculado pelos modelos DMT e JKR, respectivamente. A Tabela 3 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

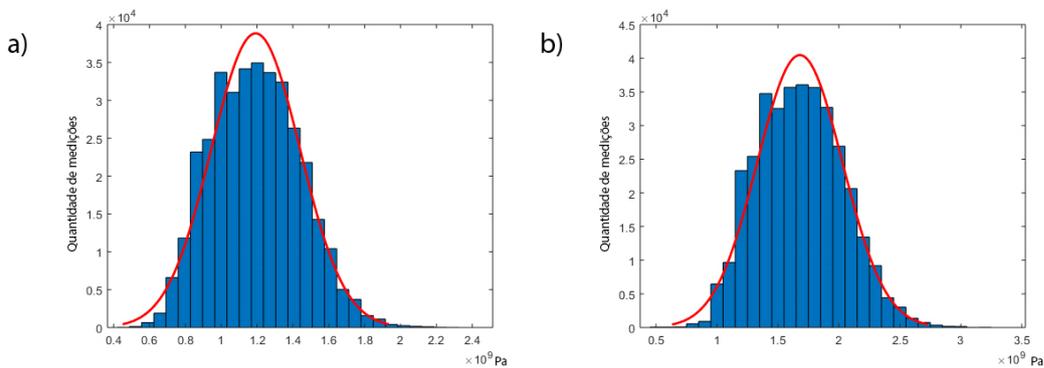


Figura 52: Histograma de módulo de elasticidade de poliamida

Figura 52a: Calculado via modelo DMT; Figura 52b: Calculado via modelo JKR.

Tabela 3: Poliamida: Estatística descritiva
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	1,192079	1,68005
Desvio Padrão (GPa)	0,247425	0,34933
Curtose	2,748500	2,768400
Mediana (GPa)	1,184100	1,669100
Coefficiente de assimetria	0,241600	0,232300

Para comprovar a normalidade destas medições comparou-se com uma distribuição normal teórica (de média e desvio padrão iguais aos da medida), conforme ilustrado na Figura 53. A Figura 53a apresenta a comparação das curvas teóricas e experimental com os resultados obtidos via modelo DMT, enquanto, a Figura 53b apresenta a comparação das curvas teóricas e experimental com base no modelo JKR. A similaridade e semelhança esperadas dessas curvas, sugerem que as medições seguem uma distribuição normal.

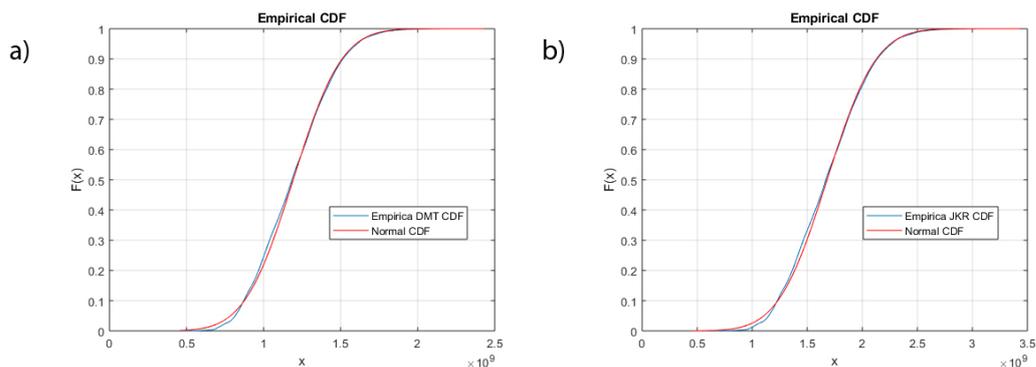


Figura 53: Comparação de curvas de normalidade de poliamida

Figura 53a: comparação entre as curvas teórica e experimental, pelo modelo DMT Figura 53b: comparação entre as curvas teórica, e experimental via modelo JKR.

O cálculo de incerteza associada à medição de módulo de elasticidade de Poliamida, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 4. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 4: Poliamida: Incertezas associadas à medição
Determinação do módulo de elasticidade

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplica para área de 500 nm x 500 nm	Módulo de elasticidade	Desvio Padrão	Incerteza Tipo A	Incerteza Tipo B	Incerteza combinada	Incerteza expandida
			(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
DMT	6	65536*	1,192079	0,023606	0,009637	0,000028	0,009637	0,025
JKR	6	65536*	1,680050	0,034903	0,014249	0,000028	0,014249	0,037

k (Fator de abrangência) = 2,57, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: 256 x 256 = 65536 *

Amplitude de medição para modelo DMT = 1,990187 GPa (2,454217 - 0,4640291)

Amplitude de medição para modelo JKR = 2,989854 GPa (3,482497 - 0,469762)

6.3

Caracterização de celulose comercial

Esta seção descreve o processo de caracterização de três tipos de filmes (i) eucalipto, (ii) celulose microfibrilada (iii) celulose microfibrilada com ultrassom

6.3.1

Caracterização de filme de eucalipto

Para a análise de filme de eucalipto foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição descrita na seção do poliestireno, depois selecionou-se uma área com concentração de fibras uniforme. A Figura 54 ilustra a área que foi medida, esta imagem foi obtida pelo microscópio óptico. Nesta imagem pode identificar que a área medida não possui uma distribuição uniforme de fibras; para esta medição, escolheu-se uma área superior de uma fibra.

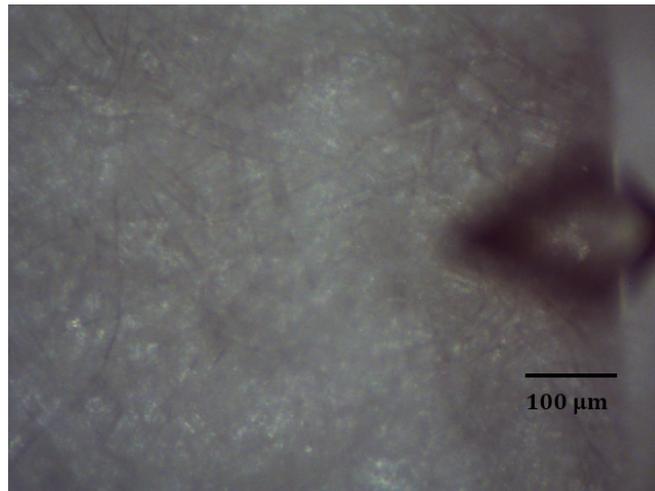


Figura 54: Imagem do filme de eucalipto, capturada pelo microscópio óptico

A Figura 55 ilustra os resultados da caracterização do filme de eucalipto. Na Figura 55a, observa-se, no campo de medição demarcado pela área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, que a topografia do filme de eucalipto é relativamente regular. A partir desta, selecionou-se uma área de $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$, regular, dentro da área demarcada de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.

Similarmente ao que foi apresentado nas seções anterior, para o filme de eucalipto estudado:

- a imagem da Figura 55 ilustra a topografia de material (filme de eucalipto), numa área de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 55b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), numa área demarcada por $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$;
- a imagem da Figura 55c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 55b, processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT integrado software *Nanoscope analysis*;
- já a imagem da Figura 55d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 55b, porém com base no modelo JKR.

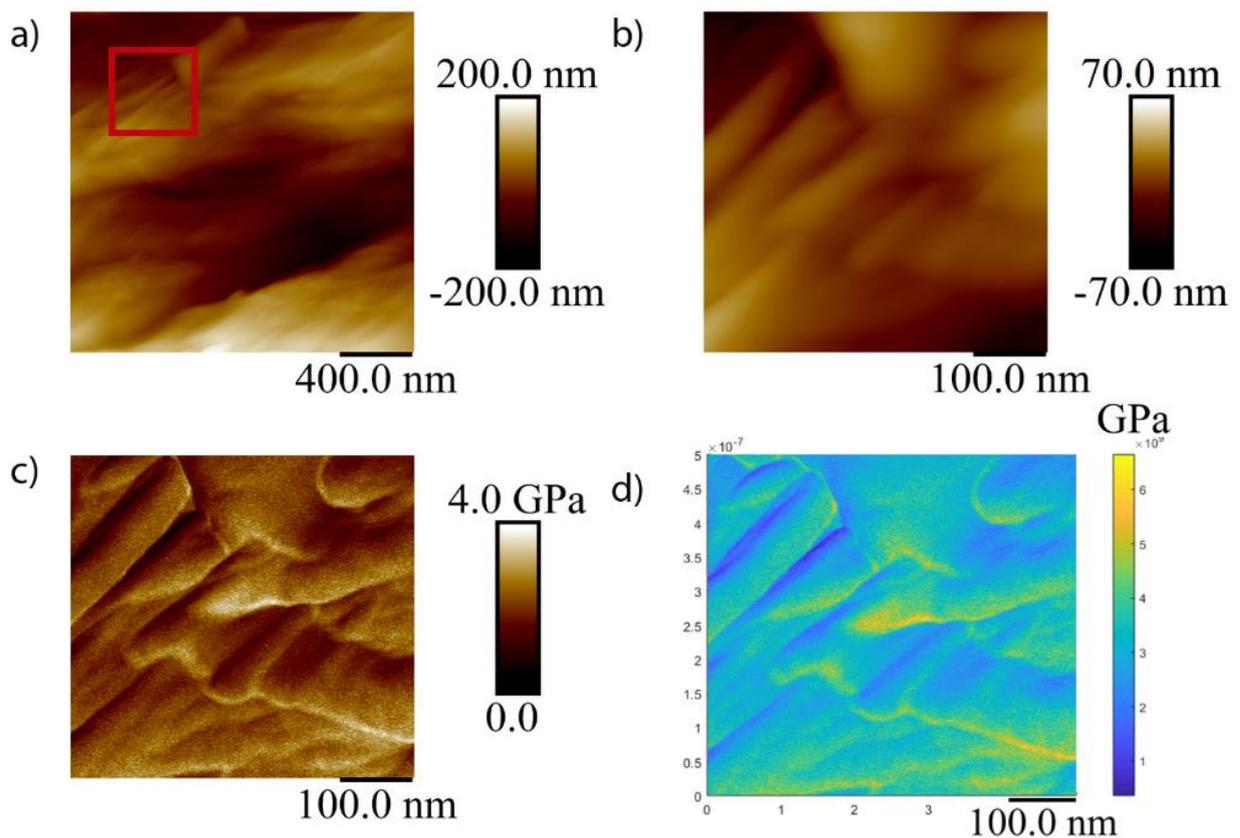


Figura 55: Caracterização topográfica e mecânica do filme de eucalipto

Figura 55a: topografia (área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$); Figura 55b: topografia numa área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. Figura 55c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 55d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 55c, 84a e 85a (Seção D, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 55d, 84b e 85b (Seção D, do Anexo). A Figura 56a e 56b apresentam os histogramas do módulo de elasticidade calculado pelos modelos DMT e JKR, respectivamente. A Tabela 5 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

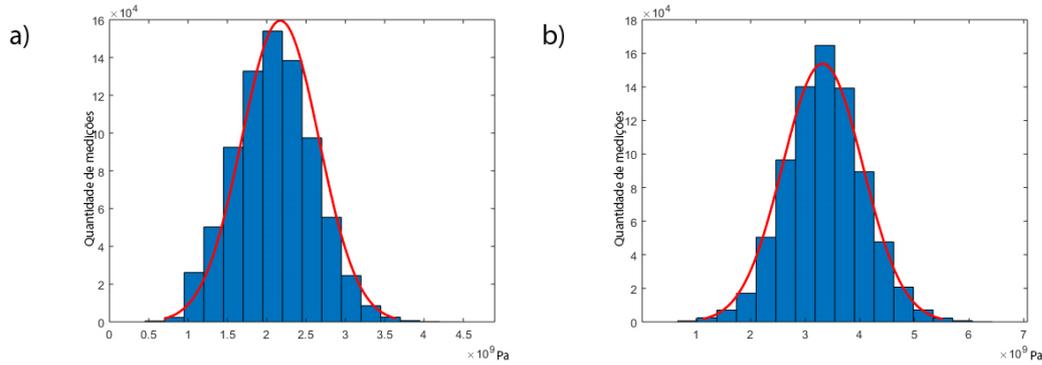


Figura 56: Histogramas das medições do filme de eucalipto

Figura 56a: Calculado via modelo DMT; Figura 56b: Calculado via modelo JKR

Tabela 5: Filme de eucalipto: Estatística descritiva
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	2,173153	3,317957
Desvio Padrão (GPa)	0,491529	0,734055
Curtose	3,069700	3,230900
Mediana (GPa)	2,153800	3,321100
Coefficiente de assimetria	0,014800	0,045600

O cálculo de incerteza associada à medição de módulo de elasticidade de filme de eucalipto, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 6. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 6: Filme de eucalipto: Incertezas associadas à medição
Determinação do módulo de elasticidade do eucalipto

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplica para area de 500 nm x 500 nm	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza Tipo A (GPa)	Incerteza Tipo B (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza expandida (GPa)
DMT	3	65536*	2,173153	0,36555	0,211051	0,000028	0,211051	0,91
JKR	3	65536*	3,317957	0,620797	0,358417	0,000028	0,358417	1,54

k (Fator de abrangência) = 4,30, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: $256 \times 256 = 65536$ *

Amplitude de medição para modelo DMT = 4,546872 GPa (4,786181 - 0,239309)

Amplitude de medição para modelo JKR = 7,380268 GPa (7,749282 - 0,369013)

6.3.2

Caracterização do filme de celulose microfibrilada

Para a análise de filme de celulose microfibrilada foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição que discutiu o caso do poliestireno. Na sequência, selecionou uma área com concentração de fibras uniforme. A Figura 57 detalha, na escala nano, a imagem obtida pelo microscópio óptico. Nesta imagem pode-se identificar que a área medida não possui uma distribuição uniforme de microfibras e, por essa razão, essa medição foi realizada em uma área maior da amostra (maior que o tamanho de uma microfibras).

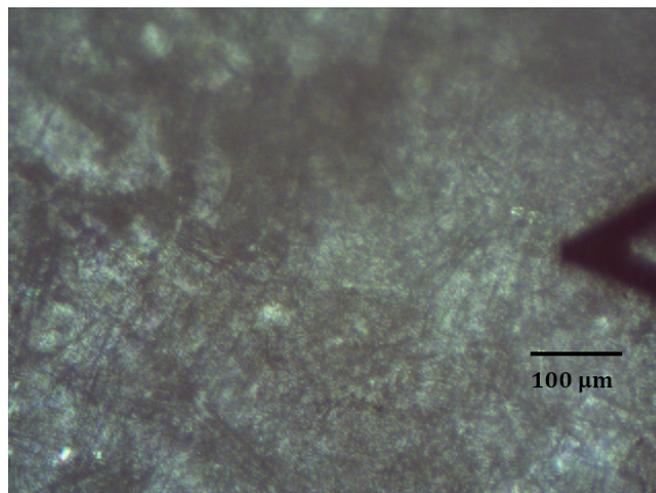


Figura 57: Filme de celulose microfibrilada, via microscópio óptico

A Figura 58 ilustra os resultados da caracterização do filme de celulose microfibrilada. Na Figura 58a, observa-se que, numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$, a topografia do filme de celulose microfibrilada é relativamente regular. A partir desta, selecionou-se uma área de $500 nm \times 500 nm$, regular, dentro da área demarcada de $2 \mu m \times 2 \mu m$.

Similarmente ao que foi apresentado nas seções anterior, para o filme de celulose microfibrilada estudado:

- a imagem da Figura 58 ilustra a topografia de material (filme de MFC), numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 58b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2 \mu m \times 2 \mu m$), numa área demarcada por $500 nm \times 500 nm$;
- a imagem da Figura 58c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 58b, processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT;
- já a imagem da Figura 58d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 58b, porém com base no modelo JKR.

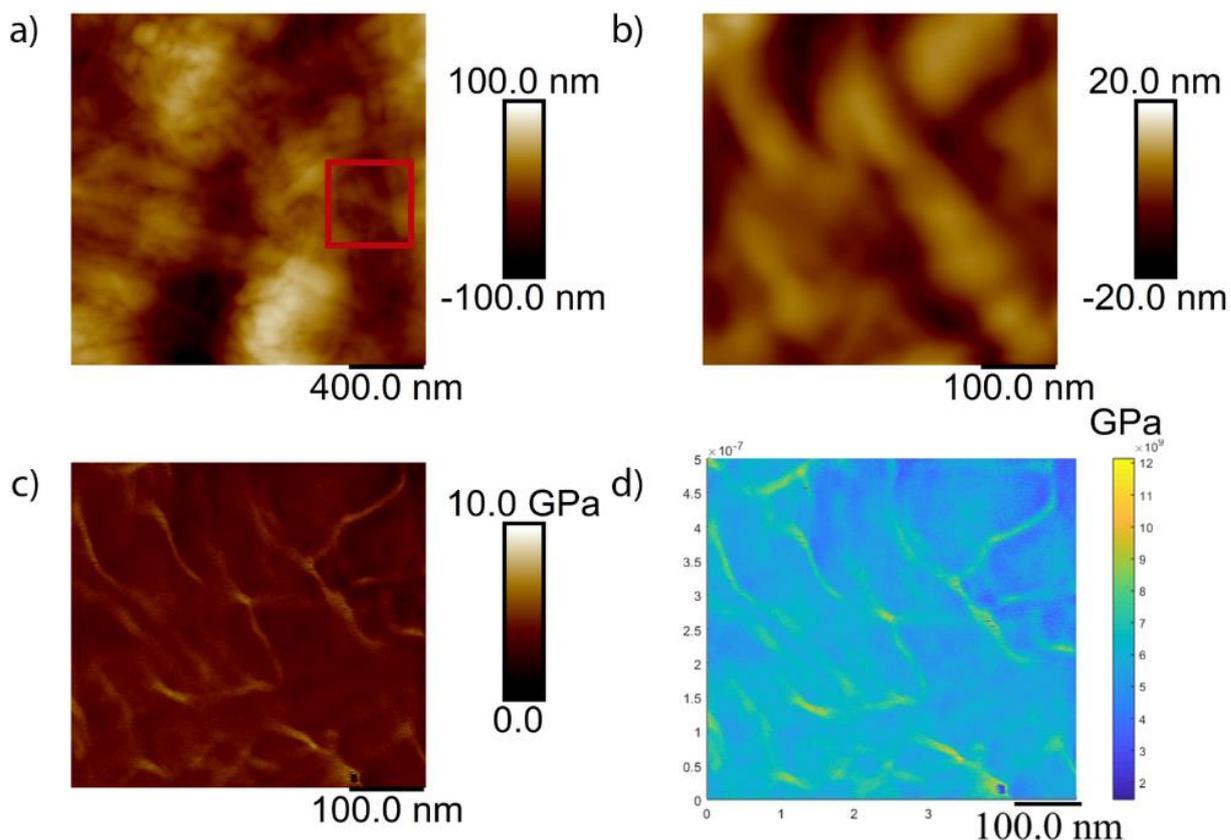


Figura 58: Caracterização topográfica do filme de celulose microfibrilada

Figura 54a: topografia (área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$); Figura 54b: topografia numa área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$. Figura 54c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 54d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 58c, 86a e 87a (Seção E, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 58d, 86b e 87b (Seção E, do Anexo). A Figura 59a e 59b apresentam os histogramas do módulo de elasticidade calculado pelos modelos DMT e JKR, respectivamente. A Tabela 7 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

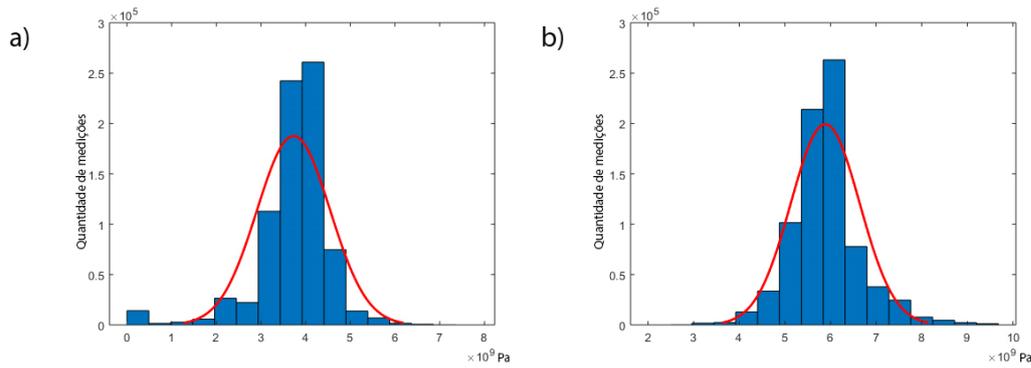


Figura 59: Histogramas das medições de filme de celulose microfibrilada
 Figura 59a: Calculado via modelo DMT; Figura 59b: Calculado via modelo JKR

Tabela 7: Filme de celulose microfibrilada: Estatística descritiva
 Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	3,729004	5,884102
Desvio Padrão (GPa)	0,819531	0,755016
Curtose	9,870700	5,247200
Mediana (GPa)	3,800200	5,859900
Coefficiente de assimetria	-1,801300	0,703100

O cálculo de incerteza associada à medição de módulo de elasticidade do filme de celulose microfibrilada, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 8. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 8: Filme de celulose microfibrilada: Incertezas associadas a medição
 Determinação do módulo de elasticidade

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplica para área de 500 nm x 500 nm	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza Tipo A (GPa)	Incerteza Tipo B (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza expandida (GPa)
DMT	3	65.536*	3,729004	0,548513	0,3166841	0,000028	0,316684096	1,36
JKR	3	65.536*	5,884102	0,864037	0,4988522	0,000028	0,498852231	2,15

k (Fator de abrangência) = 4.30, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: 256 x 256 = 65.536 *

Amplitude de medição para modelo DMT = 7,464693 GPa (8,414745 - 0,950051)

Amplitude de medição para modelo JKR = 11,350214 GPa (12,741940 - 0,139172)

6.3.3

Caracterização de filme de celulose microfibrilada com ultrassom

Para o filme de celulose microfibrilada tratada por ultrassom (MFCCU) foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição descrita na seção do poliestireno, depois selecionou-se uma área com concentração de fibras uniforme. A Figura 60 ilustra a imagem de um filme de celulose microfibrilada tratada por ultrassom, capturada pelo microscópio óptico, indicando a região em a medição foi realizada. Esta imagem foi obtida pelo microscópio óptico. Nesta imagem pode-se identificar que a área medida não possui uma distribuição uniforme de microfibras; para esta medição, escolheu-se uma área de medição acima de uma microfibras.

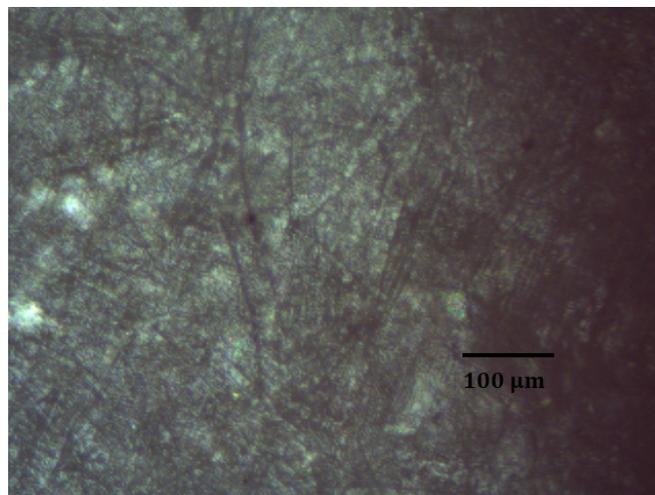


Figura 60: Filme de celulose microfibrilada tratada por ultrassom

A Figura 61 ilustra os resultados da caracterização do filme de microfibrilada tratada por ultrassom. Na Figura 61a, observa-se que, numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$, a topografia do filme de microfibrilada tratada por ultrassom é relativamente regular. A partir desta, selecionou-se uma área de $500 nm \times 500 nm$ regulares dentro das áreas de $2 \mu m \times 2 \mu m$.

Similarmente ao que foi apresentado nas seções anterior, para o filme de MFCCU estudado:

- a imagem da Figura 61a ilustra a topografia de material (filme de celulose microfibrilada, tratada por ultrassom), numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 61b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2 \mu m \times 2 \mu m$), numa área demarcada por $500 nm \times 500 nm$;
- a imagem da Figura 61c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 61b,

processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT integrado software *Nanoscope analysis*;

- já a imagem da Figura 61d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 61b, porém com base no modelo JKR.

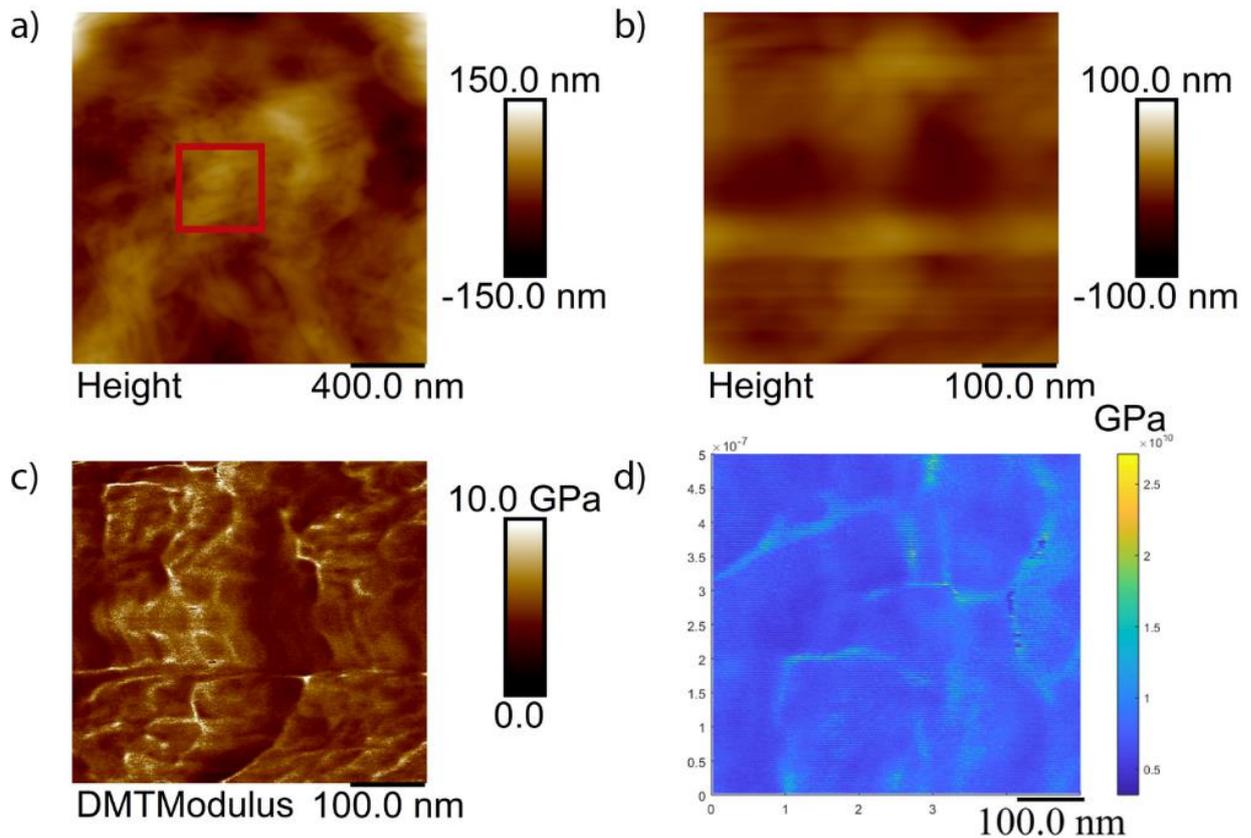


Figura 61: Caracterização topográfica do filme de celulose microfibrilada com ultrassom; Figura 61a: topografia (área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$); Figura 61b: topografia numa área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$; Figura 61c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 61d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 61c, 88a e 89a (Seção F, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 61d, 88b e 89b (Seção F, do Anexo). A Figura 62 apresenta os histogramas das medições do filme de celulose microfibrilada por ultrassom pelos modelos DMT (imagem da esquerda) e JKR (imagem da direita). A Tabela 9 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

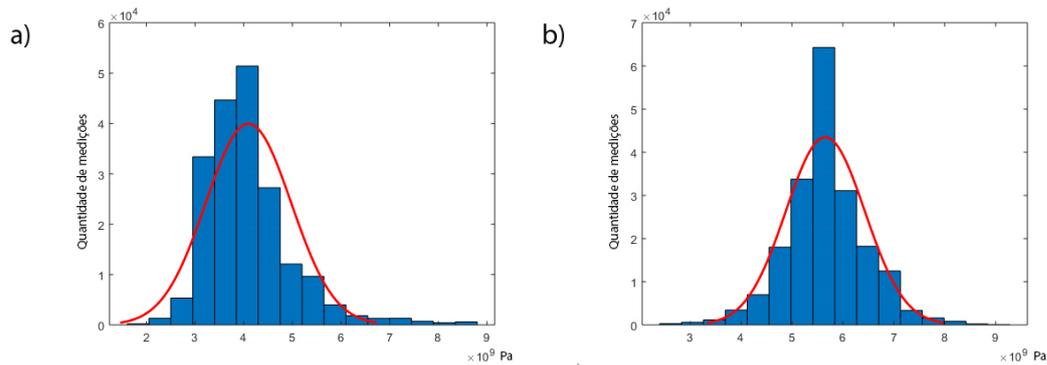


Figura 62: Histogramas das (celulose microfibrilada por ultrassom)
 Figura 62a: Calculado via modelo DMT; Figura 62b: Calculado via modelo JKR

Tabela 9: Filme de celulose microfibrilada, ultrassom: Estatística descritiva
 Resultados da medição do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	4,097514	5,654216
Desvio Padrão (GPa)	0,878442	0,775185
Curtose	7,145300	4,220000
Mediana (GPa)	3,882500	5,612700
Coefficiente de assimetria	1,541700	0,153100

O cálculo de incerteza associada à medição de módulo de elasticidade de filme de MFCCU, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 10. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 10: Filme de celulose microfibrilada com ultrassom: Incertezas associadas a medição do módulo de elasticidade do filme de celulose microfibrilada por ultrassom

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplica	Modulo de elasticidade	Desvio Padrão	Incerteza Tipo A	Incerteza Tipo B	Incerteza combinada	Incerteza expandida
			(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
DMT	3	65536*	4,097514	0,744971	0,430109	0,000028	0,430109	1,85
JKR	3	65536*	5,654216	0,612413	0,353577	0,000028	0,353577	1,52

k (Fator de abrangência) = 4,30, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: $256 \times 256 = 65536$ *

Amplitude de medição para modelo DMT = 9,378772 GPa (10,31301 - 0,934237)

Amplitude de medição para modelo JKR = 9,045408 GPa (11,306760 - 0,226135)

6.4

Caracterização de material *lignocelulósico*

Para medir o módulo de elasticidade de material *lignocelulósico*, foram selecionadas fibras de bambu (esclerênquima), utilizando amostras de material extraídas da seção externa e do miolo (seção do meio).

6.4.1

Caracterização de bambu natural

As seções a seguir caracterizam amostras extraídas da parte externa do bambu natural e do miolo do bambu.

6.4.1.1

Caracterização da amostra da parte externa do bambu natural

Para os experimentos realizados com a amostra de bambu externo foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição descrita na seção do poliestireno, depois selecionou-se uma área com concentração de esclerênquima uniforme (fibra). A Figura 63 ilustra a área selecionada para a medição do módulo de elasticidade de uma amostra externa de bambu, imagem essa obtida pelo microscópio óptico. Nesta imagem pode-se identificar as áreas de parênquima e esclerênquima. Para essas medições, áreas centradas no esclerênquima foram selecionadas.

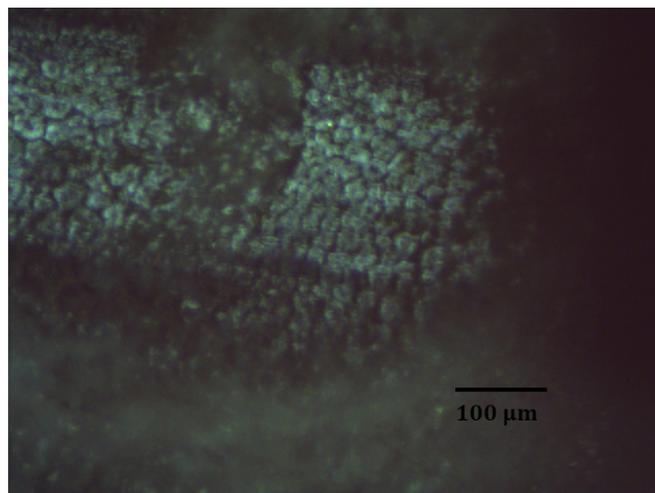


Figura 63: Imagem de amostra de bambu externo, via microscópio

A Figura 64 ilustra os resultados da caracterização de amostra de bambu externo. Na Figura 64a, observa-se que a área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, da topografia da amostra de bambu externo. A partir desta, selecionou-se uma área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ regulares dentro da área de medição demarcada, englobando 256×256 pixels.

Similarmente ao que foi apresentado nas seções anterior, para a amostra de bambu externo estudado:

- a imagem da Figura 64 ilustra a topografia de material (amostra de bambu externo), numa área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 64b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$), numa área demarcada por $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$;
- a imagem da Figura 64c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 64b, processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT integrado software *Nanoscope analysis*;
- já a imagem da Figura 64d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 64b, porém com base no modelo JKR.

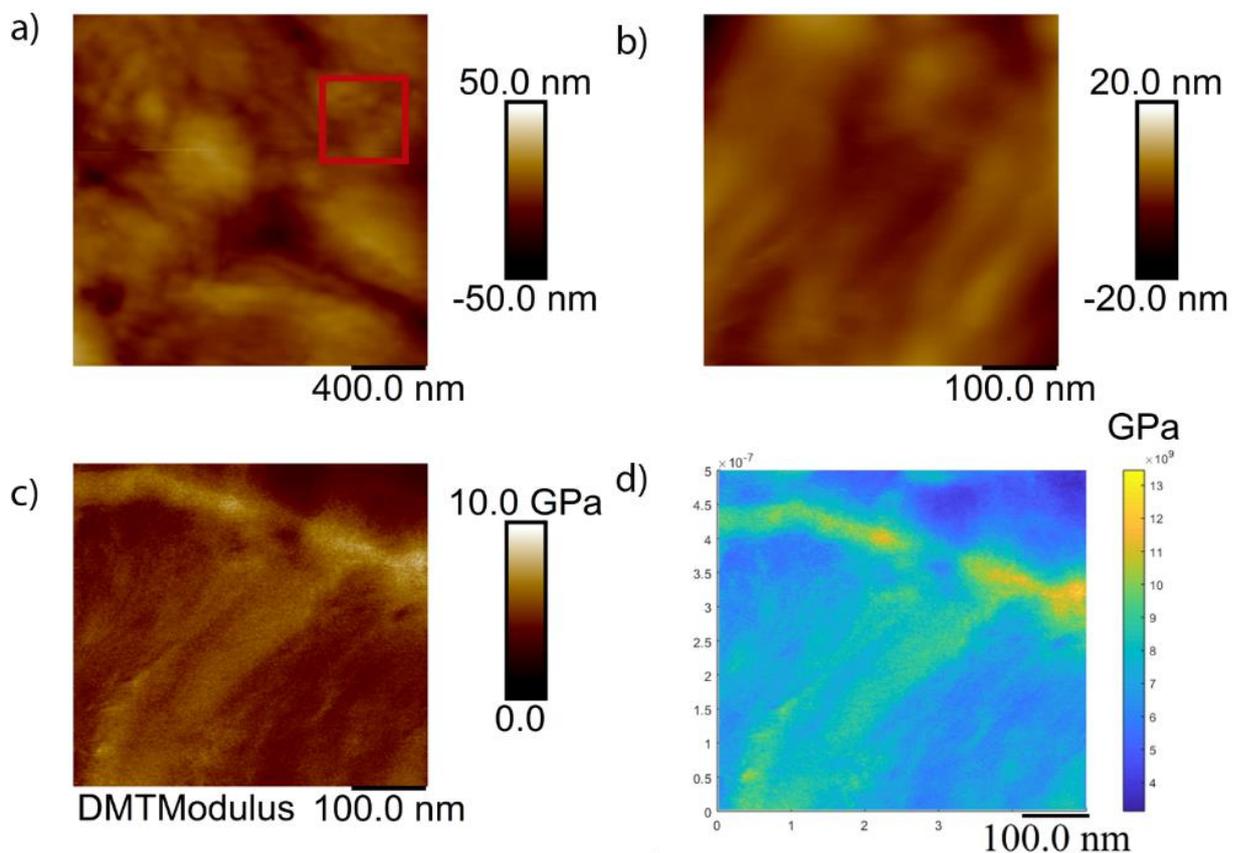


Figura 64: Caracterização topográfica e mecânica de bambu externo

Figura 64a: topografia (área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$); Figura 64b: topografia numa área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$; Figura 64c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 64d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para

estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 64c, 90a e 91a (Seção G, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 64d, 90b e 91b (Seção G, do Anexo). A Figura 65a e 65b apresenta o histograma do módulo de elasticidade calculado como base no módulo DMT, enquanto a Figura 65b apresentam os histogramas do módulo de elasticidade calculado pelos modelos DMT e JKR, respectivamente. A Tabela 11 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

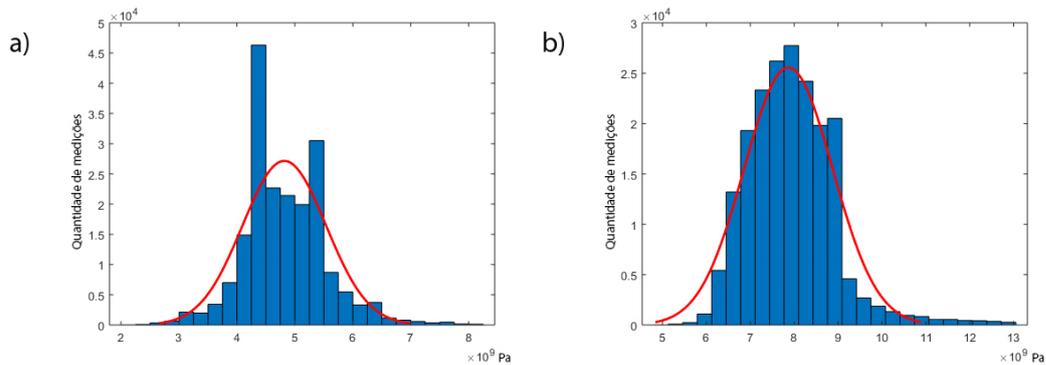


Figura 65: Histogramas das medições da amostra de bambu externo

Figura 65a: Calculado via modelo DMT; Figura 65b: Calculado via modelo JKR.

Tabela 11: Amostra bambu externo: Estatística descritiva
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	4,817424	7,867221
Desvio Padrão (GPa)	0,721101	1,009571
Curtose	4,316800	5,901700
Mediana (GPa)	4,667700	7,823400
Coefficiente de assimetria	0,523100	1,170800

O cálculo de incerteza associada à medição do módulo de elasticidade da amostra de bambu externo, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 12. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 12: Amostra de bambu externo: Incertezas associadas a medição
Determinação do módulo de elasticidade

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplicas	Módulo de elasticidade	Desvio Padrão	Incerteza Tipo A	Incerteza Tipo B	Incerteza combinada	Incerteza expandida
			(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
DMT	3	65536*	4,817424	0,641062	0,370117	0,000028	0,370117	1,59
JKR	3	65536*	7,867221	1,0127692	0,584723	0,000028	0,584723	2,51

k (Fator de abrangência) = 4,30, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: $256 \times 256 = 65536$ *

Amplitude de medição para modelo DMT = 6,494164 GPa (8,52359 - 2,029426)

Amplitude de medição para modelo JKR = 10,284342 GPa (13,498200 - 3,213858)

6.4.1.2

Caracterização do miolo de bambu natural (extraído do meio)

Para a amostra de bambu extraída do miolo (do meio) do bambu foram respeitados os mesmos cuidados e utilizada a mesma metodologia de medição descrita na seção do poliestireno, depois selecionou-se uma área com concentração de esclerênquima uniforme (fibra). A Figura 66 ilustra a área selecionada para a medição do módulo de elasticidade de uma amostra de bambu extraída do miolo, imagem essa obtida pelo microscópio óptico. Nesta imagem pode-se identificar as áreas de parênquima e esclerênquima. Para essas medições, áreas centradas no esclerênquima foi selecionada.

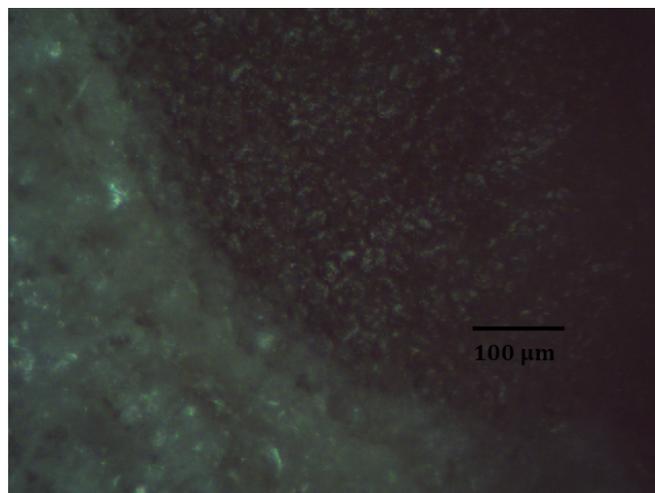


Figura 66: Imagem de amostra do miolo de bambu, via microscópio

A Figura 67 ilustra os resultados da caracterização de amostra de bambu meio. Na Figura 67a, observa-se que, numa área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, a topografia da amostra de bambu meio é relativamente regular. A partir desta, selecionou-se uma área de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ regulares dentro das áreas de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Similarmente ao que foi apresentado nas seções anterior, para a amostra de bambu externo estudado:

- a imagem da Figura 67 ilustra a topografia de material (amostra de bambu externo), numa área de $2 \mu m \times 2 \mu m$; evidenciando que a topografia é regular;
- a imagem da Figura 67b mostra um zoom de uma região regular da imagem anterior ($2 \mu m \times 2 \mu m$), numa área demarcada por $500 nm \times 500 nm$;
- a imagem da Figura 67c mostra o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 67b, processando-se o output do microscópio de força atômica com base no modelo DMT integrado software Nanoscope analysis;
- já a imagem da Figura 67d, igualmente processa o mapeamento do módulo de elasticidade do material, medido dentro do campo visual da área mostrada na Figura 67b, porém com base no modelo JKR.

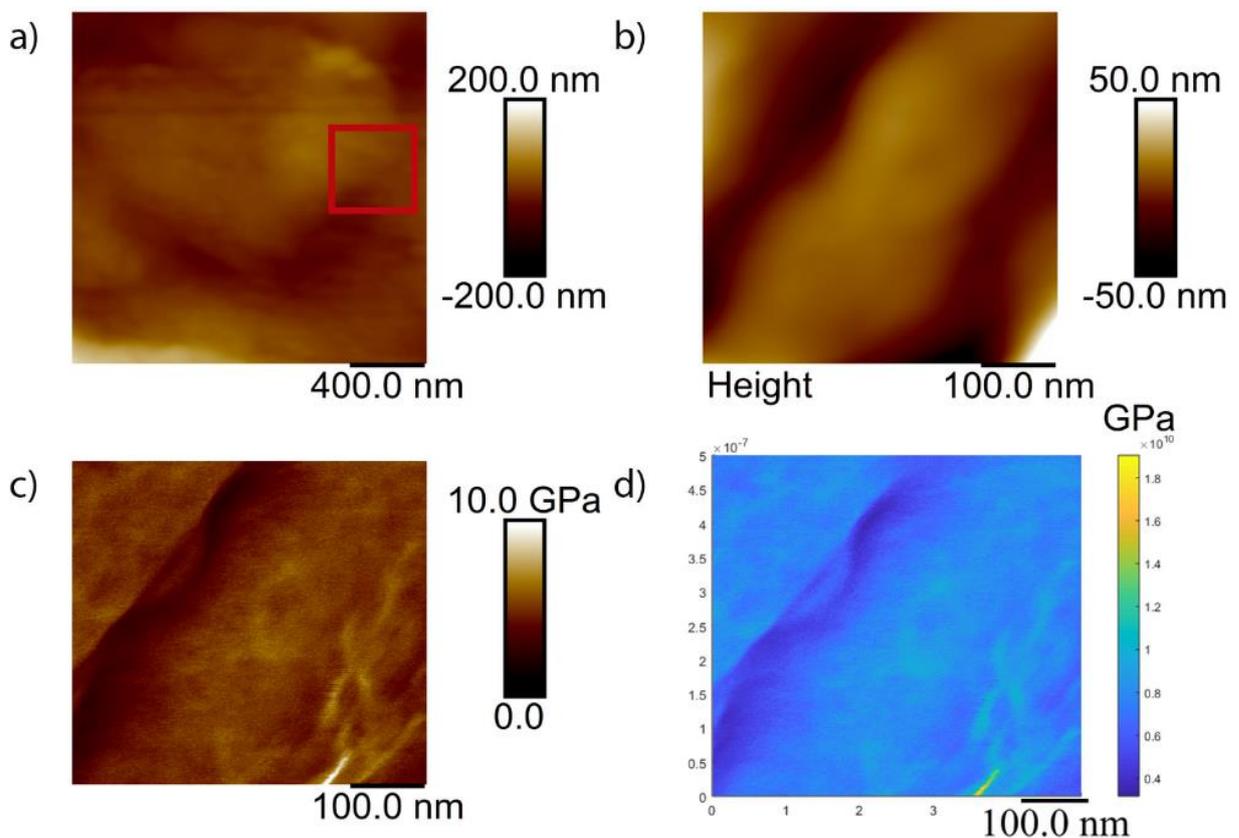


Figura 67: Caracterização topográfica e mecânica do miolo de bambu

Figura 67a: topografia (área de $2 \mu m \times 2 \mu m$); Figura 67b: topografia numa área de $500 nm \times 500 nm$; Figura 67c: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 67d: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Análise estatística das 65536 medições realizadas pela técnica de AFM no mapeamento do módulo de elasticidade permitiu construir o histograma (resultados do Módulo de Elasticidade de cada material estudado) na área demarcada para estudo. A análise pelo modelo DMT está associada às Figura 67c, 92a e 93a (Seção H, do Anexo), enquanto a análise pelo modelo JKR associa-se às Figura 67d, 92b e

93b (Seção H, do Anexo). A Figura 68a e 68b apresentam os histogramas do módulo de elasticidade calculado pelos modelos DMT e JKR, respectivamente. A Tabela 13 resume os resultados da análise estatística descritiva das medições do módulo de elasticidade, calculado com base em ambos os modelos, DMT e JKR.

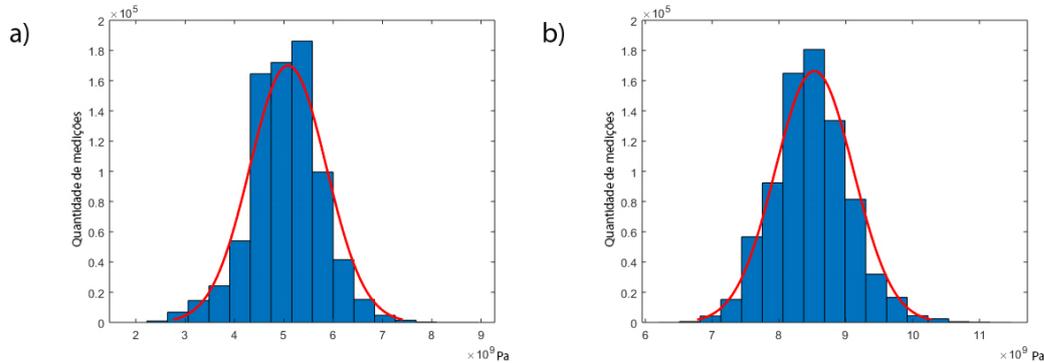


Figura 68: Histogramas das medições da amostra do miolo de bambu
 Figura 68a: Calculado via modelo DMT; Figura 68b: Calculado via modelo JKR

Tabela 13: Amostra do miolo de bambu: Estatística descritiva
 Resultados da determinação do módulo de elasticidade

	DMT	JKR
Média (GPa)	5,087277	8,529301
Desvio Padrão (GPa)	0,777753	0,584238
Curtose	3,912200	3,482700
Mediana (GPa)	5,146700	8,571000
Coefficiente de assimetria	-0,289300	0,228300

O cálculo de incerteza associada à medição de módulo de elasticidade de amostra miolo do bambu meio, para ambos os modelos (DMT e JKR), seguiu as recomendações do ISO GUM (ISO, 2008) e da OIML (2008), dados esses descritos na Tabela 14. Os cálculos da incerteza foram obtidos com base nas Equações 20 a 23.

Tabela 14: Amostra de miolo de bambu: Incertezas associadas a medição
Determinação do módulo de elasticidade

Modelo	Réplicas	Total de medições por réplicas	Módulo de	Desvio	Incerteza	Incerteza	Incerteza	Incerteza
			elasticidade	Padrão	Tipo A	Tipo B	combinada	expandida
			(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
DMT	3	65536*	5,087277	0,831998	0,480354	0,000028	0,480354	2,07
JKR	3	65536*	8,529301	0,995150	0,574550	0,000028	0,574550	2,47

k (Fator de abrangência) = 4,30, para nível de confiança de 95% [ISO GUM (2008)]

Total de medições: $256 \times 256 = 65536$ *

Amplitude de medição para modelo DMT = 6,587712 GPa (8,646372 - 2,058660)

Amplitude de medição para modelo JKR = 8,997641 GPa (12,626030 - 3,628389)

6.5

Discussão dos resultados

Esta seção apresenta a discussão de resultados obtidos que permitiram (i) realizar a avaliação metrológica do método de medição do módulo de elasticidade, fundamentado em materiais poliméricos sintéticos utilizados como “padrão” (cujo valor de referência é previamente conhecido com base em certificado fornecido pelo fabricante); (ii) medição do módulo de elasticidade de celulose comercial e (iii) medição do módulo de elasticidade de um material *lignocelulósico* (bambu), junto com a comparação dos dados reportados na literatura.

6.5.1

Caracterização de materiais sintéticos

Uma vez comprovada a normalidade da distribuição dos resultados das medições do módulo de elasticidade, do poliestireno e da poliamida, uma análise estática comparativa foi realizada. A Tabela 15 resume os resultados desta análise, para os materiais usados na validação do método de medição. A partir dos resultados reportados nesta tabela observa-se que a média e a mediana diferem quando o cálculo é realizado pelo modelo DMT ou pelo JKR. Este fato confirma-se observando que o coeficiente de assimetria é negativo (- 0,4079, pelo modelo DMT e - 0,8947, pelo modelo JKR), explicando, que a “cauda” que aparece do lado esquerdo da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado direito. Observa-se, também, que a curtose do modelo JKR (8,2449) é maior a aquela obtida pelo modelo DMT (5,4563), indicativo de que a distribuição dos dados está mais centrada na média (leptocúrtica), sugerindo que o valor da média é mais significativo quando o modelo alternativo JKR é utilizado em substituição ao modelo DMT.

Embora o coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) do módulo de elasticidade calculado pelo modelo DMT ($Cv = 5,7\%$; $U_{rel} = 2,3\%$) sejam inferiores aos valores obtidos pelo modelo JKR ($Cv = 6,0\%$; $U_{rel} = 2,2\%$), esta variação não é significativa. Já quando o modelo DMT (35,2%) é utilizado, a diferença é expressiva, assim não se recomendou a sua utilização. Já o modelo

JKR apresenta um desvio razoável (5,9 %), devendo assim, ser considerado. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

A Figura 69 ilustra um “diagrama de caixa” que apresenta a comparação dos resultados do módulo de elasticidade do poliestireno obtidos neste trabalho, analisada em comparação aos resultados reportados na literatura especializada (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012). Nota-se que os valores medidos, com base no modelo DMT e no modelo JKR, produzem resultados, não obstante os resultados do presente trabalho apresentarem variância inferior. Os trabalhos de (Dokukin, M. E. e Sokolov, 2012) também reportam um valor próximo a 1 para o parâmetro α (0,98).

No caso da poliamida, observa-se que a média e a mediana diferem tanto para o cálculo com modelo DMT como para JKR. A partir dos resultados reportados nesta tabela observa-se que a média e a mediana diferem quando o cálculo é realizado pelo modelo DMT ou pelo JKR. Este fato confirma-se observando que o coeficiente de assimetria é positivo (0,2416, pelo modelo DMT e 0,2323, pelo modelo JKR) explicando, que a “cauda” que aparece do lado direito da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado esquerdo. e na função densidade de probabilidade apresenta uma cauda do lado direito maior que a do lado esquerdo. Também, nota-se que a curtose do modelo JKR (2,7684) é maior a do modelo DMT (2,7485) indicando, que a distribuição dos dados está mais achatada que uma distribuição normal (platicúrtica); sugerindo que o valor da média é mais significativo quando o modelo alternativo JKR é utilizado em substituição ao modelo DMT.

Embora o coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo DMT ($Cv = 20,8\%$; $U_{rel} = 2,1\%$) sejam inferiores aos valores obtidos pelo o modelo JKR ($Cv = 20,8\%$; $U_{rel} = 2,2\%$), esta variação não é significativa. Já para o caso do desvio do valor nominal, o cálculo do módulo de elasticidade pelo o modelo DMT (33,9 %) é expressivo, devendo, por tanto, não ser considerado. Já o modelo JKR apresenta um desvio razoável (6,7 %) devendo assim, ser considerado. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

A Figura 70 ilustra um “diagrama de caixa” que apresenta a comparação dos resultados das medições do módulo de elasticidade da poliamida estudadas.

Tabela 15: Materiais sintéticos: Análise estatística
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

Material	Coeficiente de variação		incerteza relativa		Desvio do valor nominal		Parametro α adimensional
	DMT	JKR	DMT	JKR	DMT	JKR	
Poliestireno	5,7	6,0	2,3	2,2	35,2	5,9	0,98
Poliamida	20,8	20,8	2,1	2,2	33,9	6,7	0,98

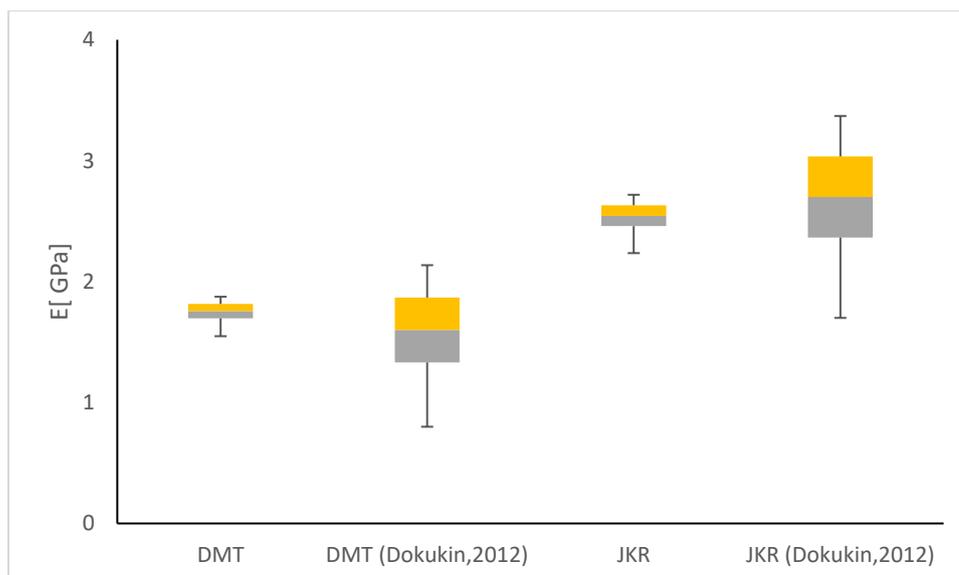


Figura 69: Comparação do módulo de elasticidade do poliestireno
 Comparação realizada com base nos cálculos realizados pelos modelos DMT e JKR, em relação aos resultados descritos na literatura

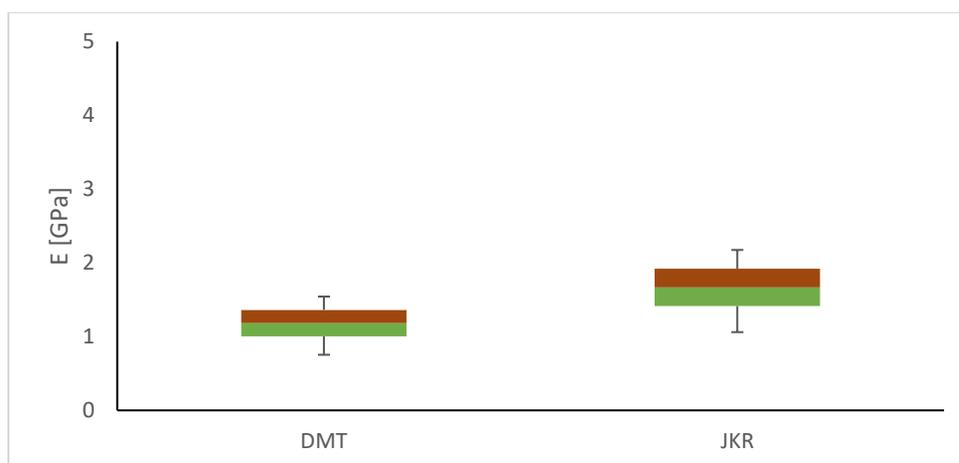


Figura 70: Comparação do módulo de elasticidade da poliamida
 Comparação realizada com base em cálculos via os modelos DMT e JKR.

6.5.2 Caracterização de celulose comercial

A Tabela 16 resume os resultados desta análise, para os materiais usados na validação do método de medição. A partir dos resultados reportados nesta tabela observa-se que a média e a mediana diferem quando o cálculo é realizado pelo modelo DMT ou pelo JKR. Este fato confirma-se observando que o coeficiente de assimetria é positivo (0,0148, pelo modelo DMT e 0,0456, pelo modelo JKR)

explicando, que a “cauda” que aparece do lado direito da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado esquerdo. Também, nota-se que a curtose do modelo JKR (3,3211) é maior a do modelo DMT (2,1538) indicando, que a distribuição dos dados do modelo JKR está mais centrada na média (leptocúrtica). De outro lado, a distribuição dos dados do modelo DMT é mais achatada do que a distribuição normal (platicúrtica) sugerindo que o valor da média é mais significativo quando o modelo alternativo JKR é utilizado em substituição ao modelo DMT.

Embora o coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo DMT ($Cv = 22,1\%$; $U_{rel} = 41,8\%$) sejam inferiores aos valores obtidos pelo o modelo JKR ($Cv = 22,6\%$; $U_{rel} = 46,5\%$), esta variação não é significativa. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

A Figura 71 ilustra um “diagrama de caixa” que apresenta a comparação dos resultados das medições do módulo de elasticidade do filme de eucalipto. Destacando a assimetria das distribuições tanto para o modelo DMT, como para o modelo alternativo JKR.

Tabela 16: Celulose comercial: Análise estatística
Resultado da determinação do módulo de elasticidade

Material	Coeficiente de variação		Incerteza relativa		Desvio do valor na literatura		Parametro α adimensional
	DMT	JKR	DMT	JKR	DMT	JKR	
Eucalipto	22,6	22,1	41,8	46,5	-	-	0,98
MFC	22,0	12,8	36,5	36,5	37,8	2,0	0,98
MFCCU	21,4	13,7	45,1	26,9	46,3	5,8	0,98

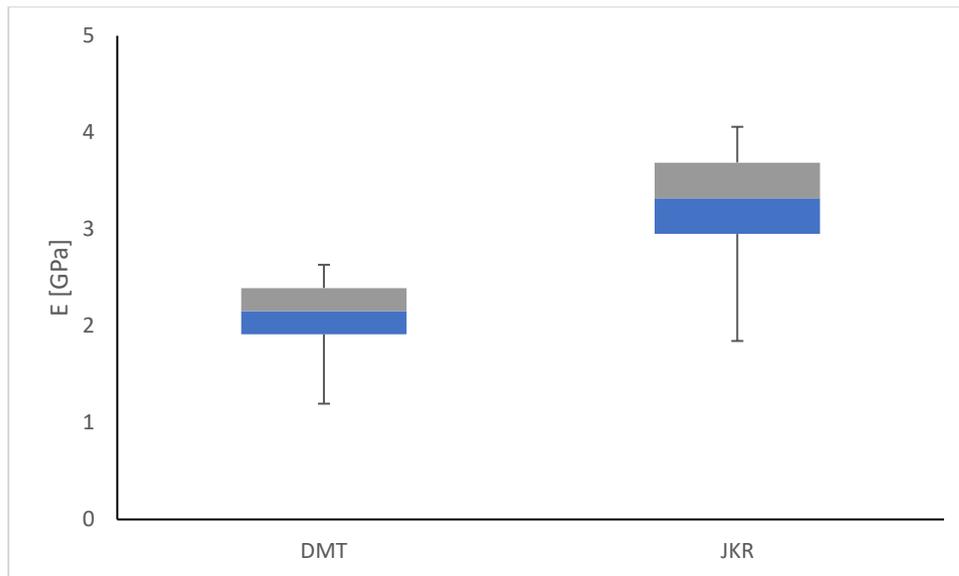


Figura 71: Comparação do módulo de elasticidade do filme de eucalipto
Comparação realizada com base em cálculos via os modelos DMT e JKR

Para o filme de celulose microfibrilada (MFC) observa-se que a média e a mediana diferem quando o cálculo é realizado pelo modelo DMT ou pelo JKR. Este fato confirma-se observando que o coeficiente de assimetria é negativo (- 1,8013, pelo modelo DMT) e positivo (0,7031, pelo modelo JKR), explicando, que a “cauda” que aparece do lado esquerdo da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado direito, e em sentido contrário para o JKR.

O coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo JKR ($Cv = 12,8 \%$; $U_{rel} = 36,5 \%$) são muito menores ao cálculo pelo modelo DMT ($Cv = 22,0 \%$; $U_{rel} = 36,5 \%$), esta variação é significativa. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

Para o filme de celulose microfibrilada com ultrassom (MFCCU) a média e a mediana diferem tanto para o cálculo com modelo DMT como para JKR. Este fato confirma-se com o coeficiente de assimetria é positivo tanto para modelo DMT (1,5417); como para o modelo JKR (0,1531), que resulta numa cauda do lado direito da função densidade de probabilidade é maior que a do lado esquerdo (assimétrico), a diferença marcada de este valor numérico evidencia como para o modelo DMT existem valores de afastados da média.

O coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo JKR ($Cv = 13,7 \%$; $U_{rel} = 26,9 \%$) são muito menores ao cálculo pelo modelo DMT ($Cv = 21,4 \%$; $U_{rel} = 45,1 \%$), esta variação é significativa. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

A Figura 72 apresenta a comparação entre os filmes de celulose microfibrilada (MFC), MFCCU e os dados reportados em (Zimmermann, Pöhler e Geiger, 2004). Zimmermann, Pöhler e Geiger (2004) caracterizaram um filme de celulose microfibrilada, por métodos tradicionais. Já para os filmes de MFC e MFCCU, encontrou-se que os resultados do módulo de elasticidade tanto para o modelo DMT, como para o modelo JKR, de cada filme apresentaram valores similares, concluindo que a disposição com ultrassom, estatisticamente, não representa influência significativa. O desvio do valor reportado na literatura, o cálculo do módulo de elasticidade pelo modelo DMT para o filme de microfibrilada (37,8 %), o filme de microfibrilada com ultrassom (46,3 %) é expressivo, devendo, por tanto, não ser considerado. Enquanto para o modelo JKR para o filme de microfibrilada (2,0 %), para o filme de microfibrilada com ultrassom (5,8 %) devendo assim, ser considerado. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

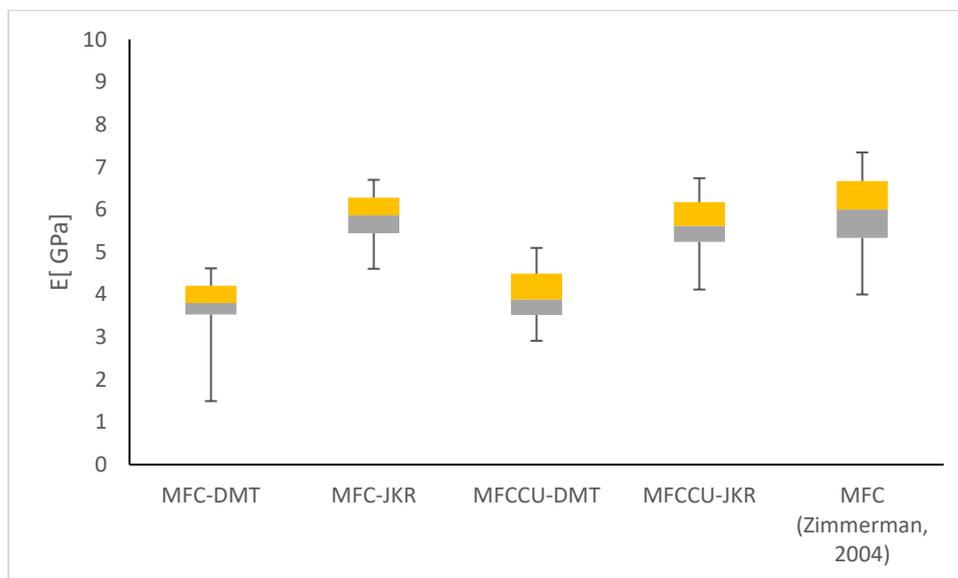


Figura 72: Comparação do módulo de elasticidade de MFC-MFCCU
Comparação realizada com base em cálculos via os modelos DMT e JKR

6.5.3

Caracterização de material *lignocelulósico*

A Tabela 17 resume a comparação estatística para a caracterização de material *lignocelulósico*. Para a amostra de bambu externo a média e a mediana diferem tanto para o cálculo com modelo DMT como para JKR. Observa-se que a média e a mediana diferem quando o cálculo é realizado pelo modelo DMT ou pelo JKR. Este fato confirma-se observando que o coeficiente de assimetria é positivo (0,5231, pelo modelo DMT e 1,1708, pelo modelo JKR), explicando, que a “cauda” que aparece do lado direito da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado esquerdo.

O coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo JKR ($Cv = 12,8\%$; $U_{rel} = 32,0\%$) são menores ao cálculo pelo modelo DMT ($Cv = 15,0\%$; $U_{rel} = 33,0\%$), esta variação não é significativa. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

Para a amostra do miolo de bambu natural (material extraído do meio) a média e a mediana diferem tanto para o cálculo com modelo DMT como para JKR. Este fato confirma-se com o coeficiente de assimetria é negativo para o modelo DMT (-0,2893); e positivo JKR (0,2283), explicando, que a “cauda” que aparece do lado esquerdo da função densidade de probabilidade é maior que aquela que aparece de lado direito, e em sentido contrário para o JKR.

O coeficiente de variação (Cv) e a incerteza relativa (%) calculado pelo módulo de elasticidade pelo modelo JKR ($Cv = 6,8\%$; $U_{rel} = 29,0\%$) são muito menores ao cálculo pelo modelo DMT ($Cv = 15,2\%$; $U_{rel} = 40,6\%$), esta variação é significativa. Em concordância à teoria fundamentada no capítulo 4, o modelo JKR mostra-se mais adequado para fundamentar as medições, já que o parâmetro α (0,98) é próximo do valor 1.

A Figura 73 apresenta a comparação dos valores do módulo de elasticidade entre as amostras de bambu, coletadas nas partes externa e interna (miolo) do colmo do bambu natural, com dados publicados na literatura (Zou *et al.*, 2009). Estes autores caracterizaram a esclerênquima (fibras) de uma amostra de bambu *Phyllostachys edulis* (Carr.) H. De Lehaie, com 6 anos de idade, obtida de uma plantação na China, e avaliada pelo método AFM, no modo de nano indentador. Embora o cultivo desta espécie seja distintas das amostras estudadas, na falta de outra referência, os dados desse estudos foram consideradas como base de comparação. Já para as amostras externas (BE) e interna (BM), constatou-se que os resultados obtidos do módulo de elasticidade para ambos os modelos (DMT e JKR), apresentam valores similares, assim permitindo concluir que a ubiquação espacial da fibra, não apresenta uma influência significativa. O desvio entre o valor do módulo de elasticidade citado na literatura, e o obtido pelo modelo DMT de 53,65 %, para a amostra coletada na parte externa do bambu e de 51,15 % para a amostra do miolo. É expressivo, devendo, por tanto, não ser considerado. Já quando o cálculo é realizado pelo modelo JKR, as discrepâncias entre os valores da literatura e os valores calculados são menores, 24,33 %, para a amostra externa do bambu e 17,98 % para a amostra coletada no miolo. Esses resultados confirmam a recomendação de Maugis (1992), que recomenda o modelo JKR quando o parâmetro α tende ao valor 1 (neste caso, 0,98).

Tabela 17: Materiais *lignocelulósico*: Análise estatística
Resultados da determinação do módulo de elasticidade

Material	Coeficiente de variação		Incerteza relativa		Desvio do valor na literatura		Parametro α adimensional
	%		%		%		
	DMT	JKR	DMT	JKR	DMT	JKR	
BE	15,0	12,8	33,0	32,0	53,7	24,3	0,98
BM	15,2	6,8	40,6	29,0	51,2	18,0	0,98

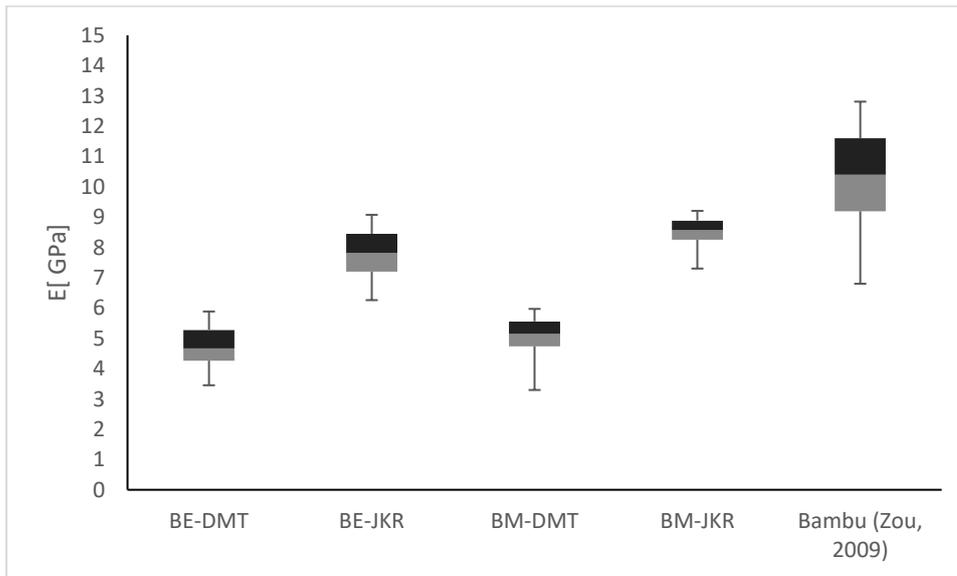


Figura 73: Comparação do módulo de elasticidade de bambu
Comparação realizada com base em cálculos via os modelos DMT e JKR

7 Conclusões

Em concordância aos objetivos originalmente formulados, resultados experimentais confirmam a eficácia da técnica de microscopia de força atômica (AFM) utilizada como ferramenta metrológica para caracterização de materiais poliméricos, no regime de tensão-deformação. As medições sistemáticas realizadas pela técnica AFM, operada no modo *peak force tapping*, em amostras de dois materiais diferentes (poliestireno e poliamida) cujas propriedades mecânicas eram previamente conhecidas, confirmam que, entre os dois modelos de cálculo examinados (DMT e JKR), o último produz menor dispersão dos resultados, por essa razão considerado mais adequado para avaliação do módulo de elasticidade dos demais materiais investigados.

Com base nos resultados consolidados pela pesquisa foi possível concluir que os objetivos originalmente formulados foram plenamente atingidos.

No que concerne o primeiro objetivo específico —*Avaliar metrologicamente as medições da microscopia de força atômica no modo peak force tapping para materiais padrão utilizados PS e PE (polímeros sintéticos macios)*—, as medições realizadas do módulo de elasticidade dos materiais poliméricos utilizados como padrões (poliestireno e poliamida) apresentaram uma distribuição normal de probabilidades de dados, tanto para o modelo DMT quanto para o JKR. A análise da incerteza associada ao cálculo do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT conduziu aos seguintes resultados: 0,041 GPa (para o poliestireno) e 0,025 GPa (para a poliamida). Já pelo Modelo JKR, os seguintes valores foram obtidos para as incertezas associadas aos respectivos cálculos do módulo de elasticidade: 0,056 GPa (para o poliestireno) 0,037 GPa (para a poliamida).

Com relação ao segundo objetivo específico —*comparar modelos de contatos mecânicos para materiais macios e sistema de microscopia de força atômica no modo peak force tapping*—, o desvio do valor nominal do módulo de elasticidade relativamente ao modelo DMT foi superior a 30 %; i.e.: extremamente elevado, o que denota falta de confiabilidade na sua capacidade de avaliar o módulo de elasticidade do material investigado. Já o modelo JKR consegue estimar o valor do módulo de elasticidade numa faixa de confiança inferior a 7 %, considerado adequado para a medição do módulo de elasticidade do material investigado. Fundamentado nesses resultados, conclui-se que o trabalho desenvolvido encontra fundamentação na teoria exposta no capítulo 4, assim indicando que o modelo JKR é o mais adequado para fundamentar medições do módulo de elasticidade dos materiais estudados.

No que concerne o terceiro objetivo específico —*avaliar o módulo de elasticidade de filmes celulose comercial pelo modelo de contato mecânico adequado para*

materiais macios—, os resultados da pesquisa conduziram aos seguintes resultados para a determinação do módulo de elasticidade:

- **Filme de Eucalipto:** $E = 3,317957 \pm 1,54$ GPa (pelo modelo JKR) e $E = 2,173153 \pm 0,91$ GPa (pelo modelo DMT);
- **Filme de celulose microfibrilada (MFC):** $E = 5,884102 \pm 2,15$ GPa (pelo método JKR) e $E = 3,729004 \pm 1,36$ GPa (pelo método DMT);
- **Filme de celulose microfibrilada depositado por ultrassom (MFCCU):** $E = 5,654216 \pm 1,52$ GPa (pelo método alternativo JKR) e $E = 4,097514 \pm 1,85$ GPa (pelo modelo DMT).

A despeito do valor elevado das incertezas associadas (resultantes do fato de apenas três réplicas terem sido realizadas nas medições realizadas nesses três materiais), o estudo sugere aderência à teoria exposta no capítulo 4, confirmando que o modelo JKR se apresenta mais adequado para medições realizadas neste trabalho.

- No que concerne o quarto objetivo específico —*avaliar a influência no módulo de elasticidade da técnica de deposição para filmes de MFC*—, os resultados da pesquisa permitem concluir que a determinação do módulo de elasticidade tanto do filme de celulose microfibrilada e do filme de celulose microfibrilada depositado por ultrassom, podem igualmente ser determinado ou pelo modelo DMT ou pelo modelo JKR, o que evidencia que a deposição por ultrassom parece não causar nenhum impacto significativo no valor final do módulo de elasticidade.
- No que concerne o quarto objetivo específico —*avaliar o módulo de elasticidade de material lignocelulósico pelo modelo de contato mecânico adequado para materiais macios*—, os seguintes resultados finais foram reportados para o módulo de elasticidade:
 - amostras de bambu extraído da seção média: $E = 8,529301 \pm 2,47$ GPa (pelo modelo JKR) e $E = 5,087277 \pm 2,07$ GPa (pelo modelo DMT);
 - amostras de bambu extraído da seção externa: $E = 7,867221 \pm 2,51$ GPa (pelo modelo alternativo JKR) e $E = 4,817424 \pm 1,59$ GPa (pelo método DMT). Resultados que qualificam o modelo JKR como o mais indicado para esses materiais.
- No que concerne o sexto objetivo específico —*avaliar a influência da ubiquação do esclerênquima, no sentido radial do bambu, no módulo de elasticidade*—, os experimentos realizados com nas amostras extraídas da parte externa do bambu (BE) e da parte média interna (BM), permitiram mostrar que o valor calculado do módulo de elasticidade do esclerênquima, quer conduzido pelo modelo DMT, quer pelo modelo JKR, apresentam valores muito similares.

A conjunção desses objetivos específicos permite concluir que o **objetivo central** originalmente proposto —i.e.: *quantificar o módulo de elasticidade de materiais poliméricos sintéticos, filmes de celulose comercial, material lignocelulósico, fazendo-se uso da microscopia de força atômica no modo de operação peak force tapping*— foi plenamente alcançado.

Como resultado da contribuição da presente dissertação de mestrado, conclui-se que a determinação do módulo de elasticidade de materiais macios enquadra-se entre 1,2 a 8,6 GPa, evidenciando que os resultados obtidos via modelo de JKR, sistematicamente, apresentam valores de dispersão inferiores àqueles obtidos pelo modelo DMT, assim contrapondo-se ao que é comumente preconizado. Nessa perspectiva, entende-se que o trabalho contribui para o entendimento das alternativas de medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos e de materiais naturais, com confiabilidade, na escala manométrica. Embora a técnica de AFM possa ser considerada ferramenta metrológica eficaz para se determinar propriedades mecânicas de materiais (e.g.: módulo de elasticidade), a confiabilidade metrológica dos resultados cresce com o aumento do número de réplicas de varredura do cantilever sobre regiões da amostra do material estudado.

Trabalhos Futuros

Como desdobramentos naturais desta pesquisa de mestrado, recomendam-se os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar uma maior diversidade de materiais poliméricos sintéticos, que poderiam ser considerados padrões, na determinação de um valor de ajuste do cálculo fundamentado no modelo JKR, materiais esses, entretanto, que deveriam ser selecionados levando-se em conta a confiabilidade metrológica dos valores de referência fornecidos pelos respectivos fabricantes;
- Realizar um número maior de réplicas das varreduras e repeti-las em regiões distintas sobre a superfície da amostra, assim conseguindo-se resultados mais representativos do material da amostra como um todo;
- comparar as medições do módulo de elasticidade obtidas pela técnica AFM, no modo peak force tapping, com outras técnicas de medição na escala manométrica;
- variar o parâmetro de relações peso/peso em filmes de celulose comercial;
- avaliar outras técnicas de deposição e outras temperaturas de secagem de filmes de celulose comercial e,
- estudar outras amostras de bambu, variando-se a ubiquação no sentido transversal.
- Aprofundar o estudo sobre as incertezas que são inerentes à técnica AFM de medição, mais especificamente das incertezas do Tipo B, definidas no ISO GUM: 2008 como aquelas obtidas por meios distintos do que se utiliza na determinação da incerteza do Tipo A (e.g.: certificado de calibração do equipamento utilizado, informações associadas ao padrão; operador). Conforme discutido na seção que discute as incertezas associadas à determinação do módulo de elasticidade de materiais, esta análise requer (i) acesso ao certificado de calibração do equipamento AFM; (ii) acesso a materiais padrões devidamente certificados, com resultados rastreáveis ao Sistema Internacional de unidades (SI) e (iii) informações precisas sobre a relevância estatística da resolução do software *buit-in* do procesador do equipamento AFM.

ABDUL KHALIL, H. P. S. *et al.* Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials and Design**, v. 42, p. 353–368, 2012.

ABNT. **Conheça a ABNT**. Disponível em: <<https://www.abnt.org.br/abnt/conheca-a-abnt>>. Acesso em: 11 dez. 2019.

_____. **ABNT/CEE-089 - Comissão de Estudo Especial de Nanotecnologia**. Disponível em: <<https://www.abnt.org.br/cee-89>>. Acesso em: 11 dez. 2019.

ALVES, E.; CARVALHO, L. **O que é o OIML e qual a sua principal função?** Disponível em: <<https://www.estevesalvescarvalho.pt/artigo/o-que-e-o-oiml-e-qual-a-sua-principal-funcao/24/15?idartigo=24&idpage=15>>. Acesso em: 9 dez. 2019.

ANDERSEN, M. E.; MUGGLL, R. Z. Microscopical techniques in the use of the molecular optics laser examiner Raman microprobe. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 12, p. 1772–1777, 1981.

ASTM. **Detailed Overview**. Disponível em: <https://www.astm.org/ABOUT/full_overview.html>. Acesso em: 10 dez. 2019.

BATTISTELLE, R. A. G.; MARCILIO, C.; LAHR, F. A. R. EMPREGO DO BAGAÇO DA CANA-DE- AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*) E DAS FOLHAS CAULINARES DO BAMBU DA ESPÉCIE *Dendrocalamus giganteus* NA. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v. 5, n. 3, p. 297–305, 2009.

BERALDO, A. *et al.* Bambu: características e aplicações. **Guaíba: Agropecuária**, v. 01, 2004.

BIGGS, D. *et al.* Modeling of atomic force microscope contact experiments on escherichia coli bacteria cellular systems. *In: Mechanics of Biological Systems & Micro-and Nanomechanics*. [s.l.] Springer, Cham, 2019. v. 4p. 45–46.

BINNIG, G. *et al.* 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 2, p. 120–123, 1983.

BINNING, G. *et al.* Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57–61, 1982.

BIPM, B. I. DES P. ET M. **About-us**. Disponível em: <<https://www.bipm.org/en/about-us/>>. Acesso em: 29 nov. 2019.

_____. **The International System of Units (SI)**. 9th. ed. Sèvres Cedex France: BIPM, 2019.

BORIĆ, A. *et al.* Characterisation of polyamide (PA)12 nanocomposites with montmorillonite (MMT) filler clay used for the incremental forming of sheets. **Polymers**, v. 11, n. 8, 2019.

BRITT, K. W. **Handbook of pulp and paper technology**. 1 ed ed. New York: [s.n.].

BRUKER NANO, I. **PeakForce Tapping - Enabling New Discoveries**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/peakforce-tapping/technical-details.html>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

_____. **RTESPA-525**. Disponível em: <<https://www.brukerafmprobes.com/p-3915-rtespa-525.aspx>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

BUTT, H. J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1–6, p. 1–152, 2005.

CASTAÑO, F. Definición técnica de un régimen de aprovechamiento de bosques de guadua (*Guadua angustifolia* Kunth) y su incidencia en la sostenibilidad, sanidad y rentabilidad del recurso. **Experiencias en la provincia del Valle del Cauca, Colombia y provincia de Guayaquil, Ecuador**. Cali, Colombia, Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca (CVC), Agencia Internacional para el Desarrollo (AID-INFORDE), 2001.

CASTRO, H. F. **Apostila: Processos Químicos Industriais II - PAPEL E CELULOSE**. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2019.

CHENG, X. *et al.* Characterization of local elastic modulus in confined polymer films via AFM indentation. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 36, n. 4, p. 391–397, 2015.

COSTA DA SILVA, E. **Desenvolvimento de Transdutor Baseado na Fase da Magnetoimpedância Gigante para Medição de Campos Biomagnéticos**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

COX, G. A. Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis. **Physics Bulletin**, v. 36, n. 8, p. 349–349, 1985.

DERJAGUIN, B.; MULLER, V.; TOPOROV, Y. Effect of contact deformation on the adhesion of elastic solids. **J. Colloidal Interface Sci**, v. 53, n. 2, p. 314–326, 1975a.

_____. Effect of contact deformation on the adhesion of elastic solids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 53, n. 2, p. 314–326, 1975b.

DIAS, J. Medida, normalização e qualidade: aspectos da história da metrologia no Brasil. In: **DIAS, José Luciano de Mattos. Medida, normalização e qualidade; aspectos da história da metrologia no Brasil**. Rio de Janeiro: Ilustrações, 1998. 292 p. Rio de Janeiro: Inmetro, 1998. p. 292 p.

DOKUKIN, M. E.; SOKOLOV, I. On dependence of rigidity modulus on depth in nanoindentation experiments of homogeneous materials. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4277–4288, 2012.

DOKUKIN, M.; SOKOLOV, I. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with HarmoniX and PeakForce QNM AFM modes. **Langmuir**, v. 28, n. 46, p.

16060–16071, 2012.

DORNA, M. Z. **Poliamida 11 Pela Técnica De Índice De Fluidez (Mfi)**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2016.

ESTRADA, M. **Extracción y caracterización mecánica de las fibras de bambú (Guadua angustifolia) para su uso potencial como refuerzo de materiales compuestos**. [s.l.] UNIVERSIDAD DE LOS ANDES, 2010.

FISCHER-CRIPPS, A. C. Methods of correction for analysis of depth-sensing indentation test data for spherical indenters. **Journal of Material Research**, v. 16, n. 1, p. 2244–2250, 2001.

_____. Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 14–15, p. 4153–4165, 2006.

FLANNERY, B. P. *et al.* Three-Dimensional X-ray Microtomography. **Science**, v. 237, n. 4821, p. 439–1444., 1987.

FRANK, I. W. *et al.* Mechanical properties of suspended graphene sheets. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 25, n. 6, p. 2558, 2007.

FROTA, M.N., OHAYON, P. & M. C. (BNM/FRANÇA). **Padrões e Unidades de Medida–Referências Metrológicas da França e do Brasil**. [s.l.] Inmetro, 1998.

GHAVAMI, K. *et al.* Multiscale study of bamboo *Phyllostachys Edulis*. **First Interamerican Conference on Non Conventional Materials and Technologies in the Ecoconstruction and Infrastructure**, 2003.

GHAVAMI, K.; AZADEH, A. Nonconventional Materials (NOCMAT) for Ecological and Sustainable Development. **MRS Advances**, v. 53, n. 9, p. 3553–3564, 2016.

GHAVAMI, K.; MARINHO, A. B. PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS E MECÂNICAS DE COLMOS DOS BAMBUS PARA APLICAÇÃO EM CONSTRUÇÕES KHOSROW. **Engenharia Agrícola, Jaboticabal**, v. 23, n. 3, p. 415–424, 2003.

GHAVAMI, K.; RODRIGUES, C. S.; PACIORNIK, S. Bamboo - A functionally graded composite material. **ASIAN JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING (BUILDING AND HOUSING)**, v. 4, n. 1, p. 1–10, 2015.

GRITSCH, C. S.; MURPHY, R. J. Ultrastructure of fibre and parenchyma cell walls during early stages of culm development in *Dendrocalamus asper*. **Annals of Botany**, v. 95, n. 4, p. 619–629, 2005.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HERTZ, H. About the contact of elastic solid bodies (Über die Berührung fester elastischer Körper). **J Reine Angew Math**, v. 5, p. 12–23, 1881.

HEUBERGER, M.; DIETLER, G.; SCHLAPBACH, L. Mapping the local Young's modulus by analysis of the elastic deformations occurring in atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 12–23, 1995.

- HUA, Y. PeakForce-QNM Advanced Applications Training 2014. **Notes**, 2014.
- HUTTER, J. L.; BECHHOEFER, J. Calibration of atomic-force microscope tips. v. 64, p. 0–5, 1993.
- ICONTEC. **NTC 5300. COSECHA Y POSTCOSECHA DEL CULMO DE GUADUA ANGUSTIFOLIA KUNTH.**, 2008a.
- _____. **NORMA TÉCNICA NTC COLOMBIANA 5301 PRESERVACIÓN Y SECADO DEL CULMO DE GUADUA ANGUSTIFOLIA KUNTH**, 2008b.
- INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- _____. **Metrologia Científica**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/>>. Acesso em: 13 nov. 2019b.
- _____. **Metrologia Legal**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metlegal/>>. Acesso em: 13 nov. 2019c.
- _____. **Institucional**. Disponível em: <<http://www4.inmetro.gov.br/aceso-a-informacao/institucional>>. Acesso em: 10 dez. 2019a.
- _____. **Laboratório de Fenômenos de Superfície (Lafes)**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/materiais/lafes.asp>>. Acesso em: 10 dez. 2019b.
- ISO. **OUR STORY**. Disponível em: <<https://www.iso.org/about-us.html>>. Acesso em: 9 dez. 2019a.
- _____. **Standard no. /ISO 527-1:2019(en) Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles**, 2019b. Disponível em: <<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:527:-1:ed-3:v1:en>>
- ISO, I.; OIML, B. **Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição**, 2008.
- IUPAP. **ABOUT US**. Disponível em: <<http://iupap.org/about-us/>>. Acesso em: 9 dez. 2019a.
- _____. **THE HISTORY OF IUPAP 1922-1992**. Disponível em: <<http://iupap.org/about-us/the-history-of-iupap-1922-1992/>>. Acesso em: 9 dez. 2019b.
- JAIN, S.; KUMAR, R.; JINDAL, U. C. Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 17, p. 4598–4604, 1992.
- JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences. **Mechatronics**, v. 14, n. 8, p. 907–945, 2004.
- Jl, Z. *et al.* Distribution of lignin and cellulose in compression wood tracheids of *Pinus yunnanensis* determined by fluorescence microscopy and confocal Raman microscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 212–217, 2013.
- JOHNSON, D.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; HILAL, N. **Atomic Force Microscopy (AFM)**. [s.l.] Elsevier B.V., 2017.

- JOHNSON, K. L.; GREENWOOD, J. A. A Maugis analysis of adhesive line contact. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 15, 2008.
- JOHNSON, K. L.; KENDALL, K.; ROBERTS, A. D. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 324, n. 1558, p. 301–313, 1971.
- KHOSROW, G.; BARBOSA, N. P.; MOREIRA, L. E. Bambu como material estrutural. *In: Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Conforto Ambiental, Durabilidade e Pós-Ocupação*. Porto Alegre, Ríó grande do sul: ANTAC / SCIENZA, 2017. p. 305–348.
- KLOCK EN, U.; ANDRADE, A. S. DE; HERNANDEZ, J. A. **Química da Madeira**. Disponível em: <<http://marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2019.
- KONTOMARIS, S. V.; STYLIANOU, A. Atomic force microscopy for university students: Applications in biomaterials. **European Journal of Physics**, v. 38, n. 3, 2017.
- KRÄMER, G. *et al.* Study of morphology and mechanical properties of polystyrene-polybutadiene blends with nanometre resolution using AFM and force-distance curves. **European Polymer Journal**, v. 55, n. 1, p. 123–134, 2014.
- LI, C. *et al.* Application of PeakForce tapping mode of atomic force microscope to characterize nanomechanical properties of organic matter of the Bakken Shale. **Fuel**, v. 233, n. June, p. 894–910, 2018.
- LI, M. Mapping Membrane Proteins on Cell Surface by AFM. *In: Investigations of Cellular and Molecular Biophysical Properties by Atomic Force Microscopy Nanorobotics*. [s.l.] Springer, Singapore, 2017. p. 65–77.
- LIESE, W. **Anatomy and Properties of Bamboo** Proceedings of the International Bamboo Workshop. **Anais...**1985
- LIU, H. *et al.* Polymer surface topography and nanomechanical mapping. *In: Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*. [s.l.: s.n.]. p. 317–334.
- LIU, S.; WANG, Y. Application of AFM in microbiology: A review. **Scanning**, v. 32, n. 2, p. 61–73, 2010.
- LONG, L.; WANG, Z.; CHEN, K. Analysis of the hollow structure with functionally gradient materials of moso bamboo. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 6, p. 569–577, 2015.
- MARTINS, R. DOS S. **Impregnação do bambu *Dendrocalamus giganteus* com diferentes nanopartículas de prata para prevenir ataques de fungos**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.
- MAUGIS, D. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 150, n. 1, p. 243–269, 1992.
- MAUL, J. Polystyrene and Styrene Copolymers. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 29, p. 6.5-621, 2012.
- MINSKY, M. Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope. **Scanning**, v.

10, n. 1 1988, p. 128–138, 1987.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.

MURAD, J. R. DE L. **As propriedades físicas, mecânicas e meso-estrutural do bambu *Guadua weberbaueri* do Acre**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

NGUYEN, H. K.; FUJINAMI, S.; NAKAJIMA, K. Elastic modulus of ultrathin polymer films characterized by atomic force microscopy: The role of probe radius. **Polymer**, v. 87, p. 114–122, 2016.

NIELSEN, L. E.; BUCHDAHL, R. Mechanical properties of oriented polystyrene film. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 6, p. 488–493, 1950.

NOVAES, J. P. Z. **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO E EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DAS POLIAMIDAS 6 E 11 EM DIFERENTES ESTÁGIOS DE ENVELHECIMENTO**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2005.

OIML. **What is the OIML?** Disponível em: <<https://www.oiml.org/en/about/about-oiml>>. Acesso em: 29 nov. 2019.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992.

ORAL, I.; GUZEL, H.; AHMETLI, G. Measuring the Young's modulus of polystyrene-based composites by tensile test and pulse-echo method. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 9, p. 1893–1906, 2011.

PACHECO, C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de poliuretano dispersos em água com argilas hidrofílica e organofílica**. [s.l.] Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

PANDOLI, O. *et al.* Colloidal silver nanoparticles: An effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo. **RSC Advances**, v. 6, n. 100, p. 98325–98336, 2016.

PAZ, R. A. DA *et al.* Mechanical and thermomechanical properties of polyamide 6/Brazilian organoclay nanocomposites. **Polimeros**, v. 26, n. 1, p. 52–60, 2016.

PERES, N. R. **Obtenção e caracterização de celulose microfibrilada de casca de soja e seus nanocompósitos com polipropileno**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.

QIN, L. *et al.* Micromechanical properties of wood cell wall and interface compound middle lamella using quasi-static nanoindentation and dynamic modulus mapping.

Journal of Materials Science, v. 53, n. 1, p. 549–558, 2018.

REN, J. L.; SUN, R. C.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 4, p. 786–793, 2008.

REYES, H.; RODRÍGUEZA, J. ; CARDONA, L. . Análisis de la electrotransformación de lignina en la guadua “*Angustifolia Kunth*” del Quindío. **Revista Ciencia en Desarrollo**, v. 6, n. 1, p. 55–60, 2015.

RONG, M. Z. *et al.* The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 10, p. 1437–1447, 2001.

SANCHEZ CRUZ, M. L. **Caracterização física e mecânica de colmos inteiros do bambu da espécie *Phyllostachys aurea*: Comportamento à flambagem**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2002.

SCHEIRS, J. Historical Overview of Styrenic Polymers. *In*: PRIDDY, J. S. AND D. B. (Ed.). . **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd., 2003. p. 1–24.

SILVA, R. *et al.* Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

SIQUEIRA, I. S. DE. **INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS DE PINHO E EUCALIPTO NA HIDRATAÇÃO E COMPORTAMENTO MECÂNICO DE PASTAS DE CIMENTO Iolanda**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SMOLYAKOV, G. *et al.* AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 373–380, 2016.

SNEDDON, I. N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **International Journal of Engineering Science**, v. 3, n. 1, p. 47–57, 1965.

SOUZA, L. M. DE. **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS BLENIDAS DE POLIAMIDA 6 E 66 COM FIBROINA REFORÇADAS**. [s.l.] UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2018.

TRINDADE, I.; EVANGELISTA, M.; LAZARI, R. F. CONFIABILIDADE METROLÓGICA NAS MEDIÇÕES DE VOLUME. p. 1–3, 2003.

TRTIK, P.; KAUFMANN, J.; VOLZ, U. On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 215–221, 2012.

TURBAK, A.F. AND SNYDER, F.W. AND SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.; (United States)**, v. 37, n. , 1983.

TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. **Microfibrillated Cellulose**.

US 4374702 United States, 1983. Disponível em:

<<https://patentimages.storage.googleapis.com/f7/6f/9f/391f0430aa4ebc/US4374702.pdf>>

VANCSO, G. J.; SCHÖNHERR, H. Atomic Force Microscopy in Practice. *In: Scanning Force Microscopy of Polymers*. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. p. 25–76.

WANG, Y. *et al.* Studies on the nanostructure of the cell wall of bamboo using X-ray scattering. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1–3, p. 317–332, 2012.

WEISENHORN, A. L. *et al.* Forces in atomic force microscopy in air and water. **Applied Physics Letters**, v. 54, n. 26, p. 2651–2653, 1989.

YOUSSEFIAN, S.; RAHBAR, N. Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–13, 2015.

ZHAI, L. *et al.* Elastic moduli of cellulose nanofibers isolated from various cellulose resources by using aqueous counter collision. **Cellulose**, v. 25, n. 7, p. 4261–4268, 2018.

ZHU, H. *et al.* Tin anode for sodium-ion batteries using natural wood fiber as a mechanical buffer and electrolyte reservoir. **Nano Letters**, v. 13, n. 7, p. 3093–3100, 2013.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, v. 6, n. 9, p. 754–761, 2004.

ZOU, L. *et al.* Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 4, p. 1375–1379, 2009.

9

Anexos:

Anexo A:

Algoritmo de cálculo para o modelo JKR

Módulo principal

```
clc
clear all
close all
x=1.953125e-9:1.953125e-9:500e-9;
y=1.953125e-9:1.953125e-9:500e-9;
v=0.3;
nbins=16;
fileID = fopen('Módulo.txt','r');
formatSpec = '%f';
sizeA = [256 256];
E = fscanf(fileID,formatSpec,sizeA);
fileID = fopen('deformacion.txt','r');
formatSpec = '%f';
sizeB = [256 256];
def = fscanf(fileID,formatSpec,sizeB);
fileID = fopen('adesao.txt','r');
formatSpec = '%f';
sizeC = [256 256];
Fad = fscanf(fileID,formatSpec,sizeC);
R=10.58; %%radio de contacto
a=sqrt(R*def);
Wahd= (2/3)*(Fad/(pi*R));
Fldmt=(4/3)*E.*(sqrt(R*def.^3));
Eprom=E(:);
Eprom=sort(Eprom);
EpromDMT=mean(Eprom);
S1=std(Eprom);
der=sqrt(2*pi*((a.*Wahd)./E));
izq=(a.^2)/R;
i=der-izq;
K=(((1+(16)^(1/3))/3)^(3/2))*((Fldmt)./(sqrt(R*((def).^3))));
Ejkr=(((1-((v)^2))) * K);
Epromjkr=Ejkr(:);
Epromjk=sort(Epromjkr);
Ejkrmed=mean(Epromjk,'omitnan');
S2=std(Epromjk,'omitnan');
Flmax=max(max(Fldmt));
```

```

Fdmax=max(max(Fad));
amax=max(max(a));
Wahdmax=max(max(Wahd));
Ejkrmax=max(max(Ejkr));
Emax=max(max(E));
VCS=(3*Flmax)/(2*pi*amax)+2*((Fdmax+sqrt(Flmax*Fdmax+Fdmax^2))/(pi*amax^2));
Maguis=VCS*(R/(Wahdmax*Emax))^(1/3);
alpha=-(50/51)*((exp(-250*Maguis/231))-1);
Ejkr=flip(Ejkr');
Epromjklimp=chauvenet(Epromjk);
Epromlimp=chauvenet(Eprom);
figure (1)
surf(x,y,E)
shading interp
hold on
figure (2)
surf(x,y,Ejkr)
shading interp
hold on
figure(3)
hist(Eprom,nbins)
hold on
figure(4)
hist(Epromjk,nbins)
hold on
figure(5)
hist(Epromlimp,nbins)
hold on
figure(6)
hist(Epromjklimp,nbins)
hold on
Ua=S2/(sqrt(length(Ejkr)));
Ub=0.1e6/(sqrt(length(Ejkr)));
Uadmt=S1/(sqrt(length(Ejkr)));
U=[EpromDMT,S1, Uadmt,Ub;
Ejkrmed,S2, Ua,Ub];
csvwrite('U_1.csv',U);
csvwrite('Ejkr_1.csv',Ejkr)
csvwrite('histogramaDmt.csv',Eprom)
csvwrite('histogramajkr.csv',Epromjk)

```

Módulo de identificação e eliminação de outliers

```

function [x1] = chauvenet(x)
cont=0;
x1=x;
tau = (x-mean(x))./std(x);

```

```

chauv = norminv(1-1/4/length(x));
clean = []; outlier = []; index = [];

for n = 1:length(x)
    if abs(tau(n)) < chauv
    else
        x1(n)=NaN;
        cont=cont+1;
    end
end
cont

```

Anexo B: Resultados das medições para o poliestireno

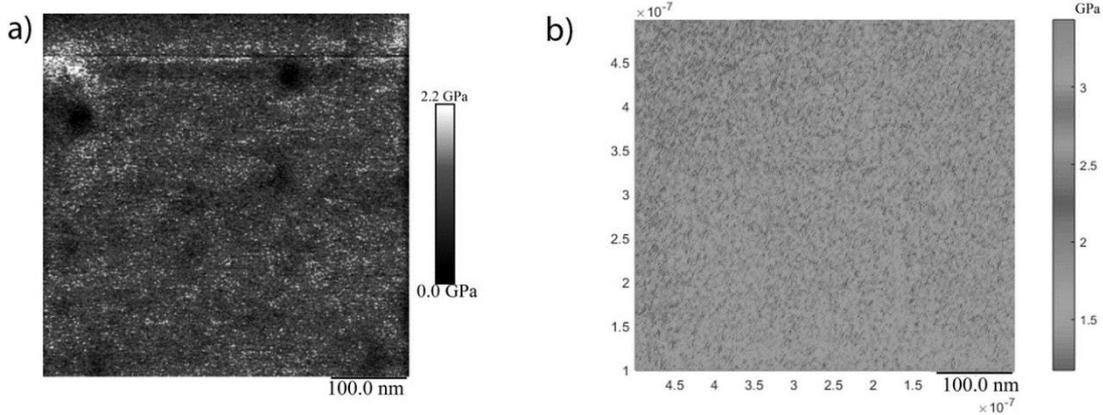


Figura 74: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 2)

Figura 74a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 74b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

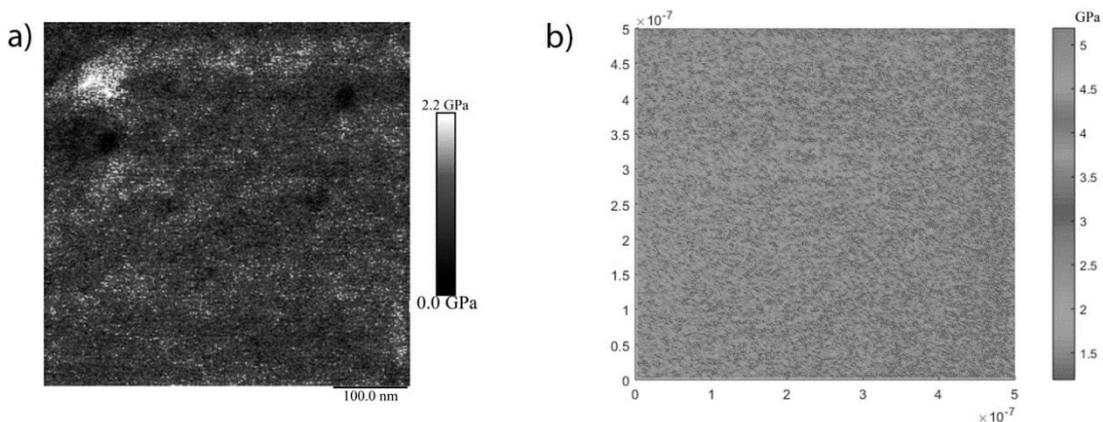


Figura 75: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 3)

Figura 75a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 75b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

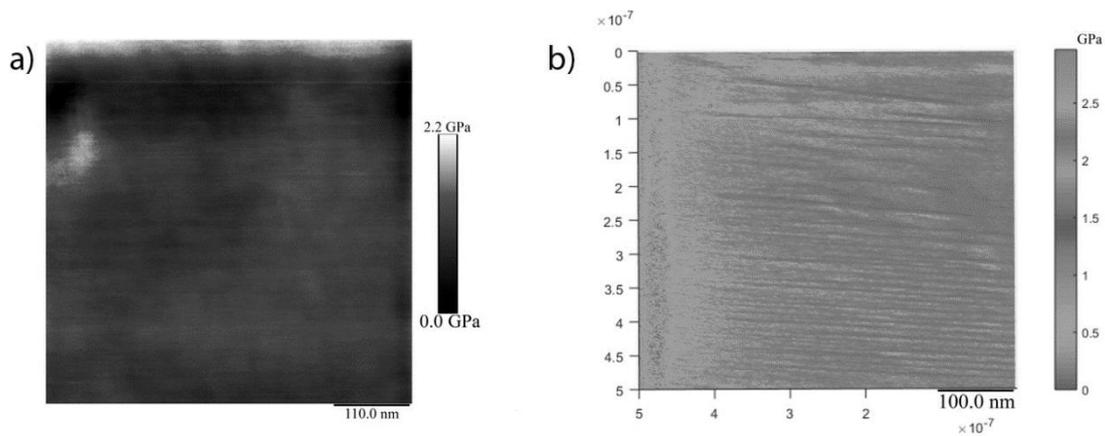


Figura 76: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 4)

Figura 76a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 76b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

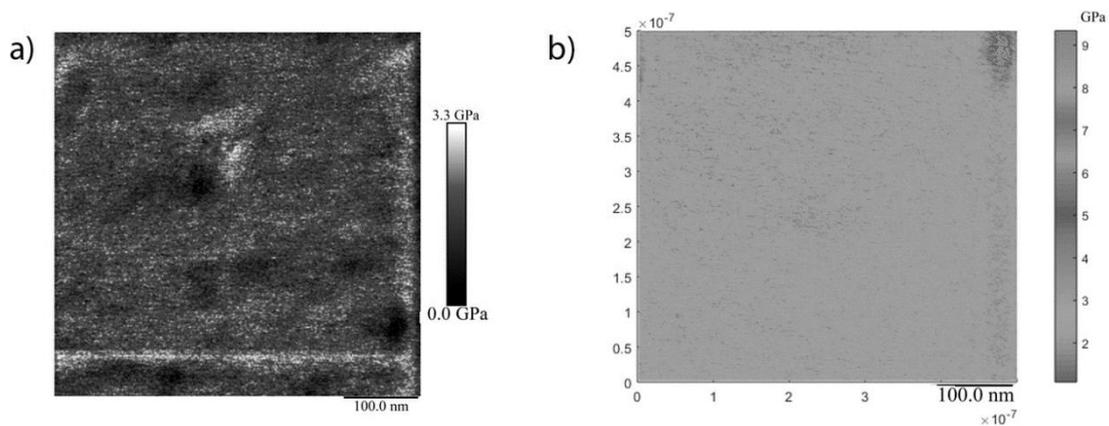


Figura 77: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 5)

Figura 77a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 77b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

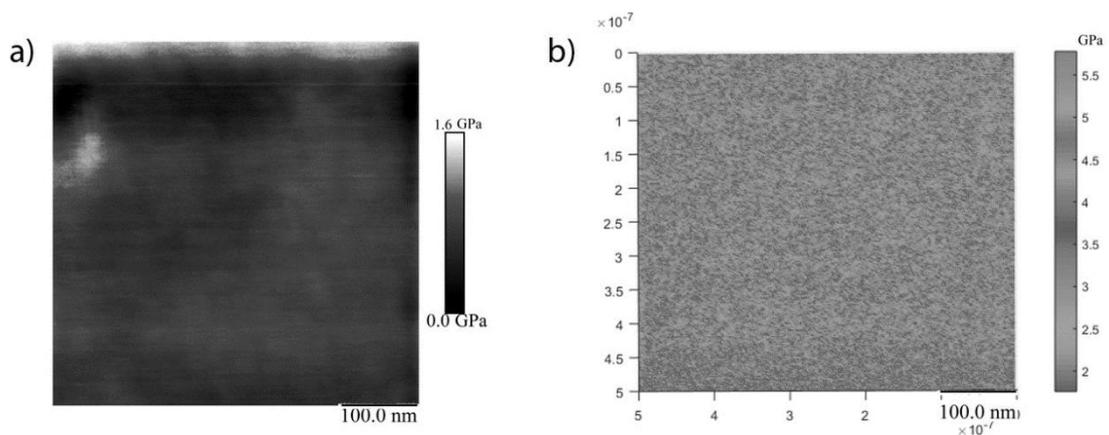


Figura 78: Caracterização mecânica do poliestireno (imagem 6)

Figura 78a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 78b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo C: Resultados das medições para poliamida

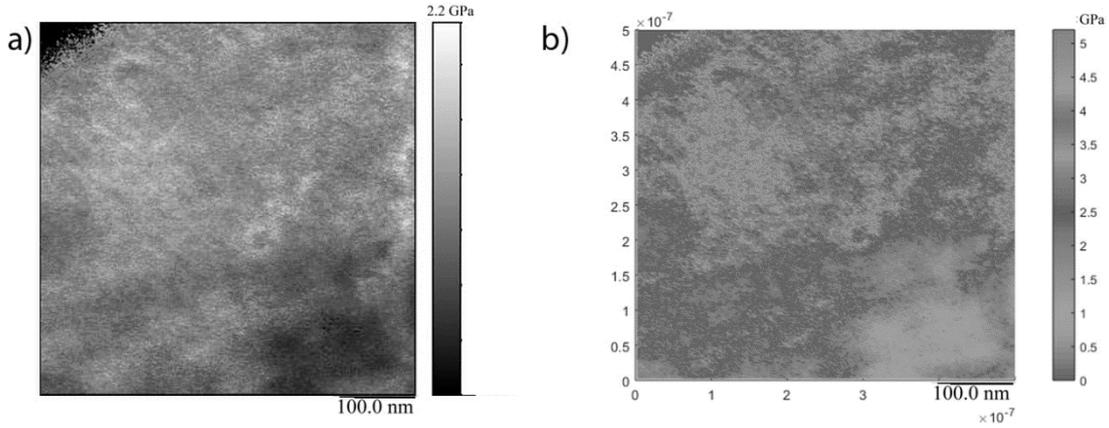


Figura 79: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 2)

Figura 79a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 79b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

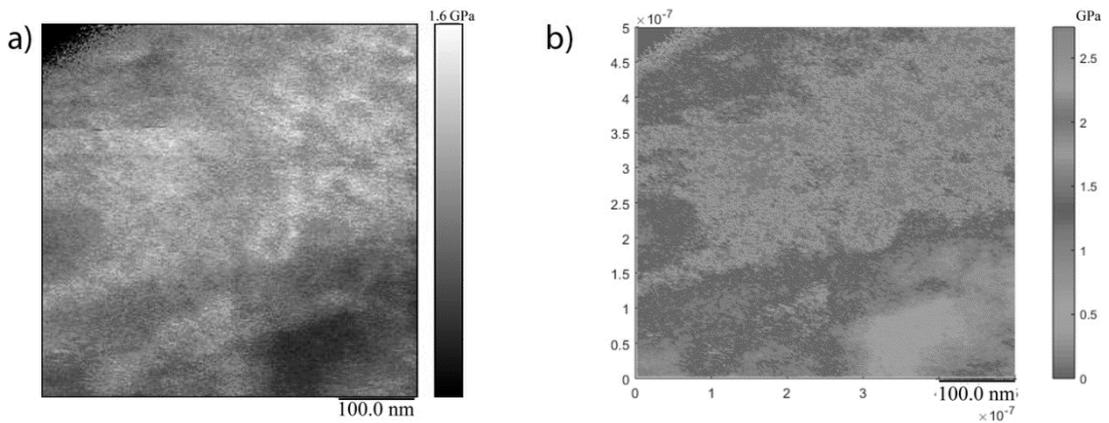


Figura 80: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 3)

Figura 80a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 80b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

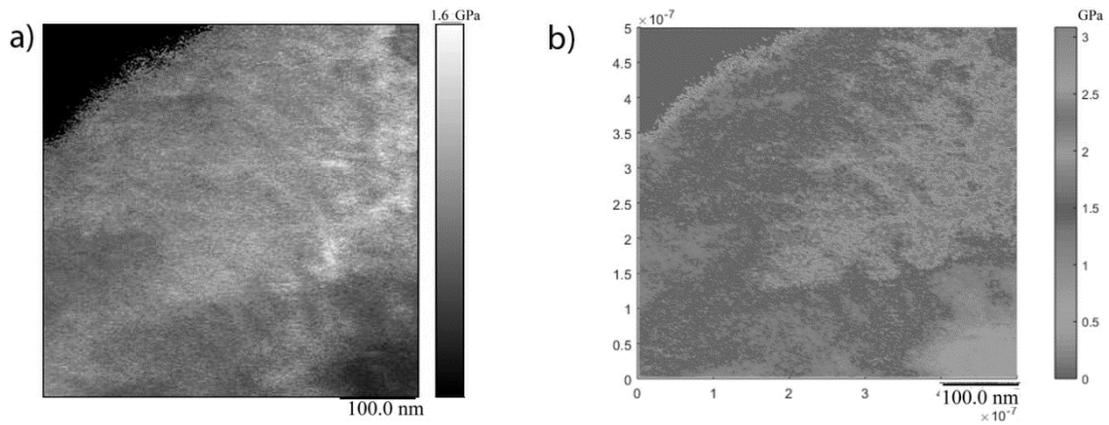


Figura 81: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 4)

Figura 81a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 81b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

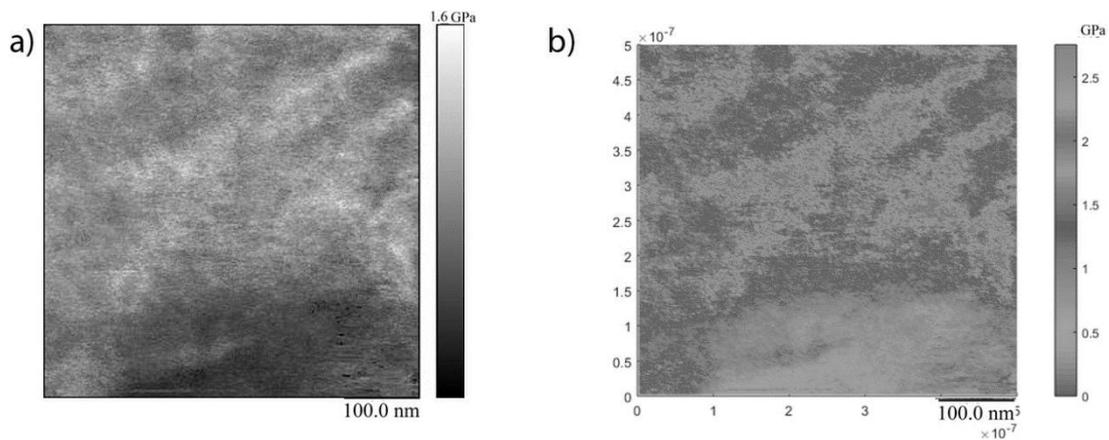


Figura 82: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 5)

Figura 82a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 82b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

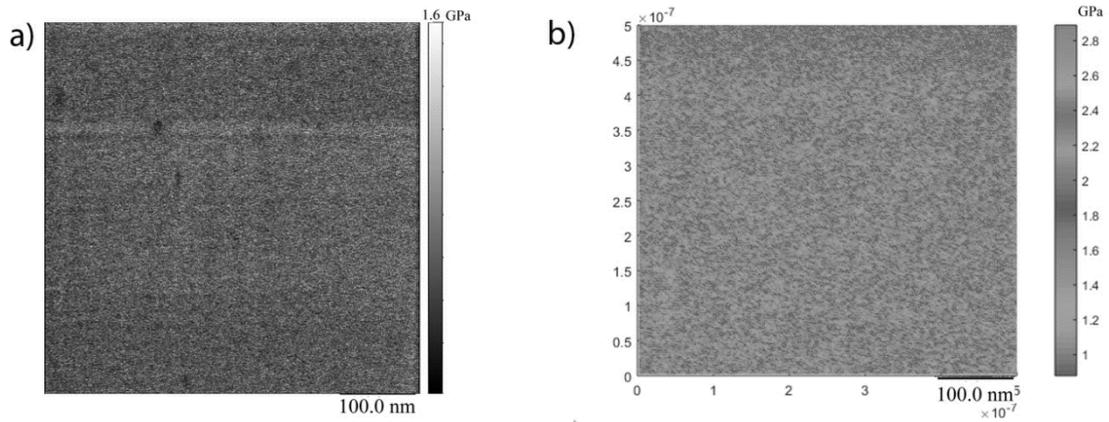


Figura 83: Caracterização mecânica da poliamida (imagem 6)

Figura 83a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 83b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo D: Resultados das medições para filme de eucalipto

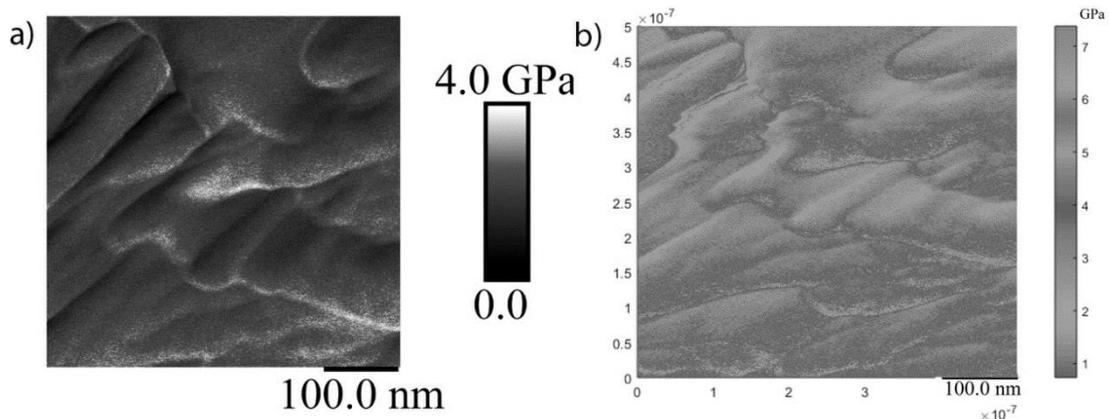


Figura 84: Caracterização mecânica do eucalipto (imagem 2)

Figura 84a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 84b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

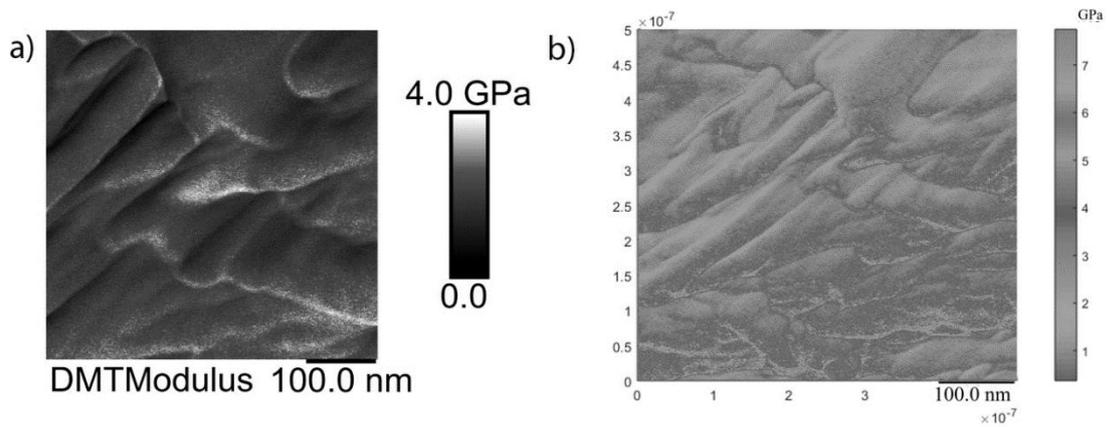


Figura 85: Caracterização mecânica do eucalipto (imagem 3)

Figura 85a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 85b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo E:

Resultados das medições para celulose microfibrilada

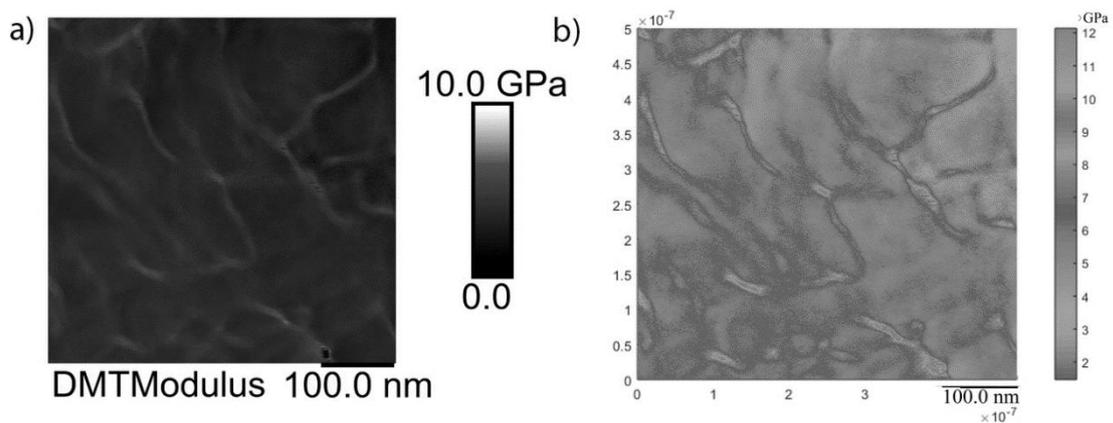


Figura 86: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada (imagem 2)

Figura 86a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 86b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

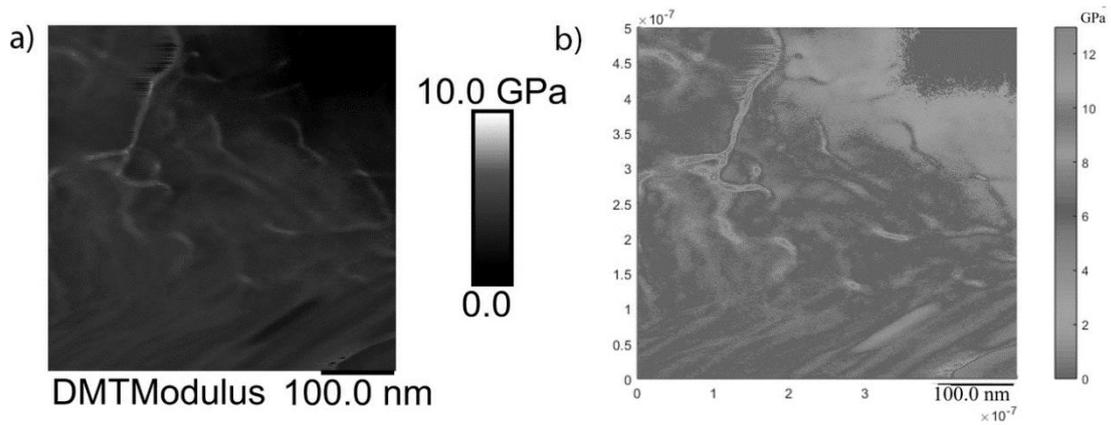


Figura 87: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada (imagem 3)

Figura 87a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 87b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo F:
Resultados das medições para celulose microfibrilada com ultrassom

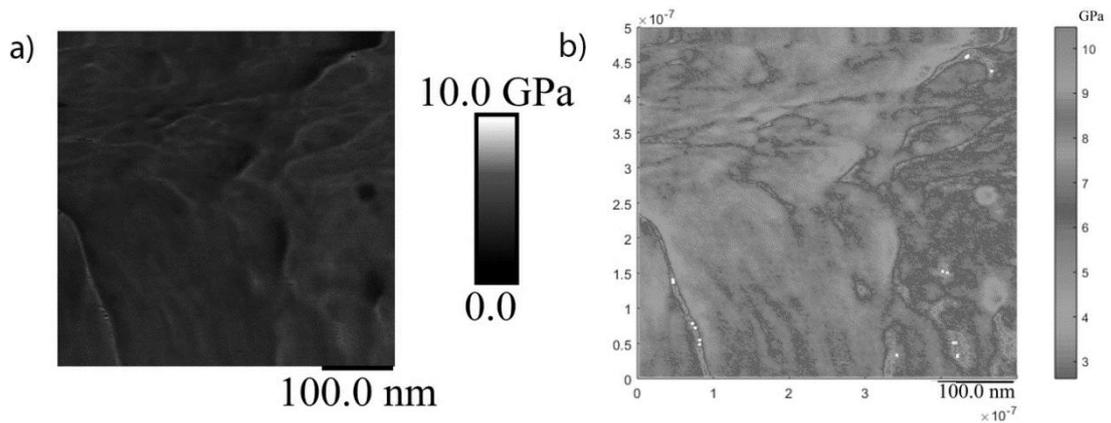


Figura 88: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada, exposta a ultrassom (imagem 2); Figura 88a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 88b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo

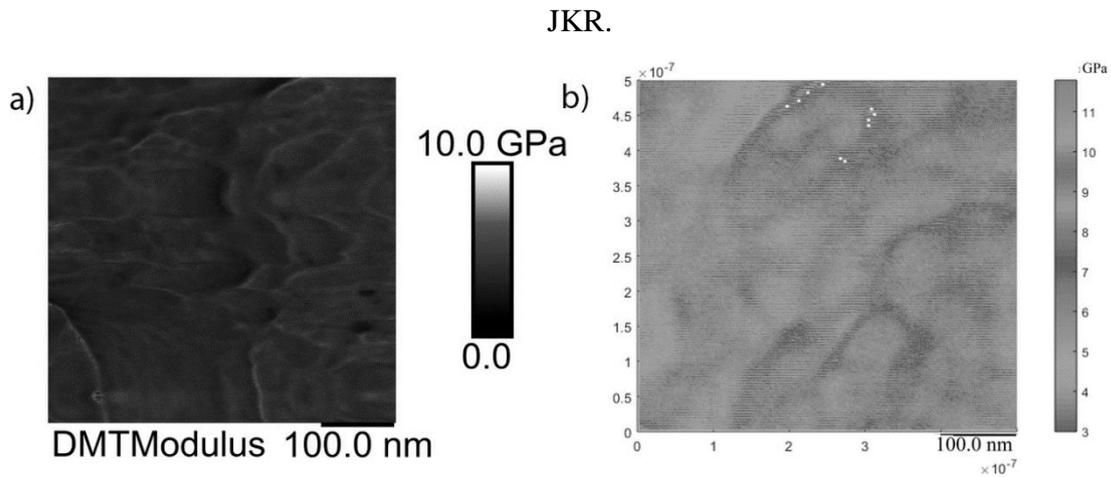


Figura 89: Caracterização mecânica da celulose microfibrilada, exposta a ultrassom (imagem 3); Figura 85a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 85b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo G

Resultados das medições para bambu externo

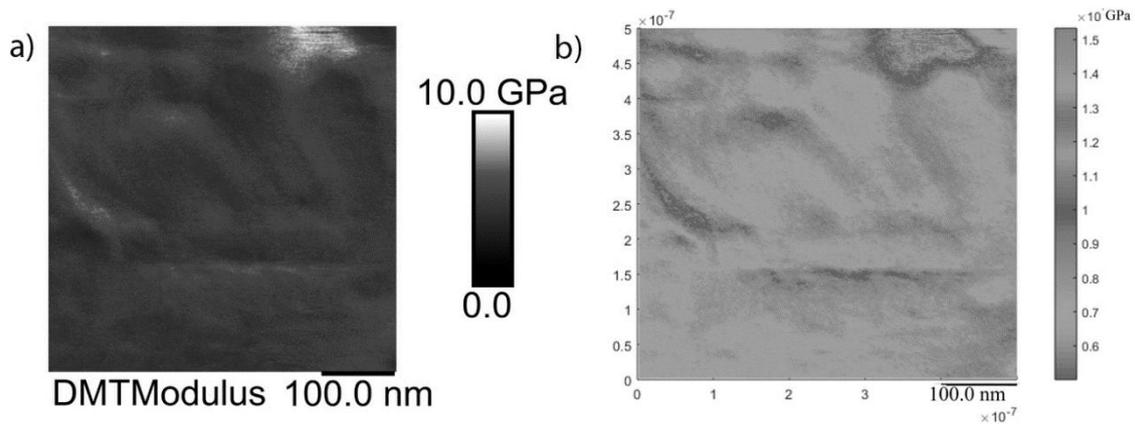


Figura 90: Caracterização mecânica do bambu externo (imagem 2)

Figura 90a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 90b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

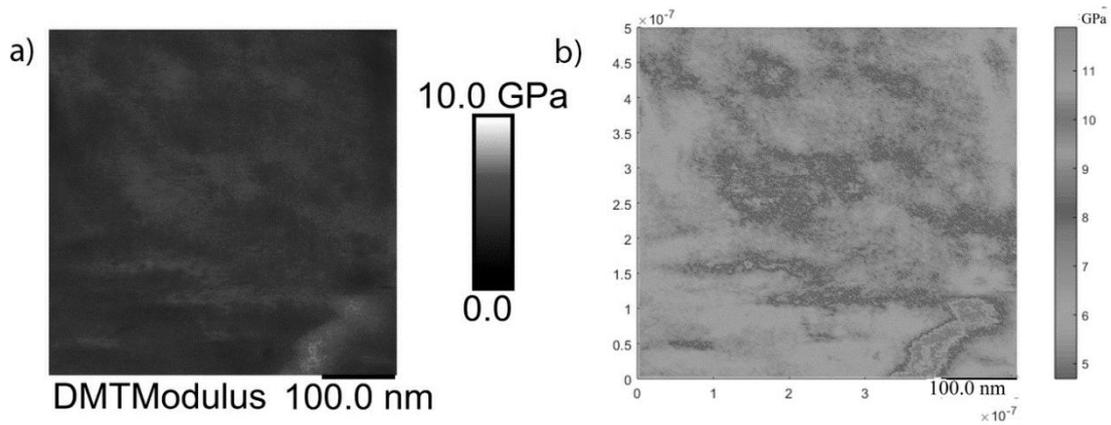


Figura 91: Caracterização mecânica do bambu externo (imagem 3)

Figura 91: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 91b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo H

Resultados das medições para de bambu natural (material extraído do meio)

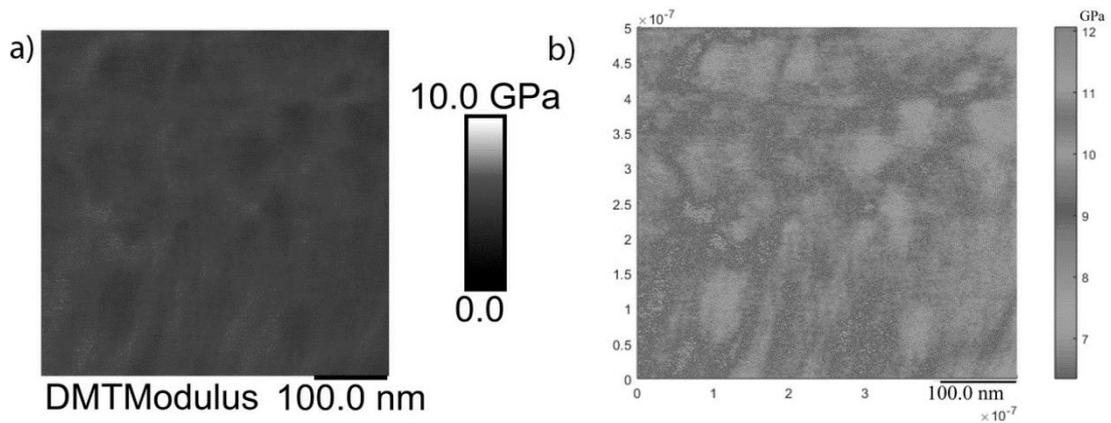


Figura 92: Caracterização mecânica do miolo de bambu natural (imagem 2)

Figura 92a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 92b: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

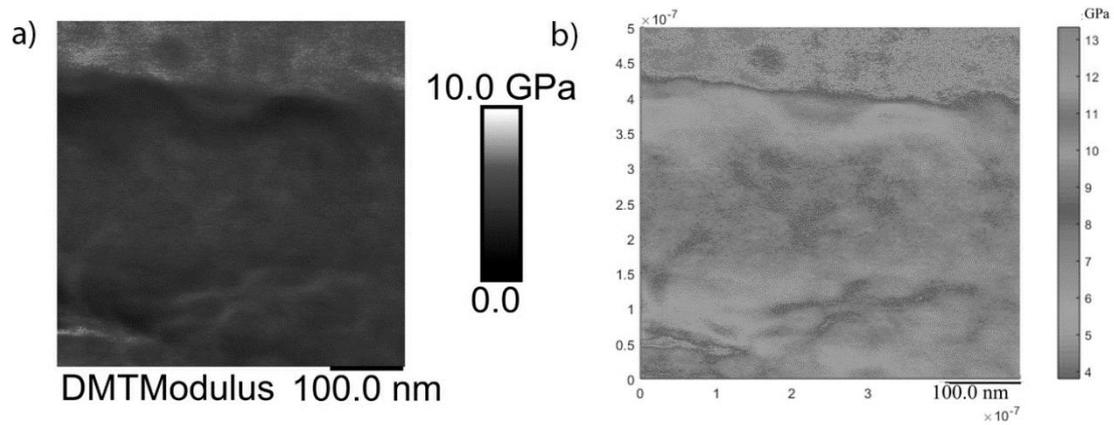


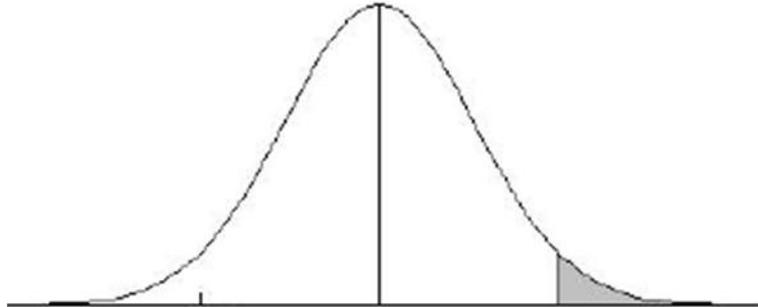
Figura 93: Caracterização mecânica do miolo de bambu natural (imagem 3)

Figura 93a: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo DMT; Figura 93: Mapeamento do módulo de elasticidade pelo Modelo JKR.

Anexo I

Tabela t de student

Tabela 18 Distribuição t de studente



α r	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646

Anexo J Resultados globais para o poliestireno e poliamida

Resultados “locais” do módulo de elasticidade e incertezas associadas para poliestireno, via modelo DMT

n	Replica 1 (GPa)	Replica 2 (GPa)	Replica 3 (GPa)	Replica 4 (GPa)	Replica 5 (GPa)	Replica 6 (GPa)	Media (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza tipo A (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza Expandida (GPa)
1	1,85667	1,818141	1,895888	1,856307	1,857073	1,818715	1,850466	0,029095	0,011878	0,011878	0,031
2	1,806616	1,769126	1,844725	1,806263	1,807009	1,769684	1,800571	0,028294	0,011551	0,011551	0,030
3	1,781498	1,744573	1,819143	1,781149	1,781885	1,745123	1,775562	0,027902	0,011391	0,011391	0,029
4	1,731352	1,695467	1,767888	1,731013	1,731729	1,696001	1,725575	0,027101	0,011064	0,011064	0,028
5	1,731352	1,695467	1,767888	1,731013	1,731729	1,696001	1,725575	0,027101	0,011064	0,011064	0,028
6	1,681207	1,64636	1,716725	1,680878	1,681572	1,646879	1,675604	0,026329	0,010749	0,010749	0,028
7	1,598768	1,565622	1,632519	1,598455	1,599115	1,566115	1,593432	0,025034	0,010220	0,010220	0,026
8	1,606035	1,5727	1,63998	1,60572	1,606384	1,573196	1,600669	0,025177	0,010278	0,010278	0,026
9	1,598768	1,565622	1,632519	1,598455	1,599115	1,566115	1,593432	0,025034	0,010220	0,010220	0,026
10	1,655996	1,621623	1,69096	1,655672	1,656356	1,622134	1,650457	0,025949	0,010594	0,010594	0,027
11	1,730984	1,695099	1,76752	1,730645	1,73136	1,695633	1,725207	0,027101	0,011064	0,011064	0,028
12	1,705957	1,670545	1,741939	1,705624	1,706328	1,671072	1,700244	0,026721	0,010909	0,010909	0,028
13	1,655812	1,621439	1,690775	1,655488	1,656172	1,62195	1,650273	0,025949	0,010594	0,010594	0,027
14	1,598768	1,565622	1,632519	1,598455	1,599115	1,566115	1,593432	0,025034	0,010220	0,010220	0,026
15	1,856026	1,817589	1,895244	1,855663	1,856429	1,818163	1,849852	0,029054	0,011861	0,011861	0,030
16	1,780854	1,743929	1,818407	1,780505	1,781241	1,744479	1,774902	0,027873	0,011379	0,011379	0,029
17	1,805788	1,768391	1,843897	1,805435	1,806181	1,768948	1,799773	0,028253	0,011534	0,011534	0,030
18	1,755735	1,719376	1,792826	1,755391	1,756116	1,719918	1,749894	0,027481	0,011219	0,011219	0,029
19	1,805696	1,768299	1,843805	1,805343	1,806089	1,768856	1,799681	0,028253	0,011534	0,011534	0,030
.
65520	1,32338	1,2959	1,351314	1,323121	1,323667	1,296309	1,318948	0,020739	0,008467	0,008467	0,022
65521	1,39846	1,369468	1,427966	1,398186	1,398764	1,3699	1,393791	0,021891	0,008937	0,008937	0,023
65522	1,498475	1,467406	1,530109	1,498182	1,498801	1,467868	1,493474	0,023464	0,009579	0,009579	0,025
65523	1,573555	1,540974	1,606761	1,573247	1,573897	1,54146	1,568316	0,024616	0,010049	0,010050	0,026
65524	1,648635	1,61445	1,683414	1,648313	1,648994	1,614959	1,643128	0,025809	0,010536	0,010536	0,027
65525	1,473356	1,442852	1,504435	1,473068	1,473676	1,443307	1,468449	0,023044	0,009408	0,009408	0,024
65526	1,448237	1,418207	1,478853	1,447954	1,448552	1,418654	1,44341	0,022692	0,009264	0,009264	0,024
65527	1,448145	1,418115	1,478761	1,447862	1,44846	1,418562	1,443318	0,022692	0,009264	0,009264	0,024
65528	1,548252	1,516145	1,580904	1,547949	1,548589	1,516623	1,543077	0,024236	0,009894	0,009894	0,025
65529	1,448053	1,418023	1,478577	1,44777	1,448368	1,41847	1,44321	0,022663	0,009252	0,009252	0,024
65530	1,573187	1,540606	1,606393	1,572879	1,573529	1,541092	1,567948	0,024616	0,010049	0,010050	0,026
65531	1,62324	1,589621	1,657464	1,622923	1,623593	1,590122	1,617827	0,025388	0,010365	0,010365	0,027
65532	1,623148	1,589529	1,657372	1,622831	1,623501	1,59003	1,617735	0,025388	0,010365	0,010365	0,027
65533	1,723255	1,687558	1,759606	1,722918	1,72363	1,68809	1,71751	0,026961	0,011007	0,011007	0,028
65534	1,598768	1,565622	1,632519	1,598455	1,599115	1,566115	1,593432	0,025034	0,010220	0,010220	0,026
65535	1,497831	1,466762	1,529464	1,497538	1,498156	1,467225	1,492829	0,023464	0,009579	0,009579	0,025
65536	1,372605	1,344179	1,401557	1,372337	1,372904	1,344603	1,368031	0,021471	0,008765	0,008765	0,023

Resultados “locais” do módulo de elasticidade e incertezas associadas para poliestireno, via modelo JKR

n	Replica 1 (GPa)	Replica 2 (GPa)	Replica 3 (GPa)	Replica 4 (GPa)	Replica 5 (GPa)	Replica 6 (GPa)	Media (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza tipo A (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza Expandida (GPa)
1	3,410443	3,339803	3,482497	3,409775	3,411184	3,340857	3,399093	0,053389	0,021796	0,021796	0,056
2	3,368394	3,298605	3,439524	3,367735	3,369126	3,299645	3,357171	0,052729	0,021527	0,021527	0,055
3	3,346496	3,277087	3,417255	3,345841	3,347223	3,278120	3,335337	0,052447	0,021411	0,021412	0,055
4	3,346680	3,272770	3,417347	3,346025	3,347407	3,278304	3,335506	0,052419	0,021400	0,021400	0,055
5	3,338031	3,268902	3,408421	3,337378	3,338756	3,269933	3,326904	0,052209	0,021314	0,021314	0,055
6	3,310152	3,241498	3,379987	3,309504	3,310871	3,242520	3,299089	0,051828	0,021159	0,021159	0,054
7	3,310428	3,241774	3,380263	3,309780	3,311147	3,242796	3,299365	0,051828	0,021159	0,021159	0,054
8	3,302883	3,234417	3,372625	3,302237	3,303601	3,235437	3,291867	0,051717	0,021113	0,021113	0,054
9	3,295706	3,227428	3,365355	3,295061	3,296423	3,228446	3,284736	0,051606	0,021068	0,021068	0,054
10	3,273808	3,205910	3,342903	3,273167	3,274519	3,206921	3,262871	0,051267	0,020930	0,020930	0,054
11	3,273808	3,205910	3,342903	3,273167	3,274519	3,206921	3,262871	0,051267	0,020930	0,020930	0,054
12	3,273808	3,205910	3,342903	3,273167	3,274519	3,206921	3,262871	0,051267	0,020930	0,020930	0,054
13	3,273992	3,206093	3,342995	3,273351	3,274703	3,207104	3,263040	0,051238	0,020918	0,020918	0,054
14	3,271324	3,203519	3,340326	3,270684	3,272035	3,204529	3,260403	0,051197	0,020901	0,020901	0,054
15	3,269667	3,201955	3,338762	3,269028	3,270378	3,202965	3,258792	0,051185	0,020896	0,020896	0,054
16	3,259454	3,191840	3,328271	3,258817	3,260163	3,192846	3,248565	0,051056	0,020844	0,020844	0,054
17	3,237648	3,170597	3,306095	3,237014	3,238352	3,171597	3,226884	0,050694	0,020696	0,020696	0,053
18	3,237556	3,170505	3,305911	3,236923	3,238260	3,171505	3,226777	0,050665	0,020684	0,020684	0,053
19	3,228999	3,162045	3,297169	3,228367	3,229701	3,163042	3,218220	0,050565	0,020643	0,020643	0,053
.
65520	1,478969	1,448278	1,510232	1,478679	1,479290	1,448735	1,474030	0,023183	0,009464	0,009464	0,024
65521	1,478969	1,448278	1,510232	1,478679	1,479290	1,448735	1,474030	0,023183	0,009464	0,009464	0,024
65522	1,478693	1,448002	1,509956	1,478403	1,479014	1,448459	1,473755	0,023183	0,009464	0,009464	0,024
65523	1,478969	1,448278	1,510232	1,478679	1,479290	1,448735	1,474030	0,023183	0,009464	0,009464	0,024
65524	1,482281	1,451681	1,513545	1,481991	1,482603	1,452138	1,477373	0,023143	0,009448	0,009448	0,024
65525	1,460199	1,429886	1,491000	1,459913	1,460516	1,430337	1,455309	0,022874	0,009338	0,009338	0,024
65526	1,460199	1,429886	1,491000	1,459913	1,460516	1,430337	1,455309	0,022874	0,009338	0,009338	0,024
65527	1,442717	1,412873	1,473148	1,442435	1,443030	1,413319	1,437920	0,022553	0,009207	0,009207	0,024
65528	1,442809	1,412965	1,473240	1,442527	1,443122	1,413411	1,438012	0,022553	0,009207	0,009207	0,024
65529	1,442717	1,412873	1,473148	1,442435	1,443030	1,413319	1,437920	0,022553	0,009207	0,009207	0,024
65530	1,423855	1,394298	1,453916	1,423576	1,424164	1,394737	1,419091	0,022312	0,009109	0,009109	0,023
65531	1,409869	1,380687	1,439653	1,409593	1,410176	1,381123	1,405183	0,022061	0,009006	0,009006	0,023
65532	1,406281	1,377101	1,435880	1,406006	1,406587	1,377535	1,401565	0,022003	0,008983	0,008983	0,023
65533	1,373433	1,345007	1,402385	1,373165	1,373732	1,345431	1,368859	0,021471	0,008765	0,008765	0,023
65534	1,351351	1,323304	1,379840	1,351087	1,351645	1,323722	1,346825	0,021161	0,008639	0,008639	0,022
65535	1,351351	1,323304	1,379840	1,351087	1,351645	1,323722	1,346825	0,021161	0,008639	0,008639	0,022
65536	1,351351	1,323304	1,379840	1,351087	1,351645	1,323722	1,346825	0,021161	0,008639	0,008639	0,022

Resultados “locais” do módulo de elasticidade e incertezas associadas para poliamida, via modelo DMT

n	Replica 1	Replica 2	Replica 3	Replica 4	Replica 5	Replica 6	Media	Desvio Padrão	Incerteza tipo A	Incerteza combinada	Incerteza Expandida
	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
1	1,096932	1,094803	1,106520	1,074571	1,098456	1,096460	1,094624	0,010649	0,004348	0,004348	0,011
2	0,807954	0,806384	0,815015	0,791483	0,809072	0,807609	0,806253	0,007844	0,003202	0,003202	0,008
3	0,944827	0,943016	0,953128	0,925564	0,946120	0,944422	0,942846	0,009182	0,003749	0,003749	0,010
4	0,813357	0,811775	0,820465	0,796774	0,814486	0,813001	0,811643	0,007897	0,003224	0,003224	0,008
5	0,681850	0,680525	0,687810	0,667946	0,682796	0,681553	0,680413	0,006621	0,002703	0,002703	0,007
6	0,550352	0,549284	0,555165	0,539137	0,551116	0,550113	0,549195	0,005342	0,002181	0,002181	0,006
7	0,821472	0,819875	0,828654	0,804728	0,822611	0,822114	0,819742	0,007974	0,003255	0,003255	0,008
8	0,689964	0,688625	0,695999	0,675901	0,690921	0,689665	0,688513	0,006699	0,002735	0,002735	0,007
9	0,692666	0,691325	0,698719	0,678546	0,693632	0,692366	0,691209	0,006725	0,002745	0,002745	0,007
10	0,695368	0,694016	0,701449	0,681192	0,696335	0,695067	0,693904	0,006752	0,002756	0,002756	0,007
11	0,832278	0,830657	0,839553	0,815310	0,833438	0,831918	0,830526	0,008081	0,003299	0,003299	0,008
12	1,103397	1,101221	1,113004	1,080911	1,104905	1,102955	1,101066	0,010701	0,004368	0,004368	0,011
13	0,837681	0,836058	0,845003	0,820601	0,838842	0,837320	0,835918	0,008134	0,003321	0,003321	0,009
14	0,840392	0,838758	0,847742	0,823256	0,841563	0,840030	0,838623	0,008162	0,003332	0,003332	0,009
15	0,977321	0,975399	0,985902	0,957365	0,978713	0,976909	0,975268	0,009512	0,003883	0,003883	0,010
16	1,096932	1,094803	1,106520	1,074571	1,098456	1,096460	1,094624	0,010649	0,004348	0,004348	0,011
17	1,096932	1,094803	1,106520	1,074571	1,098456	1,096460	1,094624	0,010649	0,004348	0,004348	0,011
18	1,096932	1,094803	1,106520	1,074571	1,098456	1,096460	1,094624	0,010649	0,004348	0,004348	0,011
19	0,988091	0,986163	0,996765	0,967946	0,989484	0,987675	0,986021	0,009604	0,003921	0,003921	0,010
.
65520	1,162907	1,160606	1,173074	1,139203	1,164519	1,162359	1,160445	0,011288	0,004608	0,004608	0,012
65521	1,096932	1,094803	1,106520	1,074571	1,098456	1,096460	1,094624	0,010649	0,004348	0,004348	0,011
65522	1,034046	1,032000	1,043093	1,012965	1,035448	1,033620	1,031862	0,010040	0,004099	0,004099	0,011
65523	1,170984	1,168679	1,181244	1,147093	1,172598	1,170434	1,168505	0,011379	0,004645	0,004645	0,012
65524	1,039524	1,037475	1,048571	1,018349	1,040927	1,039097	1,037324	0,010075	0,004113	0,004113	0,011
65525	1,310615	1,308048	1,322087	1,283912	1,312441	1,310032	1,307856	0,012722	0,005194	0,005194	0,013
65526	1,044908	1,042857	1,054049	1,023639	1,046405	1,044480	1,042723	0,010138	0,004139	0,004139	0,011
65527	1,315999	1,313430	1,327472	1,289203	1,317826	1,315415	1,313224	0,012757	0,005208	0,005208	0,013
65528	1,587091	1,584003	1,600988	1,554766	1,589340	1,586444	1,583772	0,015407	0,006290	0,006290	0,016
65529	1,187231	1,184917	1,197585	1,163058	1,188848	1,186677	1,184719	0,011506	0,004697	0,004697	0,012
65530	1,055678	1,053620	1,064912	1,034128	1,057177	1,055247	1,053460	0,010265	0,004191	0,004191	0,011
65531	1,192616	1,190299	1,203062	1,168349	1,194234	1,192060	1,190103	0,011562	0,004720	0,004720	0,012
65532	1,463707	1,460872	1,476486	1,433912	1,465747	1,463089	1,460636	0,014192	0,005794	0,005794	0,015
65533	1,332246	1,329668	1,343905	1,305075	1,334076	1,331659	1,329438	0,012940	0,005283	0,005283	0,014
65534	1,200693	1,198371	1,211233	1,176239	1,202405	1,200136	1,198179	0,011660	0,004760	0,004760	0,012
65535	0,934986	0,933180	0,943194	0,915929	0,936277	0,934584	0,933025	0,009084	0,003708	0,003708	0,010
65536	1,474569	1,471728	1,487441	1,444494	1,476612	1,473948	1,471465	0,014318	0,005845	0,005845	0,015

Resultados “locais” do módulo de elasticidade e incertezas associadas para poliamida, via modelo JKR

n	Replica 1 (GPa)	Replica 2 (GPa)	Replica 3 (GPa)	Replica 4 (GPa)	Replica 5 (GPa)	Replica 6 (GPa)	Media (GPa)	Desvio Padrão (GPa)	Incerteza tipo A (GPa)	Incerteza combinada (GPa)	Incerteza Expandida (GPa)
1	1,546296	1,543294	1,559812	1,514773	1,548443	1,545630	1,543041	0,015013	0,006129	0,00613	0,016
2	1,138955	1,136759	1,148935	1,115719	1,140469	1,138412	1,136541	0,011063	0,004517	0,00452	0,012
3	1,331875	1,329297	1,343627	1,304704	1,333705	1,331287	1,329082	0,012961	0,005291	0,00529	0,014
4	1,146567	1,144368	1,156548	1,123145	1,148177	1,146023	1,144138	0,011140	0,004548	0,00455	0,012
5	0,961167	0,959347	0,969562	0,941585	0,962463	0,960758	0,959147	0,009323	0,003806	0,00381	0,010
6	0,775804	0,774297	0,782594	0,759998	0,776879	0,775466	0,774173	0,007530	0,003074	0,00307	0,008
7	1,157987	1,155781	1,168153	1,134376	1,159598	1,157532	1,155571	0,011256	0,004595	0,00460	0,012
8	0,972586	0,970760	0,981074	0,952816	0,973977	0,972175	0,970565	0,009421	0,003846	0,00385	0,010
9	0,976393	0,974564	0,984974	0,956529	0,977784	0,975980	0,974371	0,009477	0,003869	0,00387	0,010
10	0,980199	0,978368	0,988780	0,960242	0,981591	0,979786	0,978161	0,009513	0,003884	0,00388	0,010
11	1,173212	1,170906	1,183472	1,149320	1,174827	1,172754	1,170748	0,011383	0,004647	0,00465	0,012
12	1,555432	1,552362	1,568957	1,523671	1,557490	1,554793	1,552118	0,015099	0,006164	0,00616	0,016
13	1,180825	1,178515	1,191178	1,156746	1,182441	1,180365	1,178345	0,011474	0,004684	0,00468	0,012
14	1,184632	1,182319	1,194985	1,160552	1,186341	1,184171	1,182167	0,011481	0,004687	0,00469	0,012
15	1,377645	1,374949	1,389770	1,349537	1,379669	1,377139	1,374785	0,013414	0,005476	0,00548	0,014
16	1,546296	1,543294	1,559812	1,514773	1,548443	1,545630	1,543041	0,015013	0,006129	0,00613	0,016
17	1,546296	1,543294	1,559812	1,514773	1,548443	1,545630	1,543041	0,015013	0,006129	0,00613	0,016
18	1,546296	1,543294	1,559812	1,514773	1,548443	1,545630	1,543041	0,015013	0,006129	0,00613	0,016
19	1,392871	1,390166	1,405089	1,364481	1,394805	1,392269	1,389947	0,013531	0,005524	0,00552	0,014
.
.
65520	1,639267	1,636058	1,653630	1,605911	1,641526	1,638515	1,635818	0,015897	0,006490	0,00649	0,017
65521	1,546296	1,543294	1,559812	1,514773	1,548443	1,545630	1,543041	0,015013	0,006129	0,00613	0,016
65522	1,457673	1,454748	1,470358	1,427971	1,459619	1,457056	1,454571	0,014129	0,005768	0,00577	0,015
65523	1,650686	1,647471	1,665143	1,617050	1,652947	1,649931	1,647205	0,016023	0,006541	0,00654	0,017
65524	1,465378	1,462449	1,478157	1,435490	1,467326	1,464759	1,462260	0,014220	0,005805	0,00581	0,015
65525	1,847505	1,843905	1,863642	1,809841	1,850083	1,846705	1,843614	0,017935	0,007322	0,00732	0,019
65526	1,472991	1,470058	1,485863	1,443009	1,475033	1,472371	1,469888	0,014283	0,005831	0,00583	0,015
65527	1,855118	1,851514	1,871255	1,817359	1,857697	1,854316	1,851210	0,017971	0,007337	0,00734	0,019
65528	2,237246	2,232877	2,256833	2,191710	2,240453	2,236355	2,232579	0,021710	0,008863	0,00886	0,023
65529	1,673617	1,670297	1,688168	1,639513	1,675883	1,672764	1,670040	0,016217	0,006621	0,00662	0,017
65530	1,488124	1,485275	1,501182	1,457767	1,490262	1,487500	1,485018	0,014472	0,005908	0,00591	0,015
65531	1,681137	1,677906	1,695874	1,646938	1,683497	1,680375	1,677621	0,016304	0,006656	0,00666	0,017
65532	2,063357	2,059362	2,081359	2,021289	2,066161	2,062414	2,058990	0,020020	0,008173	0,00817	0,021
65533	1,878050	1,874340	1,894466	1,839729	1,880632	1,877149	1,874061	0,018241	0,007447	0,00745	0,019
65534	1,692556	1,689319	1,707387	1,658077	1,695011	1,691792	1,689024	0,016438	0,006711	0,00671	0,017
65535	1,318042	1,315471	1,329608	1,291152	1,319869	1,317457	1,315266	0,012813	0,005231	0,00523	0,013
65536	2,078676	2,074672	2,096771	2,036233	2,081482	2,077729	2,074260	0,020182	0,008239	0,00824	0,021