

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Prata em Matrizes de Hidrogéis Eletro-
termossensíveis**

Mateus Coli

Itajubá, dezembro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Mateus Coli

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Prata em Matrizes de Hidrogéis Eletro-
termossensíveis**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não Metais

Orientador: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González

Dezembro de 2013

Itajubá

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá
Bibliotecária Jacqueline Rodrigues de Oliveira Balducci- CRB_6/1698

C696s

Coli, Mateus.

Síntese e caracterização de nanopartículas de prata em matrizes de hidrogéis eletro-termossensíveis. / Mateus Coli. – Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

101 p. : il.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Elena Leyva González.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Poli(N-Isopropilacrilamida). 2. Polianilina. 3. Hidrogéis.
4. Prata. I. González, Maria Elena Leyva, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Mateus Coli

**Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Prata em Matrizes de Hidrogéis Eletro-
termossensíveis**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 02 de dezembro de 2013, conferindo ao autor o título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca Examinadora:

Profª. Dra. Maria Elena Leyva González (Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Gerson Bernardo da Cruz

Prf. Dr. Filiberto González Garcia

Itajubá

2013

AGRADECIMENTOS

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta dissertação, e em especial para:

- Maria Elena Leyva Gonzalez por tudo;
- Ana Helena Bressiani;
- Charlene Aparecida Ribeiro.

SUMÁRIO

| | |
|---|----------|
| Lista de Figuras..... | VII |
| Lista de Tabelas | X |
| Lista de Abreviaturas | XI |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XIV |
| PRODUÇÃO CIENTÍFICA..... | XV |
| 1.0 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2.0 OBJETIVOS..... | 3 |
| 2.1 Objetivos Gerais..... | 3 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 3 |
| 3.0. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Hidrogéis..... | 5 |
| 3.2 Hidrogéis Inteligentes..... | 6 |
| 3.3 Hidrogéis Termossensíveis | 6 |
| 3.4 Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm)..... | 8 |
| 3.5 Limitações dos hidrogéis de PNIPAAm..... | 11 |
| 3.6 Hidrogéis com respostas rápidas | 11 |
| 3.7 Processo de Difusão em Hidrogéis..... | 12 |
| 3.8 A termodinâmica do processo de Intumescimento de Hidrogéis..... | 15 |
| 3.9 Polímeros Condutores | 20 |
| 3.10 Polianilina | 23 |
| 3.11 Síntese da Polianilina | 23 |
| 3.12 Estados de Oxidação da Polianilina | 25 |
| 3.13 Processo de Condução Elétrica na Polianilina..... | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 4.0 MATERIAIS E MÉTODOS | 27 |
| 4.1 Materiais Utilizados | 27 |
| 4.2 Equipamentos | 30 |
| 4.3 Método de Síntese do Material PNIPAAm-PANI-Ag | 31 |
| 4.3.1 ETAPA 1: Síntese do Hidrogel de PNIPAAm..... | 31 |
| 4.3.2 Etapa 2: síntese da Rede semi-interpenetrantes PNIPAAm-PANI. | 33 |
| 4.3.3 Etapa 3: síntese das redes semi-interpenetrantes híbridas PNIPAAm-PANI-Ag ... | 34 |
| 4.4 Técnicas de Caracterização do Material PNIPAAm-PANI-Ag..... | 35 |
| 4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 35 |
| 4.4.2 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)..... | 36 |
| 4.4.3 Análise de intumescimento | 37 |
| 4.4.4 Análise da Retenção de água nos hidrogéis | 38 |
| 4.4.5 Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão | 39 |
| 4.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). | 40 |
| 4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 41 |
| 4.4.8 Análise por Energia Dispersiva de Raio X (EDX)..... | 42 |
| 4.4.9 Difração de Raios X (DRX)..... | 43 |
| 4.4. 10 Voltametria Cíclica..... | 44 |
| 5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 5.1 Caracterização no infravermelho | 47 |
| 5.2 Caracterização no Ultravioleta Visível..... | 55 |
| 5.3 Análise de Intumescimento..... | 56 |
| 5.4 Análise da Retenção de Água nos Hidrogéis..... | 59 |
| 5.5 Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão..... | 61 |
| 5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 64 |
| 5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Energia dispersiva de Raio X (EDX) | 66 |

| | |
|---|-----------|
| 5.8 Difração de Raios X | 67 |
| 5.9 Voltametria Cíclica | 68 |
| 6.0 CONCLUSÕES | 73 |
| 7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 75 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama de fases para: A - um sistema LCST e B - sistema UCST..... | 7 |
| Figura 2 - Estrutura química da Acrilamida. | 8 |
| Figura 3 - Estrutura química do polímero PNIPAAm. | 9 |
| Figura 4 - Identificação dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do monômero NIPAAm..... | 9 |
| Figura 5 - Tipo de resposta apresentada do PNIPAAm para cada tipo de cadeia modificada: A) cadeia linear; B) cadeia reticulada; C) enxertada. [24]..... | 10 |
| Figura 6 - Ilustração da cadeia polimérica hidratada (temperatura abaixo da LCST) e da cadeia colapsada (temperatura acima da LCST). [25]..... | 11 |
| Figura 7 - Polímeros condutores mais estudados. | 22 |
| Figura 8 - Configuração da ligação dupla entre carbonos..... | 22 |
| Figura 9 - Mecanismo de Oxidação da Anilina [60] | 24 |
| Figura 10 - Representação química da PANI e as principais formas de oxidação. [61]..... | 25 |
| Figura 11 - Modelo para um polaron e bipolaron para a PANI. [60] | 27 |
| Figura 12 - Estrutura química do NIPAAm. | 27 |
| Figura 13 - Estrutura química do MBAAm..... | 28 |
| Figura 14 - Estrutura química do APS. | 28 |
| Figura 15 - Estrutura química do TEMED..... | 28 |
| Figura 16 - Estrutura química do PEG 400. | 29 |
| Figura 17 - Estrutura química da anilina. | 29 |
| Figura 18 - Estrutura química do ACS..... | 29 |
| Figura 19 - Estrutura química do nitrato de Prata..... | 30 |
| Figura 20 - Estrutura química do NMP..... | 30 |
| Figura 21 - Etapas realizadas na preparação do PNIPAAm-PANI-Ag..... | 31 |
| Figura 22 - Esquema representativo da síntese do hidrogel de PNIPAAm. | 32 |
| Figura 23 - Esquema representativo da formação de poros usando PEG 400. | 33 |
| Figura 24 - Esquema representativo da síntese da rede semi-interpenetrante de PNIPAAm- PANI. | 34 |
| Figura 25 - Ilustração da polimerização da anilina em meio à rede do hidrogel. [1] | 34 |
| Figura 26 - Esquema representativo da síntese da rede semi-interpenetrante de PNIPAAm- PANI-Ag. | 34 |
| Figura 27 - Espectrofotômetro utilizado na obtenção dos espectros no infravermelho..... | 36 |
| Figura 28 - Espectrofotômetro utilizado na obtenção do espectro UV-vis..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Figura 29 - Esquema do comportamento da massa do hidrogel termossensível altamente intumescido quando transferido de temperatura ambiente para 50° C..... | 39 |
| Figura 30 - Potenciostato Ominimetra utilizada na obtenção dos voltamogramas. | 46 |
| Figura 31 - Eletrodo de microcavidade utilizado nos experimentos de voltametria cíclica. ... | 47 |
| Figura 32 - Espectro infravermelho para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm. | 47 |
| Figura 33 - Espectro infravermelho para o PEG 400..... | 49 |
| Figura 34 - Comparativo entre os espectros do PNIPAAm, PNIPAAm –PEG e PEG 400..... | 50 |
| Figura 35 - Amostra do hidrogel de PNIPAAm (branca) e da rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI (preta)..... | 50 |
| Figura 36 - Espectro infravermelho da PANI produzida nas mesmas condições da ETAPA 2. | 51 |
| Figura 37 - Fotografia das amostras de PNIPAAm, PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag. | 52 |
| Figura 38 - Representação do anel benzênico (B) e anel quinóide (Q). | 52 |
| Figura 39 - Bandas de absorção do infravermelho para a PANI e PANI-Ag. | 53 |
| Figura 40 - Espectro de absorção para o PNIPAAm, PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag e PANI..... | 54 |
| Figura 41 - Ampliação da figura 4.9 enfatizando o aparecimento da banda de 1460 cm ⁻¹ no espectro da amostra de PNIPAAm-PANI. | 54 |
| Figura 42 - Espectro no UV-Vis para uma amostra de PANI produzida nas mesmas condições da ETAPA 2. | 55 |
| Figura 43 - Espectro no ultravioleta visível para PANI e PANI-Ag produzidas nas mesmas condições da ETAPA 2 e ETAPA 3. | 56 |
| Figura 44 - Grau de intumescimento x tempo à 22 °C..... | 57 |
| Figura 45 - Grau de intumescimento x tempo para diferentes temperaturas para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm..... | 58 |
| Figura 46 - Grau de intumescimento x tempo para diferentes temperaturas para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm-PANI. | 58 |
| Figura 47 - Influência da PANI no grau de intumescimento..... | 59 |
| Figura 48 - Retenção de água em função do tempo..... | 60 |
| Figura 49 - Gráfico utilizado na determinação de “n” para o hidrogel de PNIPAAm | 62 |
| Figura 50 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o PNIPAAm. | 62 |
| Figura 51 - Gráfico utilizado na determinação de “n” para a amostra de PNIPAAm-PANI... | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 52 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para a amostra de PNIPAAm-PANI. | 64 |
| Figura 53 - DSC para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm. | 65 |
| Figura 54 - DSC para uma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag. | 65 |
| Figura 55 - MEV para uma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag com grau de ampliação 5000x. | 66 |
| Figura 56 - EDX para uma amostra PNIPAAm-PANI-Ag. | 67 |
| Figura 57 - DRX para uma amostra de PANI e PANI-Ag. | 68 |
| Figura 58 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) e KCl (0,1 M) a 10 mV/s. | 69 |
| Figura 59 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm-PANI obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) em diferentes velocidades de varredura. | 70 |
| Figura 60 - Ipa em função da raiz quadrada da velocidade para o pico anódico do PNIPAAm-PANI. | 70 |
| Figura 61 - Voltamograma cíclico do PANI obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) a 25 mV/s. | 71 |
| Figura 62 - Relação entre a ipa e a raiz quadrada da velocidade de varredura para os picos A e C da Figura 61. | 71 |
| Figura 63 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm-PANI-Ag obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) e KCl (0,1 M) à 10 mV/s. | 72 |
| Figura 64 - Ipa em função da raiz quadrada da velocidade para o pico anódico do PNIPAAm-PANI-Ag. | 73 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Bandas de absorção no espectro ultravioleta visível da PANI em diferentes estados de oxidação. [50]..... | 26 |
| Tabela 2 - Assinalamento de bandas de absorção para os hidrogéis de PNIPAAm | 48 |
| Tabela 3 - Assinalamento de bandas para o PEG 400 | 49 |
| Tabela 4 - Assinalamento de bandas de absorção para a PANI.[78][79][80] | 51 |
| Tabela 5 - Razão entre as áreas dos picos N=Q=N e N-B-N para PANI e PANI-Ag. | 53 |
| Tabela 6 - Valores de n e D para uma amostra cilíndrica de hidrogel de PNIPAAm a diversas temperaturas. | 62 |
| Tabela 7 - Valores de n e D para uma amostra cilíndrica para uma amostra de PNIPAAm-PANI a diversas temperaturas. | 64 |
| Tabela 8 - Valor do diâmetro das partículas calculado pela equação de Scherrer. | 68 |

Lista de Abreviaturas

ACS - Ácido Cânfor Sulfônico
Ag - Prata
AgNO₃ - Nitrato de Prata
APS - Persulfato de Amônio
ATR - Attenuated Total Reflectance
B - Anel Benzeno
BC - Banda de Condução
BV - Banda de Valência
De - Número Adimensional de Deborah
DRX - Difração de Raios X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
EDX - Energia Dispersiva de Raios X
HCl - Ácido Clorídrico
ICDD - International Centre for Diffraction Data
KCl - Cloreto de Potássio
LCST - Lower Critical Solution Temperature
MBAAm - N,N'-metileno(bis)acrilamida
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH - Hidróxido de Sódio
NH₃ - Amônia
NIPAAm - N-isopropilacrilamida
NMP - N-metil-2-pirrolidona
PANI - Polianilina
PEG - Poli(etilenoglicol)
PNIPAAm - Poli(N-isopropilacrilamida)
Q - Anel Quinoide
sIPN - Semi-interpenetrante
T_{dif} - Taxa de Difusão
TEMED - N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina
THF - Tetra-hidrofurano
Trelax - Taxa de relaxação das cadeias poliméricas

UCST - Upper Critical Solution Temperature

UV-Vis - Espectroscopia no Ultravioleta Visível.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo sintetizar e caracterizar uma rede polimérica semi-interpenetrante e híbrida com propriedades termossensíveis, eletroativas e antibacterianas constituída de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), polianilina (PANI) e prata para aplicações em biomedicina. A síntese da rede foi realizada em três etapas sucessivas, na primeira etapa foi produzido o hidrogel de PNIPAAm comum e com diferentes porosidades usando poli(etilenoglicol) (PEG 400) como agente formador de poros, na segunda foi sintetizada a rede PNIPAAm-PANI e na terceira o material final PNIPAAm-PANI-Ag. Os Hidrogéis de PNIPAAm, as redes PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag foram caracterizados por diversas técnicas, tais como, espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), análises de intumescimento, análise de retenção de água, estudo do processo de difusão, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por energia dispersiva de raio X (EDX), difração de raios X (DRX) e voltametria cíclica. Todas as etapas foram concluídas com êxito. A análise de FTIR-ATR mostrou que nos hidrogéis macroporosos o agente formador de poros foi eliminado durante o processo de lavagem dos hidrogéis. Por meio da técnica de UV-Vis foi confirmado que a PANI produzida na Etapa 2 estava no estado de oxidação esmeraldina. Foi confirmada a oxidação da PANI a pernigranilina, na Etapa 3, pelas técnicas de UV-Vis, FTIR-ATR e voltametria cíclica. Foi confirmada a presença de prata na matriz do Hidrogel de PNIPAAm-PANI-Ag pelas técnicas de MEV, EDX, e por DRX foi confirmado que o método de redução de AgNO_3 com PANI leva a síntese de prata metálica em escala nanométrica. Na análise de intumescimento os hidrogéis de PNIPAAm apresentaram alto grau de intumescimento e este foi fortemente influenciado por variações na temperatura, já na rede PNIPAAm-PANI a presença de PANI na matriz do hidrogel levou a uma redução brusca no grau de intumescimento máximo. A análise de retenção de água revelou que os hidrogéis macroporos apresentam resposta mais rápida que o hidrogel de PNIPAAm comum. E relação ao tipo de transporte, foi verificado que apenas o hidrogel de PNIPAAm à 22°C apresenta transporte Fickiano, porém com o aumento da temperatura o transporte se tornou “Menos Fickiano”, já para a rede PNIPAAm-PANI o transporte foi “Menos Fickiano” para todas as temperaturas estudadas. O coeficiente de difusão mostrou-se inversamente proporcional à temperatura e também é reduzido drasticamente pela presença de PANI na rede PNIPAAm-PANI. Por DSC foi constatado que a presença de PANI e prata no interior do hidrogel tem efeito hidrofílico, aumentando o valor da LCST. Por voltametria cíclica foi confirmada a eletroatividade das redes de PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag.

ABSTRACT

In this master thesis a hybrid semi-interpenetrating polymer network with thermosensitive, eletro-active and antibacterial properties of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), polyaniline (PANI) were associated with silver. Then, it was synthesized and characterized for biomedical purpose. The network synthesis was carried out in three steps: first of all 2 types of hidrogels were formed, one of them was common and the other-one had macropores by using poly(ethylene glycol) (PEG 400) as pore-forming agent; secondly PNIPAAm-PANI network was prepared; and finally the material PNIPAAm-PANI-Ag was produced. The hydrogels of PNIPAAm, the PANI-PNIPAAm and the PNIPAAm-PANI-Ag hybrid networks were characterized by several techniques: infrared spectroscopy (FTIR-ATR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), swelling analysis, water retention, diffusion process, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD) and cyclic voltammetry. The FTIR-ATR analysis showed the PEG 400 was removed during the washing process of the hydrogels. The UV-Vis analysis confirmed the PANI, which was produced in the second step, was in the emeraldine oxidation state. The oxidation of the PANI to pernigraniline was verified by techniques UV-Vis, FTIR-ATR and cyclic voltammetry. It was proved the presence of silver into PNIPAAm-PANI-Ag network matrix by SEM, EDS and XRD techniques. Furthermore, the last technique showed the metallic silver nanoparticles were synthesized by reducyon of AgNO₃ with PANI. The swelling analysis of PNIPAAm hydrogels showed high swelling degree, and this change with the temperature. However, the presence of PANI in the same network reduced degree of swelling. Water retention revealed that the macroporous hydrogel responded more quickly to temperature stimulus than the common hydrogel. In dynamic swelling study was observed Fickian transport only in the PNIPAAm hydrogel at 22 °C, but when the temperature increased the transport was affected from Fickian to non-Fickian. However, observing the PNIPAAm-PANI network none Fickian transport was noted for the temperatures which was studied. The diffusion coefficient was inversely proportional to temperature and also was drastically reduced by the presence of PANI in the PNIPAAm-PANI network. By DSC was discovered the presence of PANI and silver in the hydrogel had hydrophilic effect, as a result LCST value increased. By cyclic voltammetry was proved electroactivity of networks PNIPAAm-PANI and PNIPAAm-PANI-Ag.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

COLI, M.; LEYVA, M. E.; GARCIA, F. G. QUEIROZ, A. A. A. Síntese e Caracterização de Metalopolímeros Biocompatíveis. XXXII - Congresso Brasileiro de Aplicações do Vácuo na Indústria e na Ciência, 2011, Itajubá. XXXII CBRAVIC, 2011.

COLI, M.; LEYVA, M. E.; MARIA, L. C. S.; GARCIA, F. G.; QUEIROZ, A. A. A. Nanocompósitos Metalopolímeros Biocompatíveis. XXI - Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão. XXI CBPOL, 2011.

COLI, M.; LEYVA, M. E.; MARIA, L. C. S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Síntese e Caracterização de Metalopolímero Polianilina-Ag. VII Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2012, Natal. VII COLAOB, 2012.

COLI, M.; LEYVA, M. E.; BRESSIANI, A. H. A. Síntese e Caracterização de Redes Poliméricas Semi-interpenetrantes e Híbridas Baseadas em PNIPAM/PANI-Ag. XX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. XX CBECIMAT, 2012.

RIBEIRO, C. A.; COLI, M.; LEYVA, M. E. Caracterização Eletroquímica de Hidrogéis Eletroativos. XXII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. XXII CBPOL, 2013.

1.0 INTRODUÇÃO

Existe um crescente interesse em biomedicina pelo desenvolvimento de materiais poliméricos ou dispositivos com capacidade e característica semelhante a dos músculos biológicos.[1] O desenvolvimento desse tipo de dispositivo exige a utilização de materiais inteligentes, que são aqueles que respondem a estímulos externos. Esses materiais, definidos como inteligentes quando em contato com o referido estímulo externo sofrem mudanças significativas em suas características ou propriedades que em alguns casos geram movimento. Dois exemplos de materiais inteligentes são os atuadores e os hidrogéis inteligentes sendo ambos extensamente estudados para este tipo de aplicação.

Os atuadores apresentam a propriedade de modificar sua forma e/ou dimensão em resposta a estímulos elétricos e podem mimetizar o comportamento de músculos naturais.[1] O primeiro atuador utilizado na preparação de músculos artificiais foi baseado em um polímero condutor (polipirrol), mas hoje existem pesquisas que apontam outros polímeros condutores com propriedades atrativas na produção de músculos artificiais entre eles encontra-se a polianilina (PANI). [2] O que torna os polímeros condutores atrativos para esse tipo de aplicação, é o fato de que eles apresentam processos reversíveis de oxidação e redução, que geram mudanças de conformação na estrutura do polímero e causam, por sua vez, variações de volume gerando movimento.[2] Existem trabalhos que mostram que o polímero condutor no estado reduzido é mais compacto do que no estado oxidado.[1] Além disso, eles têm uma estrutura macromolecular comparável com a estrutura proteica dos músculos naturais.

Outro grupo de materiais inteligentes, com aplicação em músculos artificiais, é o dos hidrogéis inteligentes que respondem a estímulos externos. Nesse grupo encontramos os hidrogéis termossensíveis, que são redes poliméricas tridimensionais oriundas da reticulação de um polímero termossensível.[4] Os hidrogéis termossensíveis mais estudados atualmente são aqueles a base de poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm). Esses hidrogéis apresentam uma temperatura crítica chamada de Lower Critical Solution Temperature (LCST) em torno de 32 °C. Abaixo da LCST a rede polimérica é hidrofílica, ou seja, tem grande afinidade com moléculas de água e por isso tem tendência a absorver grandes quantidades de água. Acima da LCST as cadeias poliméricas se tornam altamente hidrofóbicas e tendem a expulsar as moléculas de água presentes no interior da rede polimérica. Então um hidrogel altamente

intumescido e em contato com o estímulo temperatura ao atingir a LCST sofre uma mudança brusca de volume em um pequeno intervalo de tempo. Dessa forma, um sistema a base de PNIPAAm pode ser utilizado como um músculo artificial já que a contração e a expansão do hidrogel podem ser induzidas por pequenas variações na temperatura do meio.[1]

Também existe a possibilidade de preparação de redes entrecruzadas constituídas de um hidrogel termossensível e um polímero condutor.[3] Esse tipo de rede cria um material com propriedades atrativas, pois combina as propriedades termossensíveis do hidrogel termossensível com as propriedades eletroativas do polímero condutor. Obtendo dessa forma um material duplamente responsivo. Além disso, uma das vantagens da preparação dessas redes é a melhoria nas propriedades mecânicas dos hidrogéis, já que estes, quando no estado intumescido, são conhecidos pelas pobres propriedades mecânicas que restringem diversas aplicações.[3] No caso específico da rede entrecruzada entre o PNIPAAm e a PANI existe a possibilidade de preparação do material em duas etapas. Na primeira etapa é sintetizado o hidrogel comum de PNIPAAm, que na segunda etapa é intumescido em solução do monômero anilina, de forma que a polimerização da anilina ocorre no interior do hidrogel.

A polianilina ao ser utilizada na preparação de redes semi-interpenetrantes (sIPN) com o PNIPAAm além conferir propriedades eletroativas ao material, abre a possibilidade de síntese de nanopartículas de prata na matriz da rede semi-interpenetrante. Pois é bem conhecido que a PANI nos estados totalmente ou parcialmente reduzidos, ou seja, leucoesmeraldina ou esmeraldina pode ser utilizada como agente redutor do nitrato de prata a prata (Ag) metálica. E neste caso a PANI mesmo formando uma rede semi-interpenetrante com o PNIPAAm é capaz de reduzir o nitrato de prata à prata metálica que ficará alojada no interior da rede. As nanopartículas de prata presentes na rede semi-interpenetrante além de ampliar as propriedades eletroativas da rede confere propriedades antibacterianas ao material, ampliando o seu campo de aplicação.

Dessa forma é inegável que a rede semi-interpenetrante e híbrida PNIPAAm-PANI-Ag terá diversas aplicações no campo da biomedicina, especificamente na preparação de músculos artificiais. Como o material é duplamente responsivo pode em condições específicas pode gerar movimento. Outra vantagem da rede PNIPAAm-PANI-Ag é que ela é biocompatível, a Literatura reporta vários estudos de biocompatibilidade tanto dos hidrogéis de PNIPAAm quanto do híbrido PANI-Ag. Estudos científicos demonstraram também as propriedades antibacterianas da prata.[5][6][7]

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem por objetivo sintetizar, ao longo de três etapas, uma rede semi-interpenetrante e híbrida com propriedades termossensíveis, eletroativas e antibacterianas constituída de PNIPAAm, PANI e prata. Sendo que na primeira etapa é produzido o hidrogel de PNIPAAm. Na segunda etapa o hidrogel de PNIPAAm preparado na etapa anterior é intumescido em solução contendo o monômero anilina de forma que a PANI é sintetizada no interior da matriz do hidrogel. Na terceira etapa a PANI contida no interior da rede semi-interpenetrante é utilizada para reduzir nitrato de prata à prata metálica.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são listados a seguir:

- Preparar hidrogéis de PNIPAAm com diferentes porosidades utilizando Poli(etilenoglicol) como agente formador de poros;
- Caracterizar os hidrogéis produzidos na Etapa 1 pela técnica de espectroscopia no infravermelho, para confirmar a síntese do polímero PNIPAAm e avaliar se o poli(etilenoglicol) foi totalmente eliminado da matriz do hidrogel;
- Preparar a rede semi interpenetrante PNIPAAm-PANI e a rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag;
- Avaliar o estado de oxidação da PANI na rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI, e a eventual oxidação da PANI na rede sIPN híbrida PNIPAAm-PANI-Ag por espectroscopia de UV-vis e espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- Estudar as características microestruturais do híbrido PANI-Ag por difração de raios X (DRX);
- Caracterizar os hidrogéis de PNIPAAm com diferentes porosidades, a rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI e a rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag por análises de intumescimento, retenção de água e determinar do coeficiente de difusão;

- Avaliar a morfologia da rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar por calorimetria diferencial de varredura (DSC) a temperatura crítica do hidrogel de PNIPAAm, da rede PNIPAAm-PANI e da rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag;
- Estudar por técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica a eletroatividade da rede SIPN PNIPAAm-PANI e da rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag.

3.0. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrogéis

Hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais que absorvem grandes quantidades de água sem se dissolver. A integridade da rede polimérica é mantida mesmo no estado intumescido por pontos de reticulação. Na ausência de pontos de reticulação as cadeias poliméricas hidrofílicas lineares dissolvem-se em água, devido à compatibilidade termodinâmica das cadeias de polímero e a água. No entanto, a presença de pontos de reticulação na rede faz com que a hidratação desta seja contrabalanceada pela força de retração da rede levando a um limite na absorção de água pelo hidrogel. A quantidade de água absorvida no hidrogel está relacionada diretamente com hidrofiliabilidade da cadeia e do grau de reticulação da rede.[8]

Dependendo da natureza da reticulação os hidrogéis podem ser classificados como químicos ou físicos.[4] Nos hidrogéis químicos a rede não pode ser remodelada ou redimensionada, pois a reticulação química é forte (ligações covalentes) e o polímero torna-se insolúvel. A maioria dos hidrogéis é produzida por reticulação química, pois geralmente as aplicações exigem que o material não sofra dissolução durante sua utilização. Entretanto na preparação desses hidrogéis são utilizados agentes de reticulação tóxicos, que não são totalmente consumidos durante o processo de reticulação, gerando resíduos que ficam presos na cadeia polimérica. Esses resíduos devem ser retirados da cadeia polimérica, antes de sua eventual aplicação, porém na prática a eliminação não ocorre de maneira completa.[4]

Os hidrogéis preparados por reticulação física possuem junções físicas associadas com: emaranhamentos de cadeia, interação hidrofóbica, ligação de hidrogênio, cristalinidade, complexação iônica. A presença destes pontos de reticulação é reversível, e não ocorre a presença de resíduos tóxicos.[4] Entretanto, as ligações físicas são fracas e temporárias e podem ser reversivelmente interrompidas impondo uma deformação, portanto esta deformação pode afetar a capacidade de intumescimento de tais géis.[9]

Uma das principais características dos hidrogéis é a quantidade de água que eles podem apresentar em sua superfície e na estrutura interna, fazendo com que se pareçam muito com tecidos vivos. Além disso, essa grande quantidade de água na superfície reduz a energia interfacial livre num ambiente fisiológico e, portanto, melhora as suas propriedades biológicas, tornando-os mais biocompatíveis. Essas características levam os hidrogéis a

diversas aplicações em áreas farmacêuticas e biomédicas.[4] No que tange a aplicação de hidrogéis para simular tecidos biológicos existem ainda vários desafios como, por exemplo, a obtenção de géis mecanicamente mais fortes, com biocompatibilidade a longo prazo e biodegradabilidade controlada.[10]

3.2 Hidrogéis Inteligentes

No grupo dos hidrogéis existem os hidrogéis conhecidos como inteligentes ou estímulo-resposta. Eles são capazes de mudar sua conformação e propriedades em resposta a pequenos estímulos externos.[11] A singularidade das respostas consiste no fato de que as mudanças que ocorrem na estrutura do material são rápidas, se manifestam no nível macroscópico e são totalmente reversíveis. [9]

Um dos motivos que chama atenção para esses hidrogéis é que eles, da mesma forma que os organismos vivos, têm tendência a adaptar-se às condições mutáveis do meio.[12] Dessa forma os cientistas vêm desenvolvendo materiais inteligentes cada vez mais avançados, que demonstram grande utilidade em bio-aplicações tais como, liberação de fármacos, cromatografia, culturas de células, engenharia de tecidos músculos artificiais, etc.[13] [14]

Na Literatura existem relatos de hidrogéis que respondem a estímulos químicos (pH, presença de íons e agentes químicos) e estímulos físicos (temperatura, campo elétrico, campo magnético, luz, etc).[4] Também existem na Literatura exemplo de materiais capazes de responder simultaneamente a dois ou mais estímulos como, por exemplo, temperatura e pH.[4] Mas atualmente a maioria dos trabalhos têm se concentrado em hidrogéis que respondem acentuadamente ao estímulo temperatura, que são denominados termossensíveis.[9]

3.3 Hidrogéis Termossensíveis

Hidrogéis termossensíveis são preparados por meio da reticulação de polímeros termossensíveis. Esses polímeros apresentam uma temperatura crítica a partir da qual ocorrem mudanças na solubilidade, formação de complexos, montagem molecular ou transição sol-gel, resultando muitas vezes na precipitação do polímero.[15][16][17][18]Nesses materiais pequenas variações em torno dessa temperatura crítica influenciam marcadamente nas interações hidrofílicas-hidrofóbicas levando muitas vezes a uma transição de fase. [12][22] Portanto nesses materiais o estudo termodinâmico e dinâmico das cadeias de polímero em soluções é importante para a compreensão da relação estrutura-propriedade desses

polímeros.[15] Existem dois tipos de polímeros termossensíveis: os que apresentam temperatura crítica superior de solução (UCST) ocorrendo um aumento da solubilidade com a temperatura e os que apresentam a temperatura crítica inferior de solução (LCST), que são conhecidos por apresentarem uma diminuição da solubilidade com o aumento da temperatura, ou seja, uma dissolução inversa. A Figura 1 apresenta diagramas de fase para sistemas UCST e LCST.[11] Na Figura 1A o ponto de mínimo do diagrama de fases é a LCST, já na Figura 1B o ponto de máximo representa a UCST.

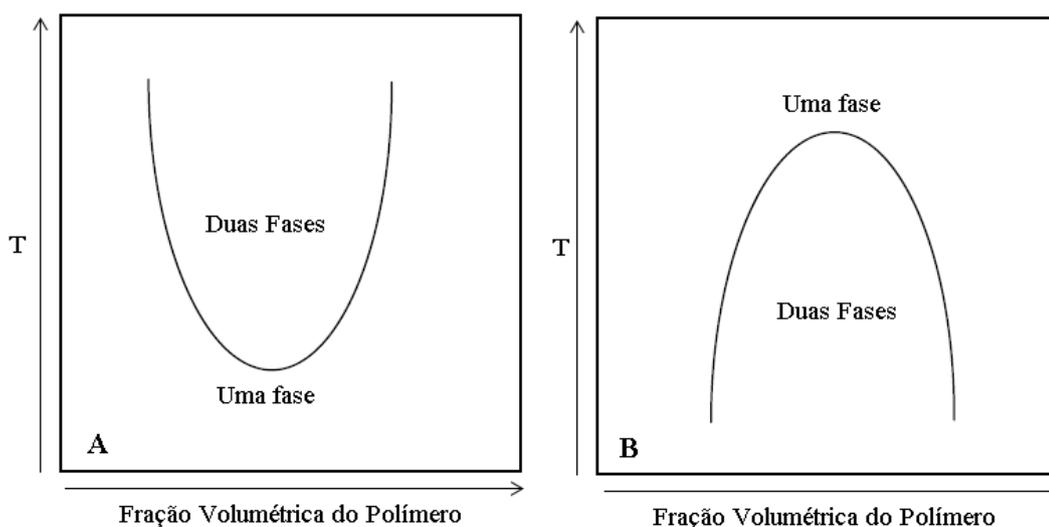


Figura 1 - Diagrama de fases para: A - um sistema LCST e B - sistema UCST.

Os polímeros que apresentam LCST, têm sido os mais estudados, pois encontram várias aplicações em áreas biotecnológicas. Esses polímeros são solúveis em água abaixo da temperatura crítica LCST, apresentando apenas uma fase. Para essas temperaturas existe uma forte interação entre as moléculas de água e segmentos hidrofílicos da cadeia polimérica, levando à expansão do novelo polimérico e à dissolução do polímero no solvente. Para temperaturas acima da LCST ocorre um aumento das interações hidrofóbicas ao longo da cadeia polimérica causando uma contração do novelo polimérico e a liberação de moléculas de água levando a uma separação de fases, ou seja, o polímero torna-se insolúvel no solvente. Já nos polímeros que apresentam UCST temos que para temperaturas abaixo do ponto crítico o polímero é insolúvel no solvente, entretanto com o aumento da temperatura acima da UCST o polímero torna-se solúvel, desta forma, a solução contendo o polímero torna-se homogênea.[19][20] [11][21]

Os polímeros termossensíveis mais estudados são os derivados da acrilamida, como, por exemplo, o Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) que possui LCST próxima a 32° C, o Poli(N-propilacrilamida) com LCST em torno de 22 ° C e o Poli(N-acriloilpirrolidina) com

LCST em torno de 55 ° C. O comportamento LCST geralmente ocorre em sistemas que apresentam fortes interações secundárias do tipo ligações de hidrogênio entre polímero e solvente.[11]

Na Figura 2 é apresentada a estrutura química do monômero acrilamida. As poli(acrilamidas) são polímeros amorfos, solúveis em solventes polares, soluções salinas, etc. São de grande interesse industrial, agrícola e também na medicina.

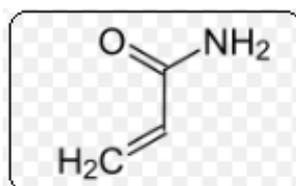


Figura 2 - Estrutura química da Acrilamida.

3.4 Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm)

O PNIPAAm é um dos polímeros termossensíveis mais estudados, e ganhou popularidade nos últimos anos, por apresentar LCST em torno de 32° C, que é próxima a temperatura do corpo humano. Um dos fatores que contribuiu para a popularidade é o fato de que a temperatura crítica pode ser facilmente ajustada (aumentada ou diminuída) inserindo grupos hidrofóbicos ou hidrofílicos ao longo da cadeia por copolimerização, ou também pela adição de sais à solução polimérica.[12] [9] Quando se tem um acréscimo de grupos hidrofílicos a LCST é deslocado para maiores temperaturas e quando ocorre a inserção de grupos hidrofóbicos a LCST apresenta valores abaixo de 32°C.[16][19] [11] Além da versatilidade em relação ao ajuste da temperatura, esses sistemas se mostram com ótima biocompatibilidade, fazendo com que apresentem potenciais aplicações na biomedicina. [22]

Na Figura 3 é apresentada a estrutura química do PNIPAAm, e na Figura 4 são apresentados os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do PNIPAAm.

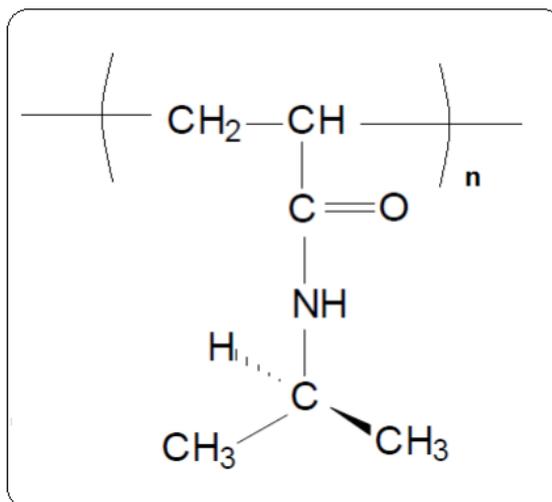


Figura 3 - Estrutura química do polímero PNIPAAm.

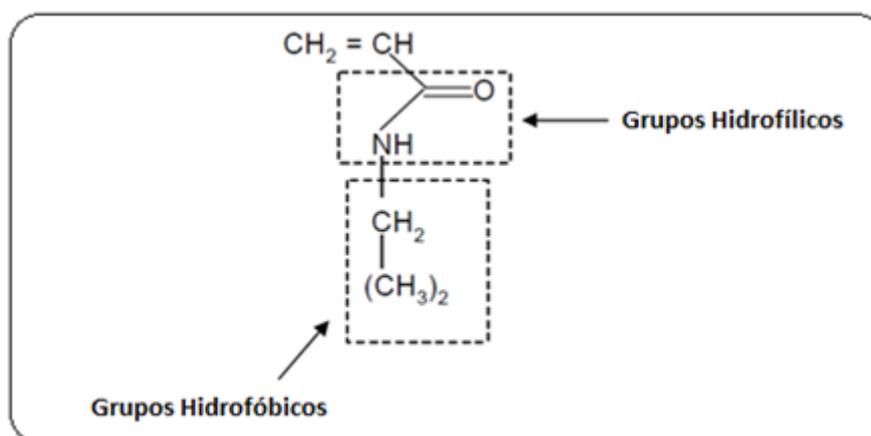


Figura 4 - Identificação dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do monômero NIPAAm.

O PNIPAAm não apresenta LCST apenas em água, mas também em solventes orgânicos incluindo etanol, propanol e dimetil sulfoxido.[11][23] O comportamento termossensível do PNIPAAm na presença de estímulos externos depende do tipo da cadeia e da arquitetura das macromoléculas, ou seja, do tipo de copolimerização que conduz a copolímeros aleatórios ou em bloco.[21] No caso de cadeias lineares, temos a dissolução do polímero ou colapso da cadeia que leva à precipitação do polímero ao atingir a LCST. No caso cadeia tridimensional reticulada, temos uma contração ou expansão da rede quando na presença do estímulo. Por último, no caso de cadeias enxertadas na superfície, temos o afastamento ou o colapso da cadeia na superfície quando na presença do estímulo. Na Figura 5 são apresentadas as respostas do polímero PNIPAAm de acordo com o tipo de cadeia apresentada: cadeia linear, reticulada, ou cadeia enxertada na superfície. [20]

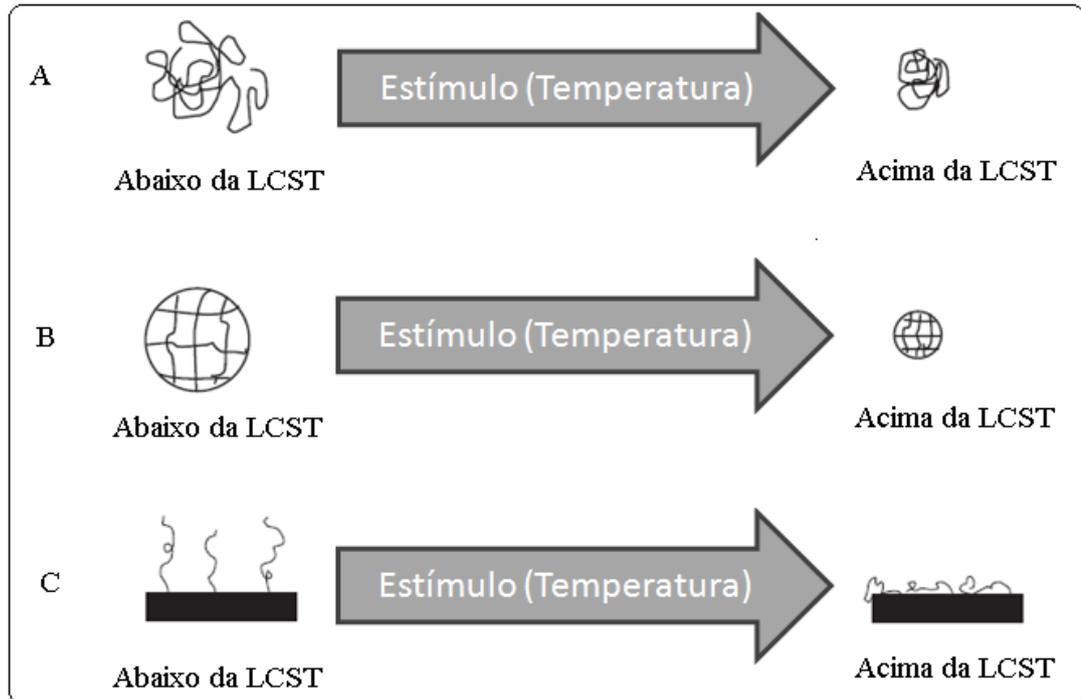


Figura 5 - Tipo de resposta apresentada do PNIPAAm para cada tipo de cadeia modificada: A) cadeia linear; B) cadeia reticulada; C) enfiada. [24]

A variação da temperatura LCST é dependente da inserção de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos na cadeia e também da concentração de sais na solução em que o polímero está contido. Dessa forma, no caso de aplicações envolvendo o corpo humano é importante que sejam feitos estudos analisando o comportamento da cadeia polimérica com diferentes sais, pois a mistura de sais presentes no humano afeta o comportamento da transição de fase do PNIPAAm de uma maneira muito complexa, pois as misturas de sais em um fluido biológico não são meramente aditivas.[22]

A origem do fenômeno da LCST no PNIPAAm ainda se encontra em discussão [11], porém acredita-se que abaixo da LCST as moléculas de água formam estruturas ordenadas (ligações de hidrogênio) em torno dos grupos hidrofílicos, grupo amida, e também dos grupos hidrofóbicos, grupo isopropil, fazendo com que a cadeia se mantenha hidratada. Quando a temperatura é aumentada, as interações da ligação de hidrogênio ficam mais fracas até que se atinge a LCST onde ocorre a quebra das ligações de hidrogênio e o predomínio da atração entre os grupos de isopropil que levam ao colapso da cadeia.[21][23] Na Figura 6 observamos a ilustração da cadeia hidratada, ou seja, abaixo da LCST e da cadeia colapsada sendo que nesse caso a temperatura encontra-se acima da LCST.

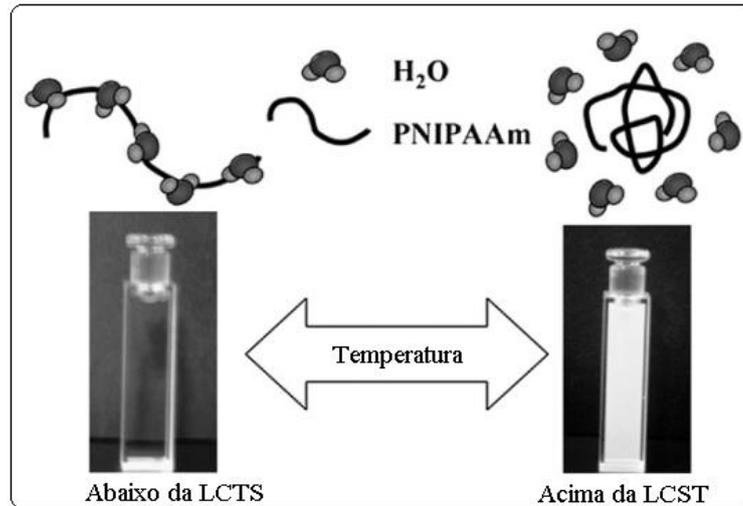


Figura 6 - Ilustração da cadeia polimérica hidratada (temperatura abaixo da LCST) e da cadeia colapsada (temperatura acima da LCST). [25]

3.5 Limitações dos hidrogéis de PNIPAAm

A quantidade de água que um hidrogel de PNIPAAm pode absorver é um parâmetro de grande relevância, pois regula suas aplicações especificamente na indústria farmacêutica, oftalmologia e na engenharia de tecidos, já que a presença de água na superfície de hidrogéis melhora as suas propriedades biológicas.[4] Entretanto em seu estado altamente intumescido existem algumas limitações que ainda precisam ser superadas como a baixa resistência mecânica. Uma possível solução para esse problema seria a inserção de um segundo polímero e a consequente preparação de redes interpenetradas, que permite melhorar as propriedades mecânicas do material sem ocorrer grandes mudanças na sensibilidade às mudanças de temperatura. Entretanto a presença desse segundo polímero afeta a capacidade de intumescimento, pois qualquer fator que reduz o tamanho dos espaços vazios entre as cadeia ou poros terá efeito direto no mecanismo de transporte do solvente no hidrogel.[8]

3.6 Hidrogéis com respostas rápidas

Nos hidrogéis sensíveis à temperatura a taxa de resposta em relação à mudança na temperatura externa é muito importante, especialmente em alguns casos, em que a taxa de resposta precisa ser rápida como no caso de órgãos artificiais. Nesse tipo de aplicação os hidrogéis normais de PNIPAAm não conseguem grandes avanços.[26] Para aumentar a velocidade de resposta desses hidrogéis, foram propostas várias estratégias. Uma delas envolve a síntese do Hidrogel em temperatura acima da LCST que produz o hidrogel com

uma estrutura mais heterogênea, criando dessa forma poros maiores. Um segundo método é a utilização de um agente formador de poros, durante a polimerização, com a finalidade de produzir hidrogéis de PNIPAAm macroporosos, que apresentam respostas rápidas ao serem aquecidos. Os principais agentes formadores de poros são o poli(etilenoglicol) (PEG), a sacarose, o cloreto de sódio e outros.[27][28][29][30] Por exemplo, no caso do PEG, ele é misturado juntamente com o monômero e o agente reticulante, ficando distribuído no interior do hidrogel, entretanto esse PEG deixa a matriz do hidrogel através de um processo de lavagem com solventes em que este é solúvel. Quando o PEG sai da rede do hidrogel ele deixa em seu lugar os grandes poros que são distribuídos ao longo de toda a rede.[26]

Também é relatado na literatura um terceiro método que consiste na utilização de solvente orgânico, por exemplo, tetra-hidrofurano (THF), acetona, ou metanol como agente de formação de bolhas, que também geram grandes poros durante a reação de polimerização/reticulação.[31] Existem relatos da utilização de um solvente misto, por exemplo, água/acetona para a realização da reação de polimerização/reticulação que gera hidrogéis macroporosos.[31]

3.7 Processo de Difusão em Hidrogéis

Quando um hidrogel é mergulhado em água ocorre o processo de difusão que envolve a migração dinâmica das moléculas de água para dentro de espaços, poros preexistentes entre cadeias do hidrogel. O intumescimento do hidrogel envolve um movimento de expansão da rede do hidrogel, que resulta do aumento das distâncias entre cadeias de hidrogel. [32]

A absorção de água por meio do intumescimento da rede polimérica pode ser descrito, para diversos sistemas polímero/solvente, por meio do estudo do número adimensional de Deborah. Ele relaciona o movimento da água para o interior do polímero com a taxa de relaxação do polímero. O número adimensional de Deborah pode ser expresso pela razão entre o tempo de relaxação do polímero e as características do tempo de difusão do solvente.[33] [34][35] O número adimensional de Deborah (De) é dado pela Equação 1:

$$De = \frac{\lambda}{\theta} = \frac{\lambda \cdot D}{(\delta(t))^2} \quad (1)$$

Onde λ é o tempo de relaxação característico do polímero quando submetido a forças de intumescimento, e θ é o tempo de difusão do soluto em uma amostra intumescida, este parâmetro é igual a $(\delta(t))^2/D$, onde $\delta(t)$ é a “distância de difusão” ou espessura da fase

intumescida no tempo t e D é o coeficiente de difusão do soluto no polímero. Se o processo de intumescimento é dominado pela relaxação da cadeia ($De \gg 1$), quer dizer que o relaxamento da cadeia é muito lento em relação à difusão do soluto. Se o processo de intumescimento é dominado pela difusão do soluto ($De \ll 1$), então o relaxamento da cadeia é relativamente rápido quando comparado com a difusão do soluto. Neste último exemplo a liberação do soluto é controlada pelo fenômeno de difusão. Considerando então que a difusão Fickiana domina o processo, as equações de difusão podem ser usadas. No entanto, se De é da ordem de 1, os dois processos ocorrerão na mesma escala de tempo, levando a um transporte anômalo.[33] [35]

Para determinar a natureza do processo de difusão das moléculas de água para o interior de um hidrogel aplica-se a Equação 2, que é válida apenas quando a espessura do hidrogel permanece constante. Nesse caso ela é utilizada apenas no início do intumescimento enquanto as dimensões do hidrogel se mantêm aproximadamente constantes. Alguns autores enfatizam que a Equação 2 só pode ser aplicada até 60 % da curva de m_t/m_∞ vs t . [33] Onde o aumento do grau de intumescimento com o tempo tem perfil linear, após 60% o intumescimento geralmente não segue mais essa tendência, já que, o grau de intumescimento não sofre muita variação com o tempo.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k t^n \quad (2)$$

Onde m_t e m_∞ , são respectivamente a massa no tempo t , a massa no equilíbrio e k e n são constantes. Em relação às taxas relativas de difusão (T_{dif}) e relaxamento das cadeias do polímero (T_{relax}), temos que o mecanismo de transporte, por ser: [35][86][87][88]

1. Caso I ou Fickiano: quando a T_{dif} é mais lenta que a T_{relax} , ocorre para $n = 0,5$.
2. Caso II: quando a T_{dif} é mais rápida que a T_{relax} , dessa forma o transporte é fortemente dependente da cinética de intumescimento, ocorre para $n = 1,0$.
3. Anômalo ou não-Fickiano: quando a T_{dif} é comparável a T_{relax} , variando entre 0,5 e 1,0.
4. Menos Fickiano: quando a T_{dif} é “muito mais” lenta que a T_{relax} , se comparado com o processo Fickiano, nesse caso, encontram-se valores de n abaixo de 0,5.

Os valores de k e n podem ser calculados por meio da linearização da Equação 2:

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

Ao representar em um gráfico $\ln(m_t/m_\infty)$ x $\ln t$, temos uma reta, na qual a o coeficiente angular corresponde ao expoente difusional e o coeficiente linear é o logaritmo neperiano de k.

Quando o hidrogel é submerso em água ocorre o que chamamos de processo de difusão, descrito de maneira simples como a tendência das moléculas de água de migrar para o interior do hidrogel, pois a concentração de água no interior deste é menor. Sabemos que no processo de difusão a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo, ou seja, a difusão é um processo no qual a diferença de concentração é reduzida através de um fluxo espontâneo da matéria. [36] O processo de difusão está relacionado diretamente com as características e propriedades do hidrogel, pois o hidrogel pode ter diferentes geometrias que facilitarão ou prejudicarão o processo de difusão.[37] Se o hidrogel for submerso em um solvente que tenha afinidade com as cadeias do polímero as moléculas do solvente facilmente difundirão para o interior do hidrogel, caso contrário, o processo de difusão pode ser drasticamente comprometido. Também as condições de temperatura, pressão, potencial químico do meio têm relação direta com o processo de difusão. Se tomarmos o caso dos hidrogéis termosensíveis como exemplo veremos que uma pequena variação da temperatura pode levar a uma mudança expressiva no intumescimento do material e também no processo de difusão. [37]

O fluxo, J, de uma substância em difusão através da unidade de área de uma seção pode ser expresso pela primeira lei de Fick: [38][39]

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (4)$$

Onde J, fluxo, é a velocidade de transferência de massa do soluto por unidade de área, D é o coeficiente de difusão do soluto na matriz do hidrogel, C é a concentração do soluto, e x é a posição, portanto $\frac{\partial C}{\partial x}$, o gradiente de concentração, é a força motriz para a difusão. O coeficiente de difusão é uma constante e independente de x, C, e tempo, t. Entretanto, na

maioria dos métodos experimentais utilizados para estudar a difusão, tem-se interesse na variação da concentração com o tempo e a distância. Neste caso, a 1ª lei pode ser convertida em uma equação diferencial parcial de 2ª ordem, a 2ª lei de Fick:[39][40]

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \quad (5)$$

Existem várias soluções para a Equação 5, que dependem das condições de contorno que foram desenvolvidas usando dados dependentes do tempo de intumescimento de filmes finos. A Equação 6 pode ser utilizada para calcular o coeficiente de difusão da água para uma amostra de hidrogel de geometria cilíndrica:[39][40]

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (6)$$

Onde, m_t e m_∞ representam a massa do hidrogel no tempo e no equilíbrio respectivamente, t o tempo e D a constante de difusão da água na matriz do hidrogel de espessura “ l ”.

3.8 A termodinâmica do processo de Intumescimento de Hidrogéis

Redes constituídas de polímeros hidrofílicos são sistemas que apresentam grande afinidade por moléculas de água, dessa forma, as interações água-polímero são dominantes em relação às interações polímero-polímero. Esses sistemas têm uma forte tendência a absorver continuamente grandes quantidades de água. Entretanto a presença de reticulação na rede impõe um limite na absorção.[35][41] A teoria de Flory-Huggins é geralmente utilizada para estudar o comportamento termodinâmico de hidrogéis em processo de intumescimento.

Considerando inicialmente um hidrogel constituído de uma rede isotrópica, temos que a variação da energia livre do sistema após o intumescimento (no equilíbrio) pode ser expressa como: [38][35]

$$\Delta G_{Total} = \Delta G_{mist} + \Delta G_{elast} \quad (7)$$

Onde ΔG_{mist} é a energia livre de mistura devido à afinidade de água de polímeros hidrofílicos e ΔG_{elast} é a intensidade da energia livre elástica, como um resultado da expansão da rede. A Equação 7 pode ser expressa em função da variação do potencial químico do sistema puro e na presença do hidrogel da seguinte forma:[38]

$$\mu_{aguaD} - \mu_{aguaP} = \Delta\mu_{mist} + \Delta\mu_{elast} \quad (8)$$

Na Equação 8 μ_{aguaD} é o potencial químico da água dentro do hidrogel, μ_{aguaP} é o potencial químico da água pura, $\Delta\mu_{mist}$ é a alteração do potencial químico, devido à mistura e $\Delta\mu_{elast}$ é a alteração no potencial químico devido a expansão da rede. A variação do potencial químico de mistura pode ser determinado a partir da Teoria de Flory-Huggins.[38]

Sabemos que $\Delta\mu_{mist}$ está relacionada com a variação da energia livre de Gibbs da seguinte forma:

$$\Delta\mu_{mist} = \frac{\partial\Delta G_{mist}}{\partial n_1} \quad (9)$$

Onde n_1 é o número de mols do solvente.

Dessa forma devemos inicialmente determinar a variação da energia livre mistura ΔG_{mist} que é dada por.

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T\Delta S_{mist} \quad (10)$$

Sendo ΔH_{mist} a variação da entalpia de mistura, T a temperatura absoluta e ΔS_{mist} a variação da entropia de mistura.

Utilizando o “Modelo Lattice” e considerando a ausência de ligações de reticulação, a entropia de mistura pode ser dada pela relação de Boltzman:[42][43]

$$\Delta S_{mist} = k \times \ln \Omega \quad (11)$$

Aqui k representa a constante de Boltzmann e Ω representa a probabilidade de arranjos de cadeias de polímero dentro do solvente. A entropia da mistura do solvente e polímero é dada por:

$$\Delta S_{mis} = -k(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (12)$$

Onde v_1 , v_2 , n_1 e n_2 são respectivamente a fração de volume de água, a fração de volume do polímero, o número de mols de água e o número de mols do polímero.

O calor de mistura polímero-solvente é dado por:[38]

$$\Delta H_{mis} = kT\chi n_1 v_2 \quad (13)$$

Onde χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

Esse parâmetro é dado pela a variação de energia, que ocorre quando um mol de moléculas de solvente é removido a partir do solvente puro (onde $v_2 = 0$) e é imerso em uma quantidade infinita de polímero puro (onde $v_2 = 1$). O parâmetro χ depende inversamente da temperatura e diretamente da concentração da solução, apresentando geralmente valores positivos próximos de 0,5 à 25^o C no caso de soluções muito diluídas. Entretanto o comportamento de transição de volume foi estudado em hidrogéis com a temperatura LCST e até agora a teoria de Flory - Huggins não é capaz de descrever o comportamento de fase de polímero LCST. Dessa forma o parâmetro de interação termodinâmica χ , será então um parâmetro que designa a alteração na energia de interação quando o polímero e solvente são misturados em conjunto. O valor baixo de χ significa uma forte interação entre o polímero e água e uma fraca interação entre os grupos hidrofóbicos das cadeias de polímero. Porém o valor de χ pode ser calculado como descreveremos a seguir.[34]

A variação da energia livre de Gibbs para uma mistura polímero/solvente pode ser determinada pela Equação 10 com o auxílio dos resultados encontrados nas Equações 12 e 13:[38]

$$\Delta G_{mis} = kT[\chi n_1 v_2 + n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2] \quad (14)$$

No caso de hidrogéis, o número de moléculas de polímero n_2 deve ser igualado a zero, pois temos ausencia de moléculas individuais na estrutura da rede, dessa forma obtemos:[38]

$$\Delta G_{mis} = kT[\chi n_1 v_2 + n_1 \ln v_1] \quad (15)$$

Por meio da diferenciação da Equação 15 em relação a n_1 , moléculas de água, mantendo temperatura e pressão constantes e tendo em vista que v_1 e v_2 são funções de n_1 teremos:

$$\Delta\mu_{mis} = \frac{\partial\Delta G_{mist}}{\partial n_1} = kT[\ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2] \quad (16)$$

No caso do hidrogel como temos as ligações cruzadas, estas induzem uma força que se opõe a expansão da rede, ou seja, impõem um limite para a expansão. Essa força pode ser explicada utilizando teorias de elasticidade de materiais elastoméricos. Esses materiais são redes reticuladas capazes de se moldar às forças externas, através de uma reorganização das cadeias de polímeros. No estado intumescido, os hidrogéis também costumam satisfazer esse fenômeno e é considerada uma a expansão isotrópica.

A variação da entropia envolvida diretamente com expansão de um hidrogel é obtida utilizando a Termodinâmica Estatística e é dada por:[38][44]

$$\Delta S_{elast} = -\frac{kv_e}{2} [\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3 - \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z)] \quad (17)$$

Onde v_e é a densidade de reticulação e α_x , α_y e α_z são respectivamente a expansão da rede em x, y e z.

No caso de uma expansão isotrópica teremos $\alpha_s = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$, então a Equação 17 pode ser escrita como:

$$\Delta S_{elast} = -\frac{kv_e}{2} [3\alpha_s^2 - 3 - \ln(\alpha_s^3)] \quad (18)$$

A expansão da cadeia está relacionada a variações na entropia, pois a expansão ocorre devido ao rearranjo das cadeias poliméricas e as ligações não são alongadas com alteração de comprimento. No caso de hidrogéis durante intumescimento pode ser considerado, que a variação da entalpia é idealmente zero e praticamente muito pequena no caso de intumescimento. Dessa forma negligenciando a variação da entalpia durante o intumescimento, a energia livre de elasticidade será dada por:[38]

$$\Delta G_{elast} = \left(\frac{kTv_e}{2} \right) (3\alpha_s^2 - 3 - \ln \alpha_s^3) \quad (19)$$

Sabendo que α_s é uma função relacionada ao número de moléculas de água n_1 . Então derivando a Equação 29 em relação a n_1 e mantendo a temperatura e pressão constantes teremos que:

$$\frac{\partial \Delta G_{elast}}{\partial n_1} = kT v_e V_1 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) \quad (20)$$

Onde V_1 é o volume molar da água, v_2 é a fração de volume do polímero não intumescido no hidrogel, v_e é a densidade de reticulação efetiva.

Sabemos que:

$$v_e = \frac{V_n}{V_0} \quad (21)$$

Onde v_n é número efetivo de cadeias de polímero na rede e V_0 o volume do polímero não intumescido.

Para a Equação 20 assumimos que a rede é ideal, ou seja, todas as partes da rede são elásticas e contribuem para a expansão da rede. Mas na prática as extremidades das cadeias livres são defeitos na rede e não contribuem para a elasticidade da rede, além desses outras imperfeições na cadeia não são consideradas.

A equação com as correções para estas imperfeições é a Equação 22:[38]

$$\frac{\partial \Delta G_{elast}}{\partial n_1} = kT \left(\frac{V_1}{v_a M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2f} \right) \quad (22)$$

Sendo:

v_a o volume específico do polímero não intumescido;

M_c o peso molecular médio entre os pontos de reticulação;

M_n o peso molecular médio de cadeias lineares de mesmo polímero sem nenhuma reticulação;

f a funcionalidade do agente de reticulação.

Lembrando da Equação 8 que variação do potencial químico de água no interior do hidrogel é

$\Delta\mu = \mu_{aguaD} - \mu_{aguaP} = \Delta\mu_{mist} + \Delta\mu_{elast}$ e que μ_{aguaD} é o potencial químico da água dentro do hidrogel, μ_{aguaP} é o potencial químico da água pura. Também temos que

$$\Delta\mu = N_A \left(\frac{\partial \Delta G_{mist}}{\partial n_1} + \frac{\partial \Delta G_{elast}}{\partial n_1} \right) \quad (23)$$

Então substituindo as Equações 16 e 20 na Equação 23 temos que:

$$\Delta\mu = N_A \left[kT \left(\ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2 \right) \right] + kT v_e V_1 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) \quad (24)$$

Fazendo $k = R/N_A$ teremos:

$$\Delta\mu = RT \left[\ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2 + v_e V_1 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) \right] \quad (25)$$

No estado de equilíbrio, o potencial químico da água no interior do hidrogel é igual ao potencial químico da água pura, dessa forma igualamos a Equação 25 a zero.[38]

$$\Delta\mu = RT \left[\ln v_1 + v_2 + \chi v_2^2 + v_e V_1 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) \right] = 0 \quad (26)$$

Podemos eliminar o v_1 da Equação 26 fazendo $v_1 = 1 - v_2$ e termos o valor do parâmetro de interação χ . [38]

$$\chi = - \frac{\ln(1 - v_2) + v_2 + v_e V_1 \left(v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right)}{v_2^2} \quad (27)$$

3.9 Polímeros Condutores

Polímeros são materiais que apresentam a estrutura química formada pela repetição de unidades menores, conhecidas como meros. Eles podem ter origem natural ou sintética e geralmente são excelentes isolantes elétricos, por isso, são muito usados em revestimos de fios condutores de eletricidade.[45][46][47] Entretanto, com o passar dos anos foram surgindo os polímeros condutores extrínsecos.[48] Eles eram materiais constituídos de uma matriz isolante (polímero) na qual eram inseridas cargas condutoras como, por exemplo, negro de fumo, partículas metálicas, fibras de carbono, etc.[48][49][50] Até aquele momento era

impensável a condução elétrica como propriedade intrínseca dos polímeros, até mesmo em relação aos polímeros condutores extrínsecos, já que a condução nesses não era proveniente da matriz e sim das cargas que eram acrescentadas ao polímero isolante. Entretanto esse conceito mudou significativamente com a descoberta da condutividade intrínseca de alguns polímeros, que passaram a ser conhecidos como “metais sintéticos”, já que eles aliam as propriedades elétricas dos metais com a leveza, processabilidade e maleabilidade dos polímeros.[51]

O marco inicial na pesquisa de materiais poliméricos com condutividade intrínseca ocorreu em 1976. Um estudante de Shirakawa na tentativa de sintetizar o poliacetileno acidentalmente produziu um filme reluzente, parecido com uma folha de alumínio. Ao examinar novamente sua metodologia o mesmo percebeu que havia utilizado uma quantidade de catalizador (iodo) 1000 vezes maior que a necessária. A convite de MacDiarmid, Shirakawa foi para a Pensilvânia e ambos, junto com Heeger, passaram a investigar as propriedades físico-químicas do poliacetileno. Depois de muita pesquisa eles viram-se diante de uma nova técnica capaz de transformar um material originalmente isolante em excelente condutor de eletricidade. Esta técnica consistia na oxidação do poliacetileno com cloro, bromo ou vapor de iodo, que originava no polímero um aumento da condutividade elétrica de cerca de 10 ordens de grandeza; este processo, por analogia com a dopagem de semicondutores extrínsecos, foi chamado de “dopagem”. [52][53]

Esta classe de polímeros demorou muito a ser desenvolvida quando se leva em consideração o fato de que, desde a década de 60 já era de conhecimento da comunidade científica que moléculas orgânicas com duplas ligações apresentam propriedades semicondutoras. Porém cadeias rígidas em estruturas conjugadas também eram conhecidas por apresentarem uma forte intratabilidade, sendo que os primeiros polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis e, portanto, de pouco valor tecnológico nesses anos. [54]

A principal característica dos polímeros condutores é a existência de longos sistemas π conjugados, alternância de ligações simples (σ) e duplas (π), em suas cadeias hidrocarbônicas (Figura 7). Cada ligação dupla contém uma ligação σ , que forma uma ligação química forte e uma ligação π , menos fortemente localizada, e por isso, mais fraca como mostra a Figura 8. Nos sistemas π conjugados, os elétrons dos orbitais π da molécula possuem grande mobilidade ao longo dos segmentos conjugados. Isto permite o deslocamento da carga, de modo que não pode ser identificada em um único sítio molecular. [52][55]

Entretanto para que um polímero se torne condutor elétrico, não basta apenas ter ligações duplas, é preciso que ele passe por um processo de dopagem que envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia, isto altera o estado de oxidação sem alterar a estrutura da cadeia. A dopagem em que ocorre oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor inorgânicos. Esses agentes são chamados de "dopantes" em analogia com a dopagem de semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar a até 50 % da massa total do composto [56][57].

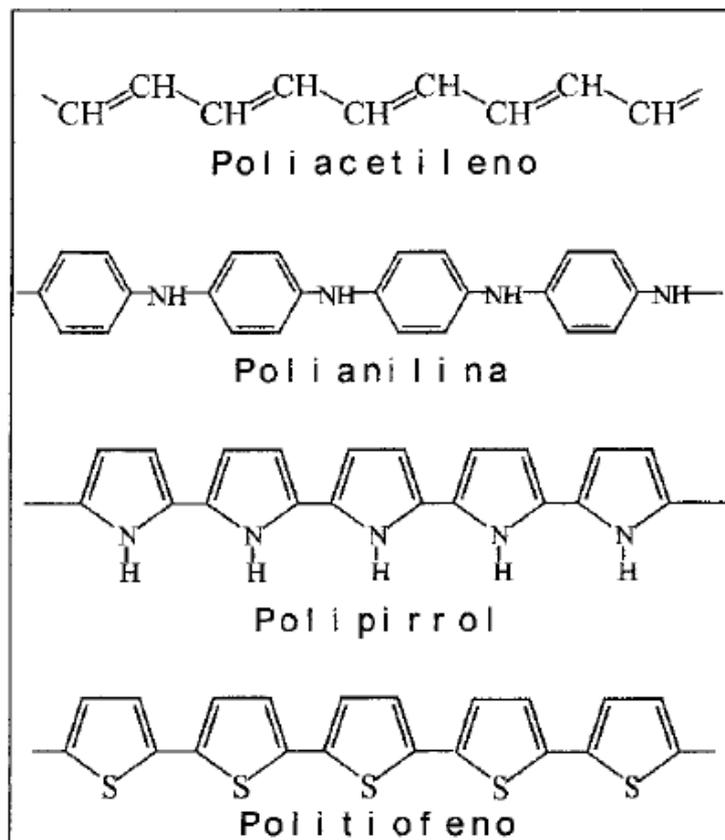


Figura 7 - Polímeros condutores mais estudados.

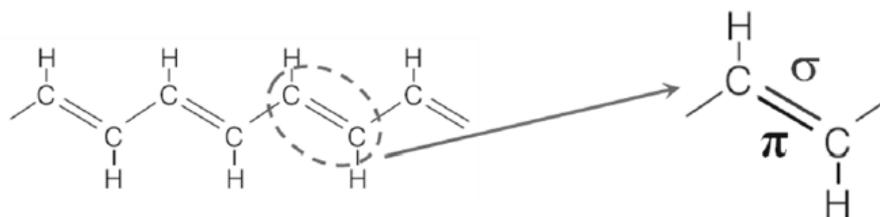


Figura 8 - Configuração da ligação dupla entre carbonos.

Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, compostos orgânicos ou poliméricos.[55][56] A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores, podendo ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de carga.[56] Porém a polianilina possui uma dopagem diferenciada, do tipo não-redox, obtida através da protonação da cadeia.

3.10 Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais estudados atualmente por apresentar propriedades como estabilidade química em condições ambientais, ampla faixa de condutividade elétrica, baixo custo, facilidade de síntese, e também devido sua potencialidade em aplicações tecnológicas como, por exemplo, dispositivos eletrônicos, baterias, eletrodos quimicamente modificados, sensores e dispositivos eletrocromáticos.[50][58][62] Tirando todas essas vantagens outro motivo que faz com que a PANI seja extensivamente estudada ano após anos é que suas propriedades elétricas são dependentes de diversos fatores. Algumas das variantes que geram alterações nas propriedades elétricas são: tipo de síntese adotada, ou seja, síntese química ou eletroquímica; grau de oxidação da molécula; pH da solução durante a síntese; temperatura de trabalho, tipo de ácido utilizado como dopante e o grau de protonação atingido no processo de dopagem. Diante das diversas variantes citadas, a condutividade elétrica do material pode variar desde valores muito baixos até valores próximos ao de metais.

3.11 Síntese da Polianilina

A PANI pode ser produzida por síntese química ou eletroquímica, porém a síntese química é a mais utilizada, já que leva a um polímero de alta pureza e pode ser realizada em grandes quantidades. Além disso, por meio da síntese química o polímero pode ser obtido diretamente no estado dopado, ou seja, sal de esmeraldina. Nesse método de síntese podem ser utilizadas diversas técnicas tais como: polimerização com precipitação, suspensão, microsuspensão, emulsão, miniemulsão, microemulsão e dispersão.[62] A síntese química é realizada por meio da oxidação do monômero anilina. Nesse processo de oxidação podem ser utilizados diferentes agentes oxidantes, desde que tenham um potencial de oxidação suficiente para iniciar a oxidação do monômero. Geralmente é utilizado o persulfato de amônia, como oxidante, em solução ácida que levará à produção do sal de esmeraldina que posteriormente

pode ser convertido em esmeraldina base ao ser imergido em solução básica de NH_3 ou NaOH . Na Figura 9 é apresentado o mecanismo de oxidativo da anilina.

Outro método de síntese é a eletroquímica que apresenta algumas vantagens já que as condições de síntese podem ser rigorosamente controladas, não necessita de agente oxidante e catalisador, permite a síntese do polímero na forma de filme que facilita as caracterizações posteriores.[101][102] Esse processo de oxidação leva a um polímero livre de produtos químicos como, por exemplo, oxidantes e surfactantes que são adicionados no processo de síntese química e também gera uma menor quantidade de substâncias químicas nocivas ao meio ambiente.[62]

Nesse método, a síntese da polianilina ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte, como platina, ouro, vidro condutor ou carbono vítreo.[60] Na síntese eletroquímica é possível ser feita de diferentes formas, no caso da galvanostática, a corrente é mantida constante ao longo do tempo. Na potenciostática o potencial é mantido constante e na potenciodinâmica a síntese é realizada durante uma varredura de potencial.[62]

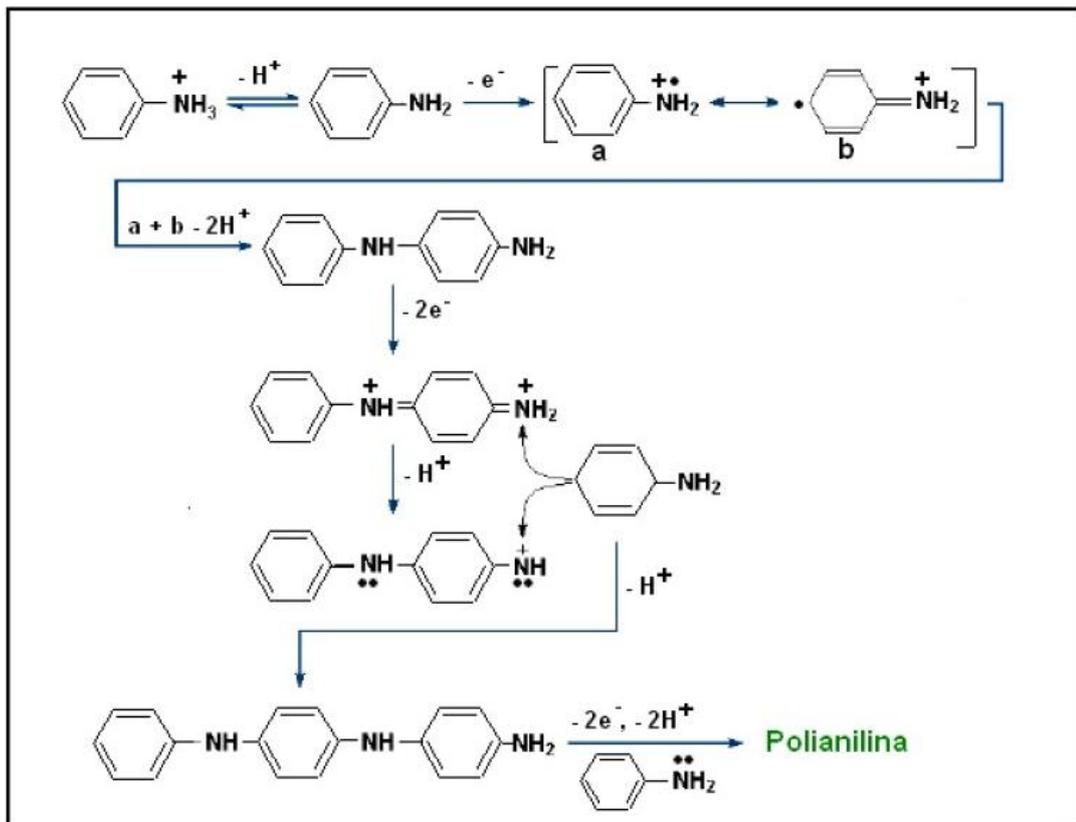


Figura 9 - Mecanismo de Oxidação da Anilina [60]

3.12 Estados de Oxidação da Polianilina

A polianilina representa uma grande família de compostos que pode ser esquematizada pela fórmula geral apresentada na Figura 10, e pode existir em vários estados de oxidação a depender do valor de y . O valor de “ y ” pode variar de $y = 1$, estado totalmente reduzido, até $y = 0$, que corresponde ao estado totalmente oxidado da PANI como podemos observar na Figura 10.

Os principais estados de oxidação da PANI são leucoesmeraldina $y = 1$, esmeraldina $y = 0,5$ e pernigranilina $y = 0$. No estado leucoesmeraldina a estrutura química da PANI apresenta apenas unidades reduzidas, neste estado o polímero apresenta coloração amarela e é isolante elétrico. Já no estado esmeraldina a estrutura química da PANI apresenta estruturas reduzidas e oxidadas em igual proporção, já que $y = 0,5$. Nesse estado se esmeraldina estiver na forma de sal será condutora e apresentará coloração verde, entretanto se estiver na forma de base será isolante e terá coloração azul. Finalmente no estado pernigranilina $y = 1$ a estrutura química do polímero apresentará apenas unidades oxidadas, nesse estado a PANI será isolante e terá coloração púrpura.

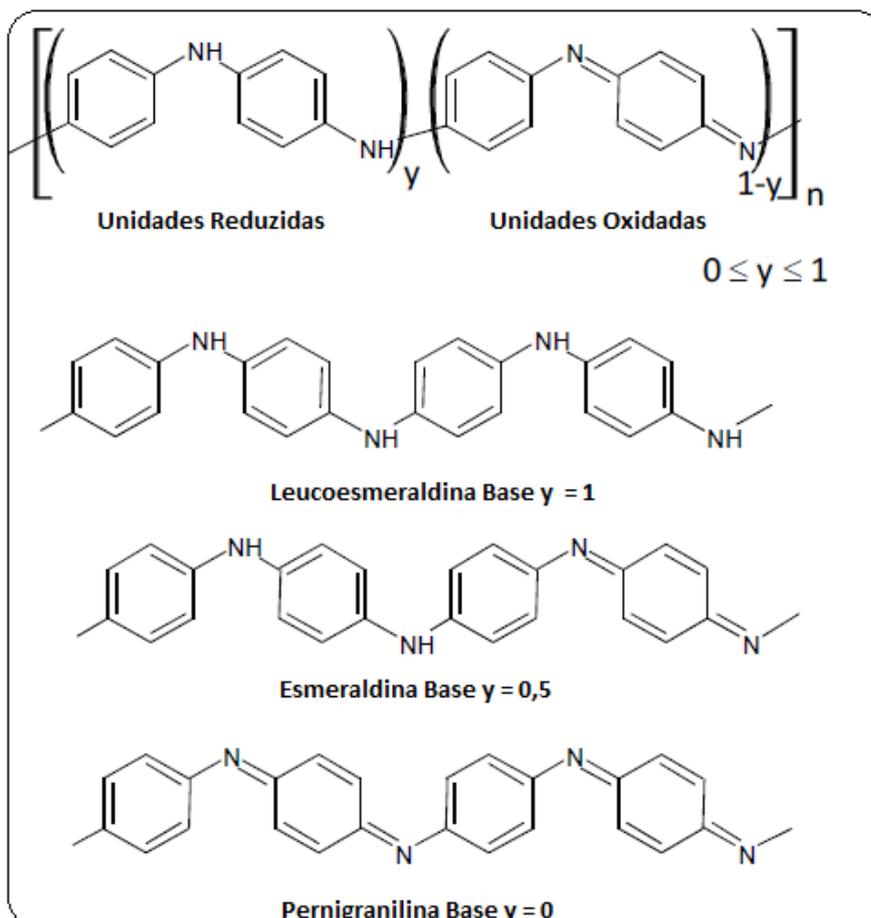


Figura 10 - Representação química da PANI e as principais formas de oxidação. [61]

Os estados de oxidação da PANI podem ser facilmente determinados por espectroscopia no ultravioleta visível, pois cada estado de oxidação apresenta bandas de absorção características. As bandas de absorção no ultravioleta visível correspondentes a cada estado de oxidação são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Bandas de absorção no espectro ultravioleta visível da PANI em diferentes estados de oxidação. [50]

| Estado de Oxidação | Bandas de Absorção no Ultravioleta Visível Observadas |
|--------------------|---|
| Leucoesmeraldina | 310 nm |
| Base Esmeraldina | 321 nm, 620 nm |
| Sal de Esmeraldina | 320nm, 240nm, 800 nm |
| Pernigranilina | 320 nm e 530 nm |

3.13 Processo de Condução Elétrica na Polianilina

Inicialmente o Modelo de Bandas semelhante aos semicondutores era utilizado para explicar a condução em polímeros condutores. De forma que por analogia aos cristais a interação da célula unitária com todos os seus vizinhos levaria à formação de bandas eletrônicas.[59][60]. De modo que os níveis ocupados de mais alta energia dão origem a Banda de Valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia formam a Banda de Condução (BC).[60] Além disso, existe uma faixa de separação, um “vazio”, chamado de “band-gap” entre as bandas de valência e de condução. A largura do band-gap é a que determina as propriedades elétricas do material. Nos polímeros condutores sabe-se que ocorre o aparecimento de cargas sobre a cadeia, que criam uma distorção localizada na cadeia.[63][64][65]

O aumento expressivo da condução da PANI ocorre pelo processo chamado dopagem em que ocorre a protonação, ou seja, oxidação da cadeia polimérica.[64] Na prática pode ser observado quando a base de esmeraldina é colocada em um ácido de Lewis, por exemplo, o HCl os nitrogênios imina podem ser protonados totalmente ou parcialmente, levando a um aumento de condutividade em 10 ordens de grandeza (dependendo da força do ácido utilizado e do procedimento de dopagem empregado) fazendo com que a esmeraldina base seja transformada em sal de esmeraldina. [49][66][67].

Para explicar este fenômeno, foram propostos os portadores de carga: solitons, polarons e bipolarons, que são formados no processo de dopagem e podem mover-se através da cadeia polimérica, induzindo mudanças geométricas. No caso de uma dopagem do tipo-p (oxidação),

ao se remover um elétron da cadeia polimérica, há uma distorção da cadeia, pois a geometria do polímero carregado é diferente do polímero neutro. Durante este processo, há a formação de uma carga positiva $+e$ e spin $\frac{1}{2}$ que são localizados em algumas unidades repetitivas; esta espécie é denominada *polaron positivo*. Na terminologia química, um *polaron positivo* corresponde a um *cátion radical* em uma cadeia polimérica. Quando se remove um segundo elétron de um polaron, obtém-se uma espécie com carga $+2e$ e de spin zero, denominada *bipolaron*, que corresponde a um dicátion. A formação de um bipolaron implica que a energia ganha pela distorção da cadeia é maior do que a força repulsão entre as duas cargas de mesmo sinal [65]. Os polarons e bipolarons podem se mover pela cadeia polimérica por meio de rearranjo das ligações duplas e simples dos sistemas conjugados quando submetidos á ação de campo elétrico.

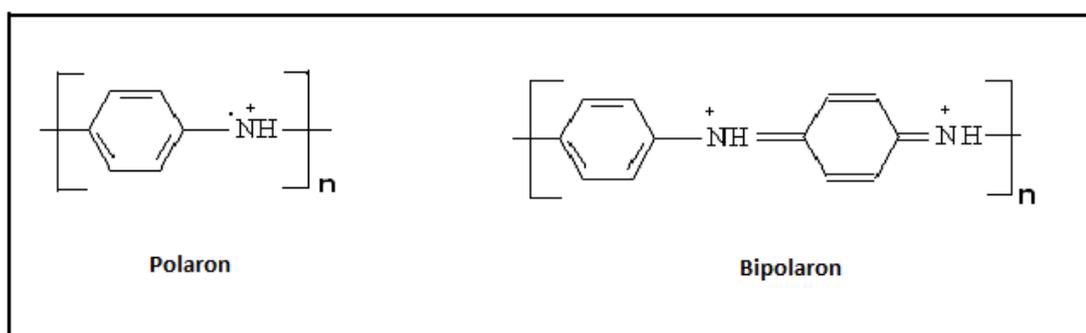


Figura 11 - Modelo para um polaron e bipolaron para a PANI. [60]

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

- ✓ N-isopropilacrilamida (NIPAAm) de peso molecular 113,16g/mol, comercializado pela Sigma Aldrich. Foi utilizado na preparação do hidrogel de PNIPAAm e que apresenta a seguinte estrutura química:

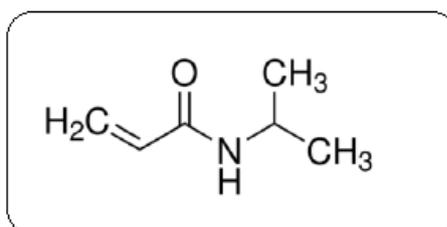


Figura 12 - Estrutura química do NIPAAm.

- ✓ N,N'-metileno(bis)acrilamida (MBAAm) de peso molecular 154,17 g/mol, comercializado pela Sigma Aldrich. Foi usado como agente reticulante na síntese do Hidrogel de PNIPAAm e tem seguinte estrutura química:

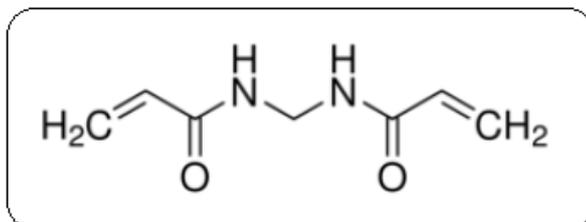


Figura 13 - Estrutura química do MBAAm.

- ✓ Persulfato de amônio (APS) de peso molecular 228,20 g/mol, comercializado pela Sigma Aldrich. Utilizado como iniciador, formador de radicais livres em meio aquoso, na reação de síntese do hidrogel de PNIPAAm e rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI. Apresenta seguinte estrutura química:

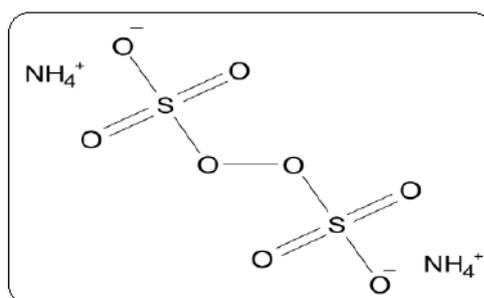


Figura 14 - Estrutura química do APS.

- ✓ N,N,N',N'-Tetrametiletilenodiamina (TEMED) de peso molecular 116,20 g/mol, ReagentPlus®, 99%, comercializada pela Sigma Aldrich. Utilizado como par redox do APS na reação de iniciação, formação de radicais livres, na síntese do hidrogel de PNIPAAm.

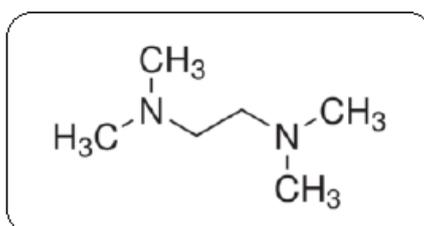


Figura 15 - Estrutura química do TEMED.

- ✓ Polietilenoglicol (PEG) de peso molecular 400 g/mol, comercializado pela Vetec Química Fina. Foi utilizado como agente formador de poros nos hidrogéis macroporosos.

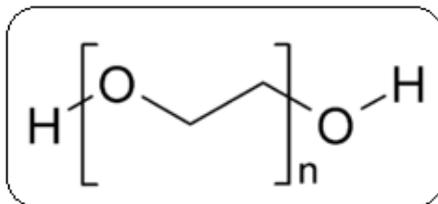


Figura 16 - Estrutura química do PEG 400.

- ✓ Anilina de peso molecular 93,13 g/mol, com grau de pureza: P.A, comercializado pela Merck. Ela foi destilada a vácuo e armazenada em frasco âmbar em geladeira. O monômero foi utilizado na preparação da rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI e apresenta a seguinte estrutura química:

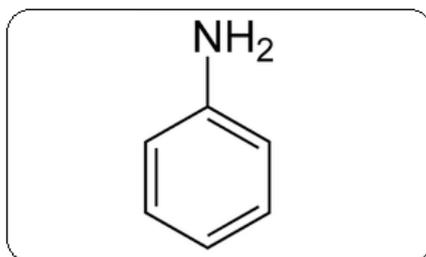


Figura 17 - Estrutura química da anilina.

- ✓ Ácido Cânfor Sulfônico (ACS) de peso molecular 232.30 g/mol comercializado pela Vetec Química Fina. Foi utilizado na oxidação da anilina na preparação da rede semi-interpenetrante PNIPAA-PANI e apresenta a seguinte estrutura química:

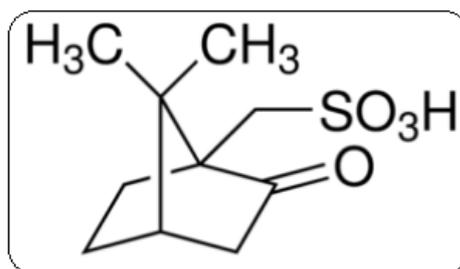


Figura 18 - Estrutura química do ACS.

- ✓ Nitrato de prata (AgNO_3) de peso molecular 169.87 g/mol, comercializado pela Vetec Química Fina com grau de pureza: P.A. Utilizado na preparação da rede semi-interpenetrante e híbrida PNIPAAm-PANI-Ag.

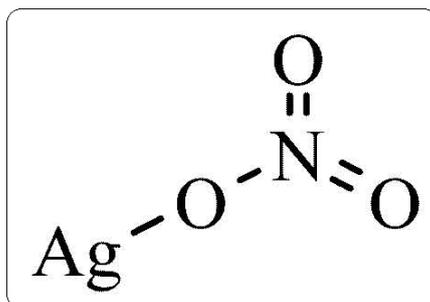


Figura 19 - Estrutura química do nitrato de Prata.

- ✓ N-metil-2-pirrolidona (NMP) de peso molecular 99.13; procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, utilizado para dissolver a polianilina para observar as bandas de absorção no ultravioleta visível.

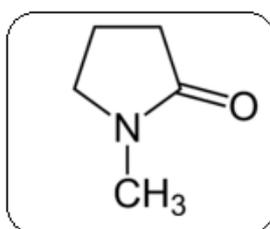


Figura 20 - Estrutura química do NMP.

4.2 Equipamentos

- ✓ Balança eletrônica de precisão SHIMADZU com precisão de 0,01 mg;
- ✓ Estufa Venticell modelo LSIS-B2V/VC55;
- ✓ Espectrômetro de Ultravioleta-Visível Varian Cary 50 Scan;
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer modelo Spectrum 100, com acessório de refletância total atenuada;
- ✓ Difratorômetro de Raios X Rigaku modelo multiflex com radiação $\text{CuK}\alpha$;
- ✓ Sonicador Sonics & Materials USA modelo VCX750;
- ✓ DSC IC-50 ion coater SHIMADZU;
- ✓ Microscópio eletrônico de bancada MEV Philips-XL 30 equipado com detector de elétrons retroespechados;
- ✓ Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers, com precisão de 0,01mm;
- ✓ Potenciostato/Galvanostato Omnimetra modelo PG39M.

4.3 Método de Síntese do Material PNIPAAm-PANI-Ag

O material final PNIPAAm-PANI-Ag é produzido ao longo de três etapas sequenciais de forma que o material produzido em uma das etapas é utilizado na etapa subsequente como ilustra o Esquema apresentado na Figura 21.

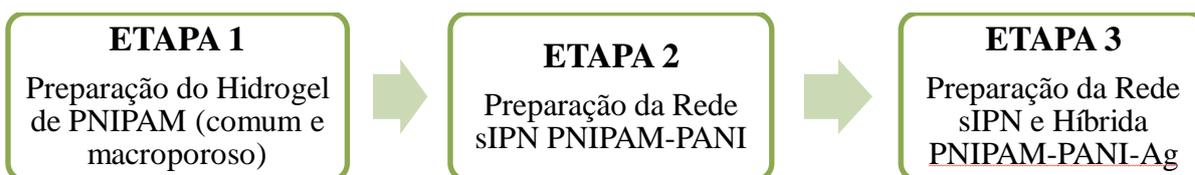


Figura 21 - Etapas realizadas na preparação do PNIPAAm-PANI-Ag.

A seguir serão descritas detalhadamente todas essas etapas.

4.3.1 ETAPA 1: Síntese do Hidrogel de PNIPAAm

Nesta etapa foram produzidos os hidrogéis de PNIPAAm comum e também macroporos. Tendo em vista que existem algumas diferenças no processo de síntese para os hidrogéis macroporosos, então as sínteses serão descritas separadamente.

Hidrogéis comum:

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa do monômero NIPAAm (1,00 M), a solução foi agitada até a completa dissolução do NIPAAm. Em seguida foi acrescentado o agente reticulante MBAAm (0,04 M) que foi dissolvido utilizando ultrassom, já que este não é ligeiramente solúvel em água. Seguidamente foi adicionado iniciador, o APS (0,05 M), que atua como formador de radicais livres. A solução foi colocada em um molde cilíndrico, e só depois acrescentado o TEMED (0,07 M), que reage com o APS iniciando a formação de radicais livres e conseqüentemente a poliadicação do monômero. A poliadicação é uma reação em cadeia rápida e altamente exotérmica, dessa forma o TEMED só é acrescentado quando a solução do monômero está no molde cilíndrico. Depois de adicionar o TEMED aguardamos 24 horas para retirar o hidrogel da seringa e cortar as amostras em forma cilíndrica. Depois de cortadas, as amostras foram lavadas repetidas vezes com água destilada. O processo de lavagem compreende primeiramente o intumescimento do hidrogel em água até o equilíbrio e em seguida esses hidrogéis altamente intumescidos são colocados para secar em estufa a 60 graus °C. Ao serem aquecidas as amostras liberam água rapidamente e juntamente com essa

água são liberados os resíduos da reação. Esse processo de intumescimento/secagem foi repetido diversas vezes. Na Figura 22 é apresentado um esquema da síntese do hidrogel comum de PNIPAAm.

Hidrogéis macroporosos:

O procedimento utilizado na preparação dos hidrogéis macroporosos foi análogo ao método de síntese do hidrogel comum, entretanto foram acrescentadas pequenas quantidades de PEG 400 juntamente com o monômero NIPAAm. O PEG 400 foi utilizado como agente formador de poros com a finalidade de produzir hidrogéis macroporosos, que respondem mais rapidamente aos estímulos térmicos e também para favorecer a difusão do monômero de anilina na Etapa 2. Foram preparados 5 diferentes hidrogéis variando-se apenas o volume de PEG 400 (0,5 ml; 1,0 ml; 1,5ml; 2,0 ml; 2,5 ml), que foi acrescentado em 5 mL de solução idêntica a utilizada na preparação do hidrogel comum. De acordo com a quantidade de PEG os hidrogéis foram denominados respectivamente PNIPAAm-PEG A, PNIPAAm-PEG B, PNIPAAm-PEG C, PNIPAAm-PEG D, PNIPAAm-PEG E. O grau de porosidade vai depender da quantidade de PEG 400 utilizado na síntese do hidrogel. Na Figura 23 observamos que o PEG 400 fica alojado no interior da rede, mas durante o processo de lavagem ele deixa a matriz do hidrogel juntamente com a água, já que ele é solúvel em água. Mas no momento em que ele deixa a matriz fica em seu lugar um grande poro.

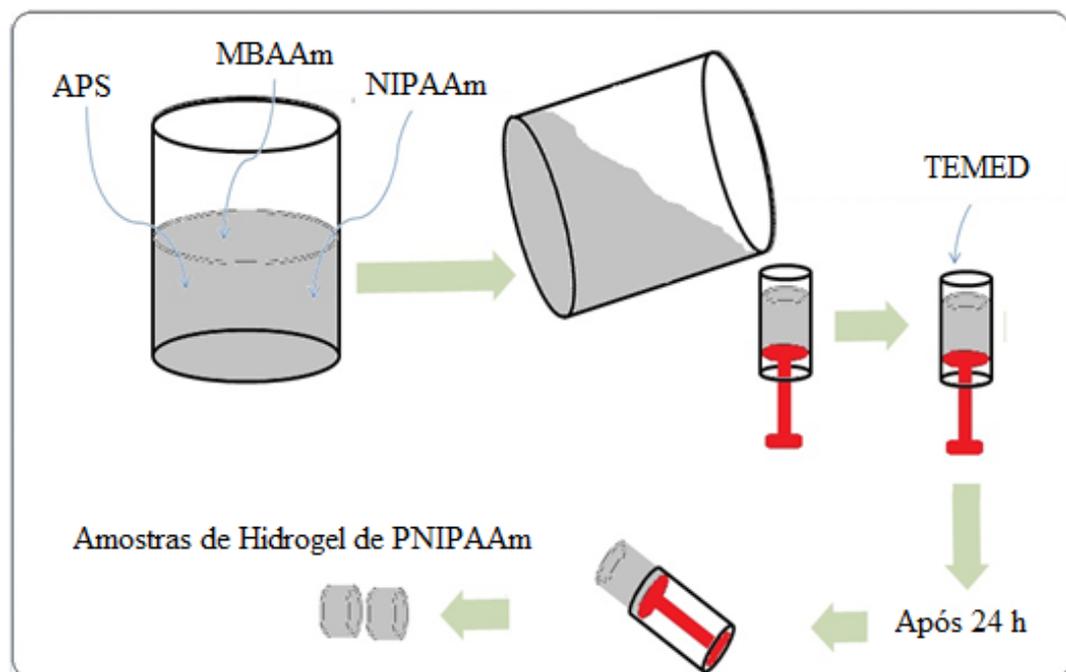


Figura 22 - Esquema representativo da síntese do hidrogel de PNIPAAm.

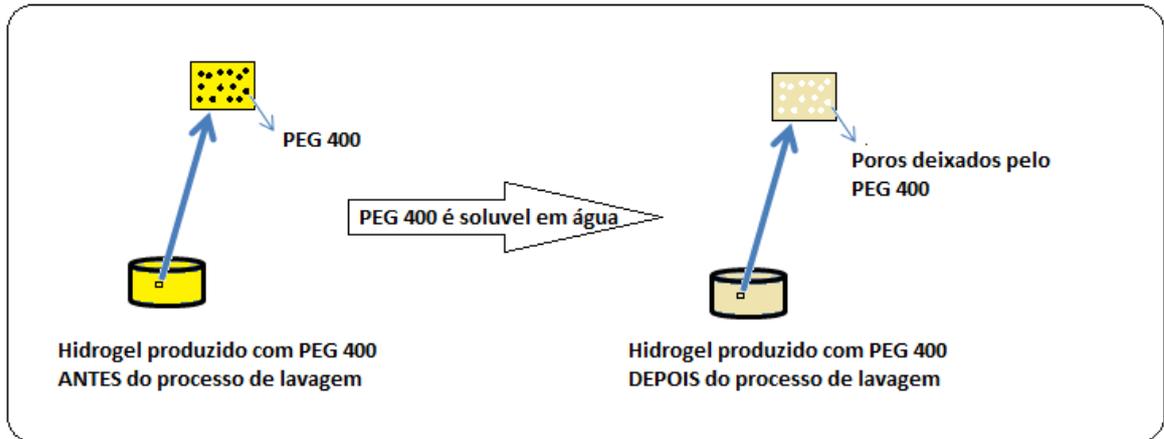


Figura 23 - Esquema representativo da formação de poros usando PEG 400.

4.3.2 Etapa 2: síntese da Rede semi-interpenetrantes PNIPAAm-PANI.

As amostras de PNIPAAm e PNIPAAm-PEG preparadas na Etapa 1 foram intumescidas, ou seja, colocadas para intumescer em 5 ml de solução aquosa anilina (0,21 M) e ácido CSA (0,51 M) por 24 h à temperatura ambiente. Decorridas as 24 h as amostras totalmente intumescidas com a solução de anilina foram mergulhadas em uma solução de APS (0,21 M). A reação foi mantida até completar 24 horas. Em seguida as amostras foram lavadas repetidas vezes com água destilada. O processo de lavagem compreende primeiramente o intumescimento da amostra em água até o equilíbrio e em seguida as amostras altamente intumescidas são colocadas para secar em estufa a 60°C. O processo intumescimento/secagem foi repetido diversas vezes até eliminar todos os resíduos do interior da rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI. Na Figura 24 é apresentado um esquema representativo dos passos utilizados na Etapa 2. E na Figura 25 é mostrada uma ilustração da polimerização da anilina em meio à rede do hidrogel.

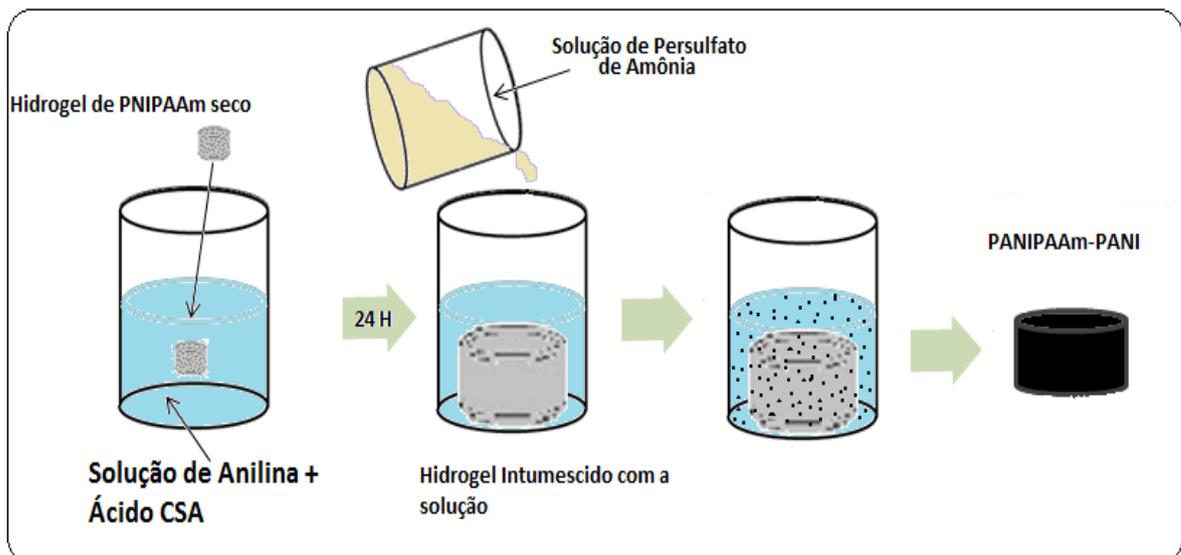


Figura 24 - Esquema representativo da síntese da rede semi-interpenetrante de PNIPAAm-PANI.

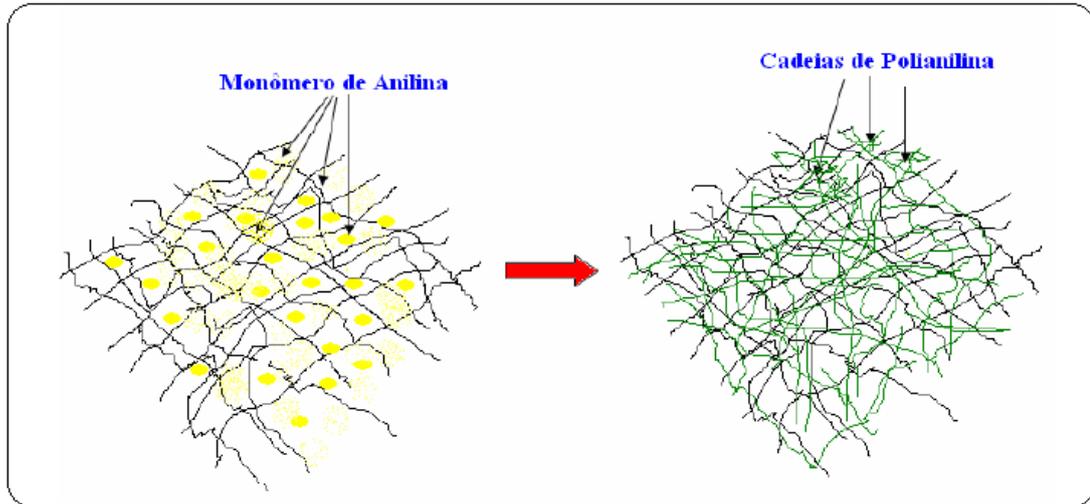


Figura 25 - Ilustração da polimerização da anilina em meio à rede do hidrogel. [1]

4.3.3 Etapa 3: síntese das redes semi-interpenetrantes híbridas PNIPAAm-PANI-Ag

As amostras de PNIPAAm-PANI produzidas na Etapa 2 foram colocadas para intumescer em uma solução aquosa de nitrato de prata AgNO_3 . A razão molar entre a AgNO_3 /PANI utilizada na reação foi de 30. A reação foi mantida por 24 horas a temperatura ambiente. Decorridas 24 horas as amostras de PNIPAAm-PANI-Ag e PNIPAAm-PEG-PANI-Ag foram retiradas da solução de AgNO_3 secas em estufa a 60°C por 24 h, conforme observamos na Figura 26.

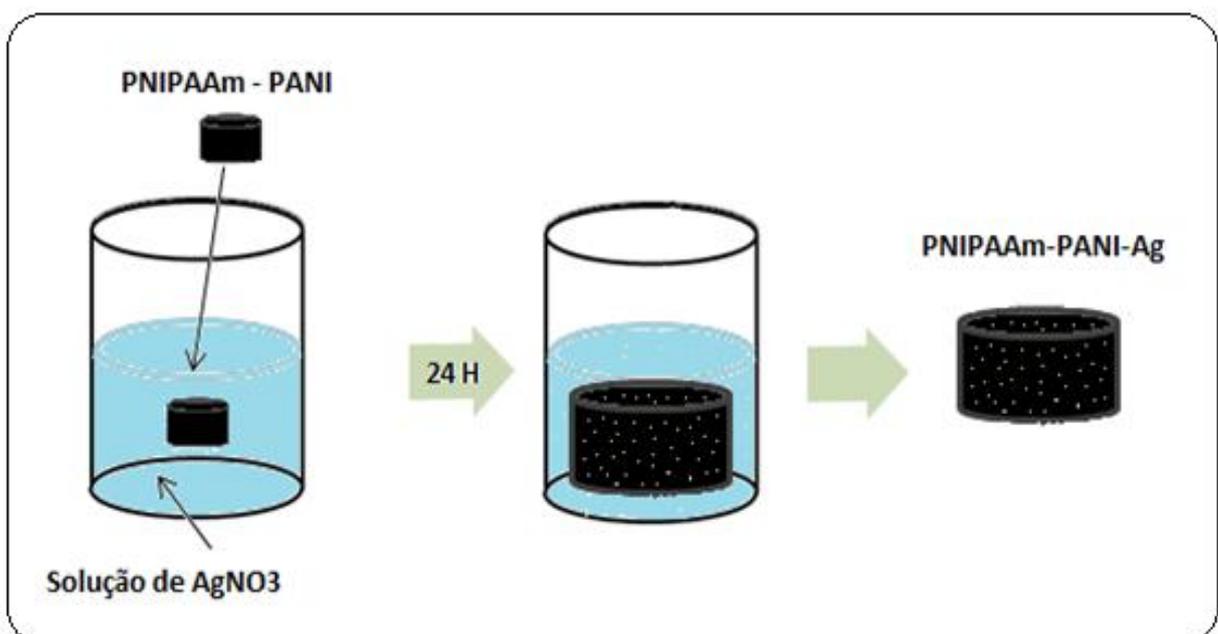


Figura 26 - Esquema representativo da síntese da rede semi-interpenetrante de PNIPAAm-PANI-Ag.

4.4 Técnicas de Caracterização do Material PNIPAAm-PANI-Ag

4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho utiliza a radiação infravermelha para identificar compostos ou investigar a composição de uma amostra, por meio da detecção de transições vibracionais situadas na região do infravermelho. As ligações químicas presentes nas moléculas exibem frequências de vibração específicas, que estão relacionadas aos níveis vibracionais de energia da molécula. Nesta técnica de caracterização, uma amostra do material a ser analisado recebe um feixe de luz infravermelha. Entretanto somente haverá a absorção de radiação quando a amostra receber radiação como a mesma energia correspondente aos níveis vibracionais da molécula. E a principal condição de ocorrência de absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros.[50]

A espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada pode ser utilizada para obter espectros no infravermelho de amostras na forma de pastas, adesivos e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como soluções ou filmes.[75] Nesta técnica, a amostra sólida ou líquida é posicionada em cima de um cristal com alto índice de refração. Quando se trata de amostra sólida é necessário pressioná-la de tal modo a proporcionar o máximo contato.[76] Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico (α) a reflexão é completa. No ponto de reflexão, o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra. A radiação de penetração é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro.[75]

Neste trabalho foi usada a caracterização no infravermelho para:

- Confirmar a polimerização do hidrogel de PNIPAAm;
- Comparar o espectro do hidrogel comum com o do hidrogel macroporoso e avaliar se houve a efetiva expulsão do PEG 400 utilizado como agente formador de poros;
- Confirmar a polimerização da anilina no interior do hidrogel de PNIPAAm e sua posterior oxidação da forma esmeraldina a pernigranilina, durante a preparação da rede híbrida sIPN PNIPAAm-PANI-Ag.

As bandas de absorção das amostras, na forma de micropartículas, foram analisadas utilizando um Espectrofotômetro da Spectrum 100 FT-IR Perkin Elmer Spectrometer, observado na Figura 27. Os espectros foram obtidos do modo transmitância, o intervalo de varredura utilizado foi $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.



Figura 27 - Espectrofotômetro utilizado na obtenção dos espectros no infravermelho.

4.4.2 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A caracterização espectroscópica na região do UV-Vis em polímeros condutores é importante, pois a partir da presença de bandas de absorções características das espécies conjugadas é possível prever o estado de oxidação do polímero.

Os espectros de UV-Vis geralmente apresentam apenas algumas bandas de absorção se comparada com os espectros no infravermelho. Estas bandas estão relacionadas com transições eletrônicas sofridas pela interação da radiação eletromagnética com os elétrons da amostra. Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer tais como a dispersão e absorção. Geralmente, quando se utiliza

radiação na faixa do UV-visível, mede-se a absorção da radiação eletromagnética pelas moléculas dos compostos químicos. Esta absorção de energia faz com que elétrons de orbitais do estado fundamental sejam promovidos a orbitais de maior energia em um estado excitado. Quando esse elétron retorna ao seu estado fundamental, libera exatamente a mesma energia que foi absorvida. Um espectrofotômetro é um aparelho capaz medir a quantidade de radiação que é absorvida em cada comprimento de onda.

Neste trabalho a espectroscopia no ultravioleta visível foi utilizada para:

- Determinar o estado de oxidação da PANI produzida na ETAPA 2, já que esta pode ser obtida em vários estados de oxidação, desde a forma totalmente reduzida até completamente oxidada;
- Confirmar a oxidação da PANI na ETAPA 3 que implica na redução do AgNO_3 .

As amostras de PANI produzida na ETAPA 2 e PANI-Ag da ETAPA 3 foram dissolvidas em solução de N-metil-2-pirrolidona e analisadas em no espectrofotômetro Cary 50 Scan apresentado na Figura 28, na faixa de varredura de (200 – 1000) nm.

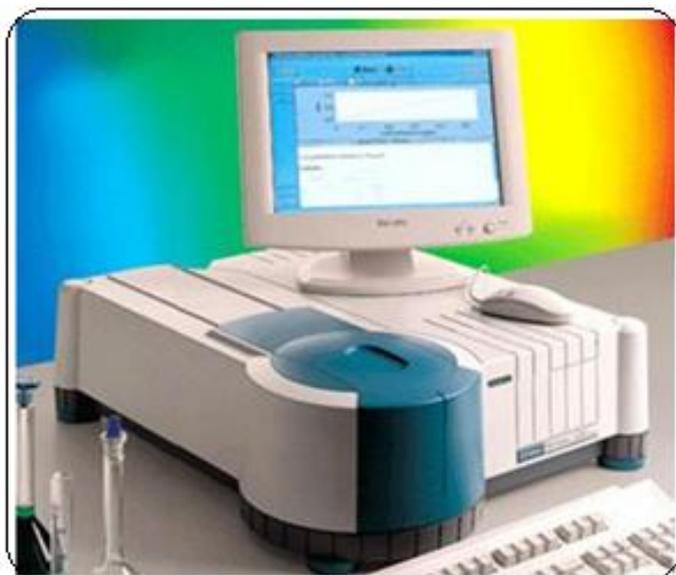


Figura 28 - Espectrofotômetro utilizado na obtenção do espectro UV-vis.

4.4.3 Análise de intumescimento

A análise de intumescimento é importante em hidrogéis, pois eles são sistemas que absorvem grandes quantidades de água. Dessa forma o grau de intumescimento nos indica a capacidade de absorção de solução que uma hidrogel é capaz de absorver. Nos hidrogéis termossensíveis o grau de intumescimento é marcadamente influenciado por variações na temperatura do

meio. Além disso, com essa análise é possível avaliar como a presença da PANI influencia no grau de intumescimento da amostra.

Nesta análise as amostras cilíndricas de hidrogel foram imersas em água destilada a diferentes temperaturas durante 1470 min. Nos instantes “t” predeterminados as amostras foram retiradas da água destilada, cuidadosamente secas com papel toalha e sua massa determinada com auxílio de uma balança analítica. O experimento foi realizado em diferentes temperaturas. O grau de intumescimento (W) foi calculado usando a Equação 29: [27]

$$W = \frac{(m_i - m_s)}{m_s} \times 100 \quad (29)$$

Onde m_i é a massa do hidrogel no tempo e m_s refere-se à massa do hidrogel seco.

4.4.4 Análise da Retenção de água nos hidrogéis

Por meio dessa análise é possível avaliar a resposta do material ao estímulo temperatura. Esse parâmetro é de extrema importância quando se fala em hidrogéis termossensíveis, pois algumas aplicações exigem que o material responda mais rapidamente. A velocidade da resposta pode ser determinada, submetendo a amostra de hidrogel totalmente intumescida a uma diferença de temperatura e realizando sucessivas medidas da massa do hidrogel. Hidrogéis com respostas rápidas perdem grande quantidade de água em pequenos intervalos de tempo. Nesse sentido a porosidade do hidrogel atua de forma decisiva, pois quanto maior forem os poros do hidrogel mais rápida será a resposta, já que uma grande porosidade facilita a expulsão de água do interior do hidrogel durante a transição de fase. Na Figura 29 é mostrado o comportamento de uma amostra de hidrogel termossensível altamente intumescido em água à temperatura ambiente ao ser transferida para 50° C.

Para a análise as amostras cilíndricas de hidrogéis foram imersas em água destilada a 22 °C até que atingissem o estado de equilíbrio, em seguida, os hidrogéis intumescidos foram transferidos para água destilada a 50° C. Medidas de massa no tempo foram realizadas durante 45 min. A retenção de água nas amostras foram calculadas utilizando a seguinte equação:[27]

$$\text{Retenção de água} = \frac{(m_t - m_s) \cdot 100}{m_e} \quad (30)$$

Onde m_t , m_s e m_e são respectivamente a massa do hidrogel no tempo t , massa do hidrogel seco e a massa do hidrogel expandido.

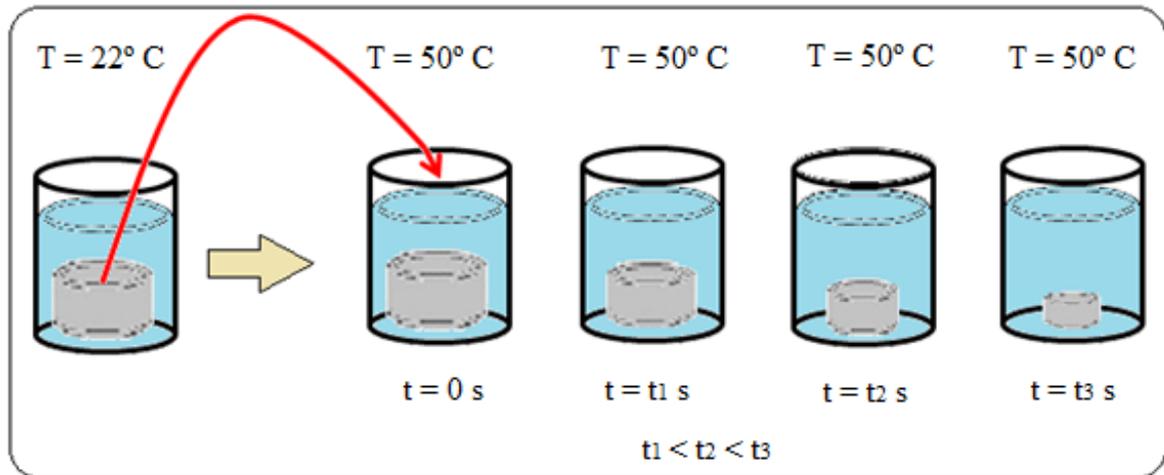


Figura 29 - Esquema do comportamento da massa do hidrogel termossensível altamente intumescido quando transferido de temperatura ambiente para 50° C.

4.4.5 Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão

O estudo do processo de difusão é essencial na caracterização de hidrogéis, pois estes são usados em sistemas que demandam absorção de solução ou liberação de substâncias. No caso hidrogéis termossensíveis o coeficiente de difusão sofre grande influencia acentuada de pequenas variações na temperatura do meio. Nesse trabalho o tipo de transporte foi determinado por meio da Equação 31 e de gráficos $\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) \times \ln t$.

$$\ln\left(\frac{m_t}{m_\infty}\right) = \ln k + n \ln t \quad (31)$$

Onde m_t e m_∞ , são respectivamente a massa no tempo t , a massa no equilíbrio e k e n são constantes. Em relação às taxas relativas de difusão (T_{dif}) e relaxamento das cadeias do polímero (T_{relax}), temos que o mecanismo de transporte, por ser: [86][87][88]

1. Caso I ou Fickiano: quando a T_{dif} é mais lenta que a T_{relax} , ocorre para $n = 0,5$.
2. Caso II: quando a T_{dif} é mais rápida que a T_{relax} , dessa forma o transporte é fortemente dependente da cinética de intumescimento, ocorre para $n = 1,0$.
3. Anômalo ou não-Fickiano: quando a T_{dif} é comparável a T_{relax} , variando entre 0,5 e 1,0.
4. Menos Fickiano: quando a T_{dif} é “muito mais” lenta que a T_{relax} , se comparado com o processo Fickiano, nesse caso sendo encontram-se valores de n abaixo de 0,5.

O coeficiente de difusão foi determinado com o auxílio da Equação 32 e de gráfico

$$\frac{m_t}{m_\infty} \propto \sqrt{t}.$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} \cdot \sqrt{t} \quad (32)$$

Onde t é o tempo em segundos, L é a altura do cilindro e D o coeficiente de Difusão.

4.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A calorimetria exploratória diferencial é a técnica que permite determinar a diferença de energia entre a amostra e um material de referência, enquanto ambos são aquecidos ou resfriados de acordo com uma programação controlada de temperatura.[68] Ela pode ser utilizada para investigar as propriedades térmicas de uma variedade de materiais, tais como, materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos e poliméricos. Dentre as aplicações pode-se citar: determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, tais como transição vítrea, fusão, cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição e de cura.[69]

Nesse trabalho a técnica foi utilizada para determinar a temperatura crítica inferior de solução (LCST), temperatura de transição de fase do material, sendo que esta pode influenciar diretamente em suas aplicações. Além disso, ela também foi utilizada para avaliar como a presença de PANI e Ag no interior da matriz do hidrogel de PNIPAAm influencia na temperatura crítica se comparado com o hidrogel de PNIPAAm puro.

A análise foi feita utilizando 5mg de amostra intumescida, usando cadinho de alumínio hermeticamente fechado, em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade de varredura de 2°C/min. O equipamento utilizado foi um DSC Shimatzu 60. A temperatura crítica ou temperatura transição de fase é determinada a partir da curva fluxo de calor vs. temperatura. A baixa temperatura o hidrogel se mantém intumescido, contendo a água no interior da matriz polimérica. Na temperatura crítica onde acontece a inversão da fase do polímero de hidrofílico \Leftrightarrow hidrofóbico se observa um pico endotérmico largo, que corresponde ao calor absorvido durante a mudança conformacional do polímero, expulsando a água do interior da matriz polimérica.

4.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que permite a criação de imagens da superfície de amostras com alta resolução. As micrografias geradas por um MEV possuem aparência tridimensional, e possibilitam a avaliação da estrutura da superfície de uma amostra.[50]

Na microscopia eletrônica, as imagens são formadas usando feixes de elétrons em vez de uma radiação de luz. De acordo com a mecânica quântica, um elétron com alta velocidade adquire propriedades ondulatórias, tendo um comprimento de onda que é inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerado através de grandes voltagens, elétrons tornam-se capazes de ter comprimentos de onda da ordem de 0,003 nm (3 pm). Altas ampliações e poderes de resolução destes microscópios são consequência de pequenos comprimentos de onda dos feixes de elétrons. Estes elétrons ao interagirem com a superfície da amostra são responsáveis por uma série de radiações emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra. [70][71]

Os sinais de maior interesse para a formação de imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.[71]

Elétrons Secundários

Os elétrons secundários são aqueles que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Estes elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários. Aproximadamente 90% dos elétrons secundários emitidos pela amostra possuem energia inferior a 10 eV.[70] É importante enfatizar que são produzidos elétrons secundários durante todo o caminho do elétron primário (feixe de elétrons incidente) na amostra, como consequência das interações inelásticas, entretanto somente aqueles que se encontram próximos à superfície tem energia suficiente para escapar da amostra. Esta profundidade é de cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para os materiais isolantes.[70]

Elétrons Retroespalhados

São os elétrons resultantes principalmente das interações elásticas entre o elétron do feixe e o núcleo atômico de átomos mais externos da superfície da amostra. Estes elétrons retroespalhados possuem energia que varia de 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Aqueles que possuem energia máxima (próxima a dos elétrons primários) são aqueles que sofreram um único espalhamento elástico. São eles que formam a maior parte do sinal de elétrons retroespalhados.[70]

Nesse trabalho a microscopia eletrônica foi utilizada para estudar a morfologia do hidrogel. As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de Bancada MEV Philips-XL 30, equipado com detector de elétrons retroespalhados, do IPEN.

4.4.8 Análise por Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

Geralmente o microscópio eletrônico de varredura tem acoplado um detector de energia dispersiva, sendo este um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. A análise é feita através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, resultantes da interação com o feixe eletrônico, sendo possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro com grande rapidez. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e cerca de 100 s para avaliar um elemento na ordem de 1%. [70]

O feixe de elétrons ao incidir sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para o estado de energia inicial, liberam a energia adquirida que é emitida com um comprimento de onda específico no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV é usado para medir a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele material.

A análise por energia dispersiva de raio X foi utilizada para confirmar a presença de prata metálica na rede PNIPAAm-PANI-Ag. Neste estudo foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura de Bancada MEV Philips-XL 30, equipado com detector de elétrons retroespalhados, do IPEN.

4.4.9 Difração de Raios X (DRX)

A difração é um fenômeno ondulatório, onde uma onda sofre um desvio na sua trajetória ao atravessar um obstáculo cuja dimensão seja da mesma ordem de grandeza que a onda que o atravessa. Ao incidir um feixe de raios X em uma amostra desconhecida, este difrata, e a medida dos ângulos de difração permite determinar a distância entre os átomos da amostra, e assim prever a estrutura cristalina do material, já que a posição das linhas de difração é característica de cada substância. A difração de raio X tem por base a Lei de Bragg, pois a partir do ângulo difratado 2θ e do comprimento de onda da radiação incidida é possível calcular a distância entre os átomos d . [71]

$$2d = \text{sen } \theta \cdot \lambda \quad (33)$$

Uma das vantagens da difração de raio X é que por meio da análise do difratograma é possível determinar o tamanho médio das partículas cristalinas presentes na amostra com o auxílio da Equação de Scherrer. [72]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (34)$$

Na equação D é o diâmetro da partícula, k é uma constante que depende da morfologia do cristal, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura na metade da altura do pico de difração de maior intensidade e θ o ângulo de difração de Bragg. A Equação de Scherrer nos fornece o “diâmetro médio das partículas” e não o diâmetro da partícula. Para saber quantas dessas partículas estão próximas desse diâmetro médio usa-se a microscopia eletrônica de transmissão, determinando a quantidade de partículas que estão na faixa de diâmetro médio.

A caracterização por DRX foi feita com amostra em pó utilizando um Difrátômetro Rigaku, modelo Multiflex, com radiação Cu-K α ($\lambda=0,1542$ nm), com intervalo de varredura (2θ) na faixa de operação de 10-90°, do Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN-USP.

4.4. 10 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas eletroanalíticas mais utilizadas para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Nessa técnica aplica-se um potencial entre um eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar e se faz a medição da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho. O potencial é variado continuamente com o tempo e em um potencial predeterminado o sentido da varredura é invertido. Essa variação de potencial resulta na ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução, possivelmente a adsorção de espécies de acordo com o potencial. A transferência de carga e conseqüentemente as reações de óxido-redução que ocorrem na interface eletrodo-solução gerando corrente elétrica.[73]

O voltamograma é a curva resposta corrente x potencial, entretanto para seja possível obter um voltamograma com seus pico característicos é necessário que o material a ser analisado seja eletroativo, ou seja, que sofra oxidação ou redução na região de potencial aplicado de forma que a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos.[73][74]

Nessa técnica a varredura de potencial começa em um potencial em que não ocorre nenhuma redução (potencial de circuito aberto (OCP), porém com o aumento do potencial para regiões mais negativas, regiões catódicas, ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial atinge um valor em que já não ocorre nenhum processo de redução, o potencial é varrido no sentido inverso, até voltar ao valor potencial inicial. Como podemos observar Nos casos de reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto, e que se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo, serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo. [73][74]

Em voltametria podem ocorrer três tipos de transporte de massa, a difusão, a migração e a convecção. A migração é o movimento de íons na solução causado pela atração ou repulsão entre espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho, ou seja, a migração de

partículas carregadas em um campo elétrico. Já a convecção é a movimentação da solução devido a processos mecânicos, por exemplo, pela agitação mecânica e borbulhamento de gás momentos antes de se aplicar o potencial. Já a difusão é o movimento espontâneo de espécies químicas devido a existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração que aparecem como consequência da reação eletroquímica. Nestas circunstâncias o fenômeno difusional deve controlar o processo e os demais processos de transferência de massa devem ser minimizados durante a realização dos experimentos de voltametria. A migração pode ser minimizada pelo uso de excesso de eletrólito inerte na solução (eletrólito de suporte) utilizando este em uma concentração pelo menos 100 vezes maior que a concentração da substância eletroativa. Os processos de convecção podem ser eliminados mantendo a solução em repouso, sem agitação.

Em sistemas controlados pelas leis da termodinâmica, temos que o potencial do eletrodo está relacionado à concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, de acordo com a equação de Nernst:[73][74]

$$E = E^{\circ} = 2,3 \frac{RT}{nF} \times \log \left(\frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (35)$$

Onde E é o potencial no eletrodo, E° o potencial padrão da reação, R a constante dos gases ($4,18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta, n o número de mols de elétrons transferido na reação, c_{Ox} a concentração superficial da espécie oxidada e c_{Red} a concentração superficial da espécie reduzida. A Equação 35 pode ser utilizada para uma reação apenas reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface. Ou seja, para uma reação reversível a velocidade de transferência de elétrons deve ser maior do que a de transferência de massa. Nesse caso a corrente do pico pode ser calculada pela equação de Randles-Sevcik:[74]

$$i_p = (2,69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), C é a concentração da espécie em solução (mol/cm^3), v é a velocidade de varredura Vs^{-1} . Para processos irreversíveis, onde a velocidade de transferência de elétrons é menor do que a velocidade de transferência de massa deve se considerar o coeficiente de transferência α e a equação de Randles-Sevcik toma a forma:

$$i_p = (2,99 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

A equação de Randles Sevcik é critério de mecanismo de transporte, dessa forma, os sistemas reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis guardam relação linear entre i_p e $v^{1/2}$, quando a cinética do processo de transporte de massa é difusional. Caso a relação seja não linear indica que existe mais de um transporte de massa além do transporte difusional, podendo ser o de migração.

Como critério de reversibilidade da reação é preciso avaliar inicialmente a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico e este deve estar na faixa de 59 mV para a transferência de um elétron. No entanto para sistemas no qual a resistência da solução não foi compensada, esses valores podem estar na faixa de 60 a 90 mV. Outro critério que deve ser satisfeito no caso de reações reversíveis é que a razão entre a corrente do pico anódico (i_{pa}) e a corrente do pico catódico (i_{pc}) deve ser igual a unidade, ou seja, $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$ indicando que tanto a forma oxidada quanto a forma reduzida são estáveis.

A caracterização eletroquímica foi realizada por estudos de voltametria cíclica em um potenciostato Ominimetra modelo PG-3901 (ver Figura 30), em célula eletroquímica de três compartimentos, a temperatura ambiente (22° C) e em atmosfera ar, utilizado um eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Soluções de KCl 0,1mol/L e HCl 1mol/L foram utilizados como eletrólito suporte. No eletrodo de trabalho (eletrodo de microcavidade) as amostras foram analisadas em forma sólida microparticulada. O eletrodo de microcavidade foi desenvolvido no laboratório e consistiu em um fio de platina/grafite/amostra sólida em contato com o eletrólito através de um micro-orifício. O eletrodo de microcavidade utilizado pode ser observado na Figura 31.



Figura 30 - Potenciostato Ominimetra utilizada na obtenção dos voltamogramas.

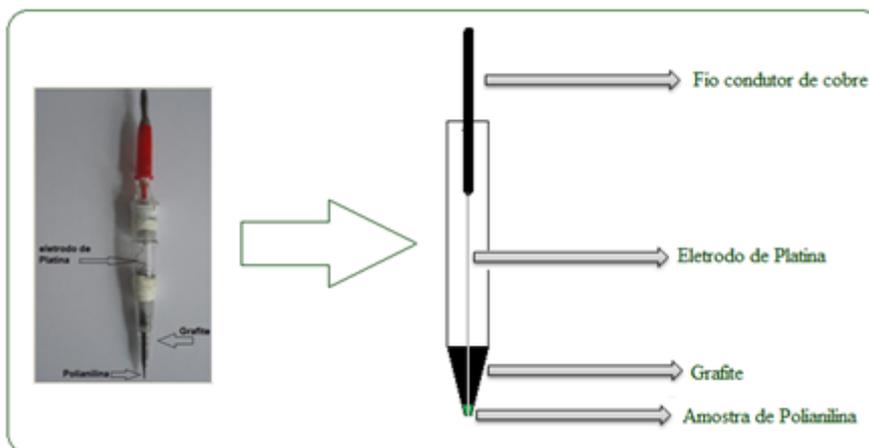


Figura 31 - Eletrodo de microcavidade utilizado nos experimentos de voltametria cíclica.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização no infravermelho

Ao término da ETAPA 1 foi obtido o hidrogel de PNIPAAm, que após sucessivas lavagens foi submetido à caracterização no infravermelho. Na Figura 32 são apresentadas as bandas de absorção para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm. As principais bandas observadas estão presentes na Tabela 2 e coincidem com os resultados da literatura.[77][78][79]

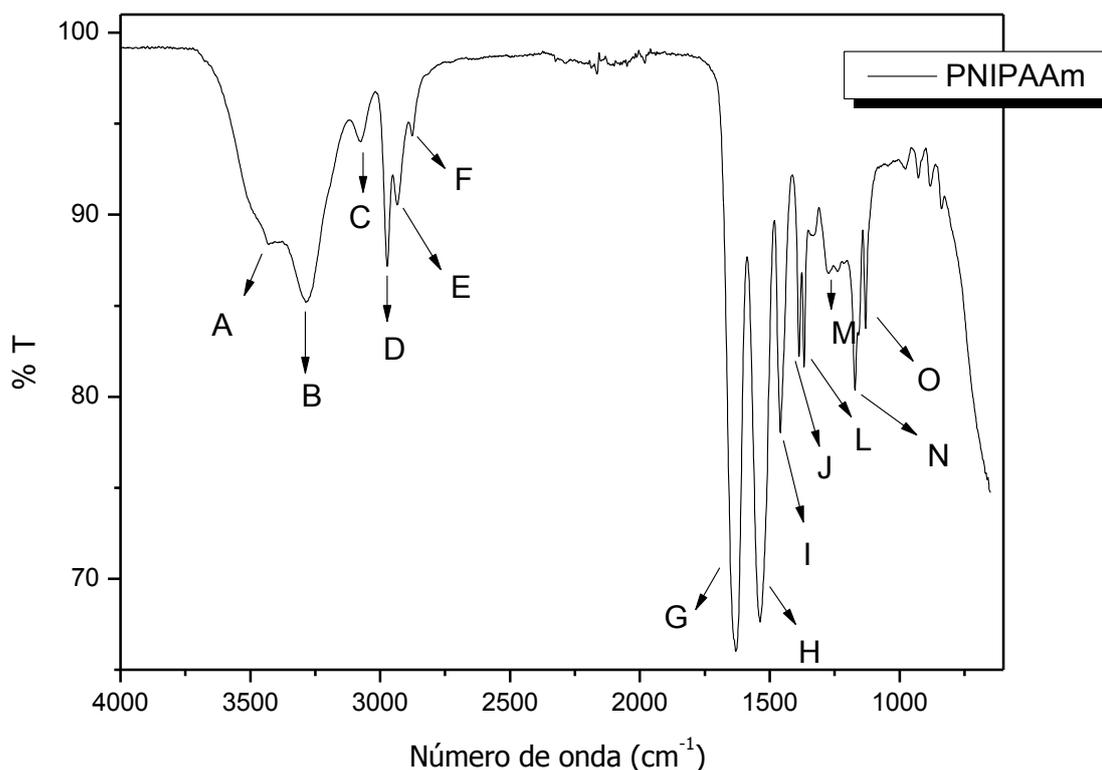


Figura 32 - Espectro infravermelho para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm.

Tabela 2 - Assinalamento de bandas de absorção para os hidrogéis de PNIPAAm

| Banda | (cm⁻¹) | Característica |
|--------------|--------------------------|---|
| A | 3432 | N-H Estiramento |
| B | 3285 | N-H Estiramento |
| C | 3080 | Amida B |
| D | 2974 | CH ₃ estiramento assimétrico |
| E | 2934 | CH ₂ estiramento assimétrico |
| F | 2879 | CH ₃ estiramento simétrico |
| G | 1631 | Amida I |
| H | 1539 | Amida II |
| I | 1459 | CH ₂ Flexão assimétrica |
| J | 1388 | CH ₃ Flexão simétrica |
| L | 1368 | CH ₂ Flexão simétrica |
| M | 1278 | Amida III |
| N | 1170 | CH ₃ (skeletal) |
| O | 1127 | CH ₃ (rocking) |

Ainda na ETAPA 1 os hidrogéis macroporosos foram produzidos utilizando o PEG 400 como agente formador de poros. Após a síntese, as amostras foram repetidas vezes lavadas para lixiviação do PEG 400 do interior da rede polimérica. Para confirmar a completa expulsão do agente formador de poros da matriz do hidrogel, primeiramente o PEG 400 utilizado na síntese foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho. Na figura 33 é apresentado o espectro de absorção no infravermelho para o PEG 400 e na Tabela 3 estão contidas as principais bandas de absorção para PEG 400. A caracterização no infravermelho também foi realizada para o hidrogel macroporoso PNIPAAm-PEG afim de compará-lo com espectro do hidrogel de PNIPAAm comum. Na Figura 34 é mostrado o comparativo entre o espectro do PNIPAAm, PNIPAAm-PEG e PEG 400. Essa figura mostra que o espectro do PNIPAAm é semelhante ao PNIPAAm-PEG, a única diferença reside no tamanho das bandas que apresentam maior intensidade no caso da amostra de PNIPAAm-PEG. Ainda na Figura 34 na comparação entre o espectro do PNIPAAm-PEG e PEG 400 podemos concluir que o processo de expulsão do PEG 400 foi efetivo já que o espectro do PNIPAAm-PEG não apresenta as bandas características do PEG 400, como é o caso da banda 1097 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento C-O-H e que não está presente no espectro do PNIPAAm-PEG.

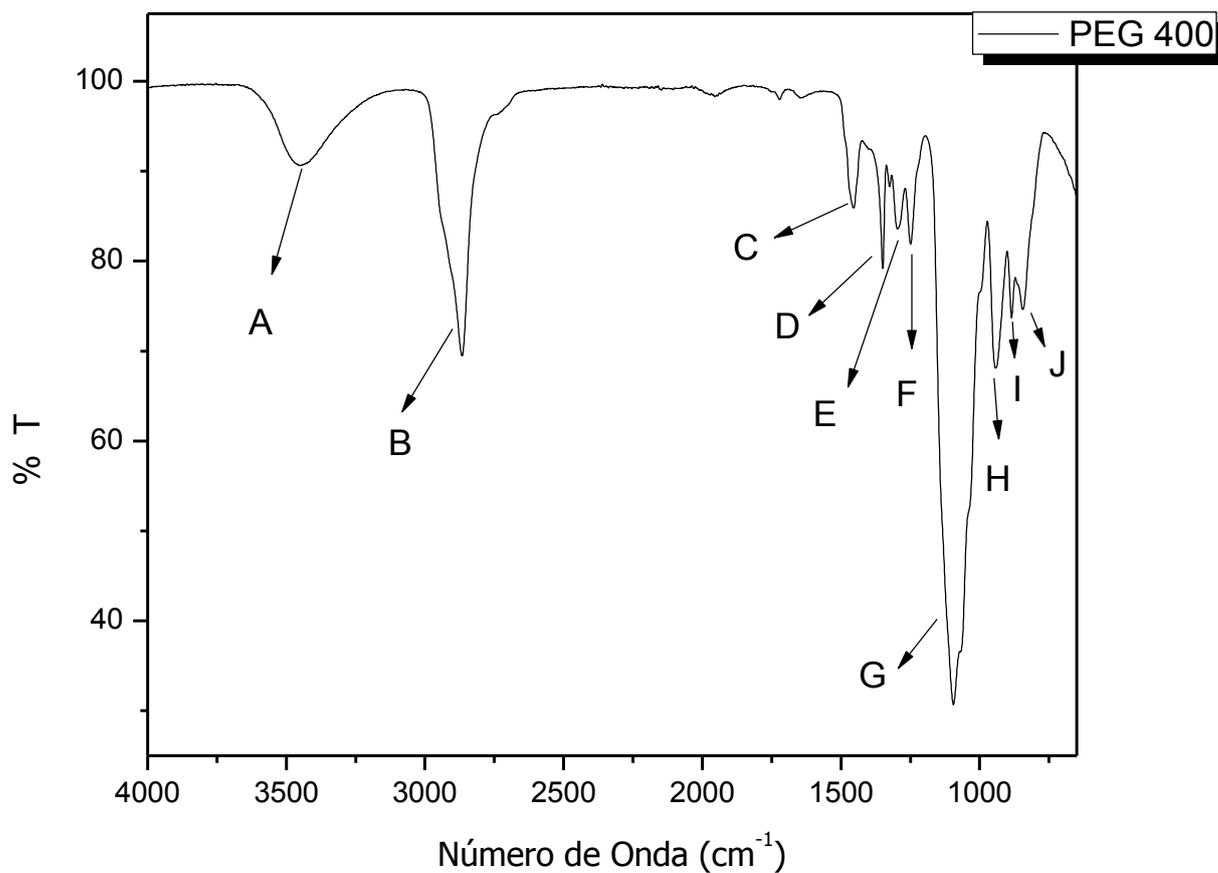


Figura 33 - Espectro infravermelho para o PEG 400.

Tabela 3 - Assinalamento de bandas para o PEG 400

| Banda | (cm ⁻¹) | Característica |
|-------|---------------------|-------------------------|
| A | 3453 | O-H estiramento |
| B | 2870 | C-H estiramento |
| C | 1460 | C-H flexão |
| D | 1350 | O-H flexão |
| E | 1294 | O-H estiramento |
| F | 1250 | CH ₂ wagging |
| G | 1097 | C-O-H estiramento |
| H | 940 | C-C estiramento |
| I | 880 | CH ₂ rocking |
| J | 836 | C-C estiramento |

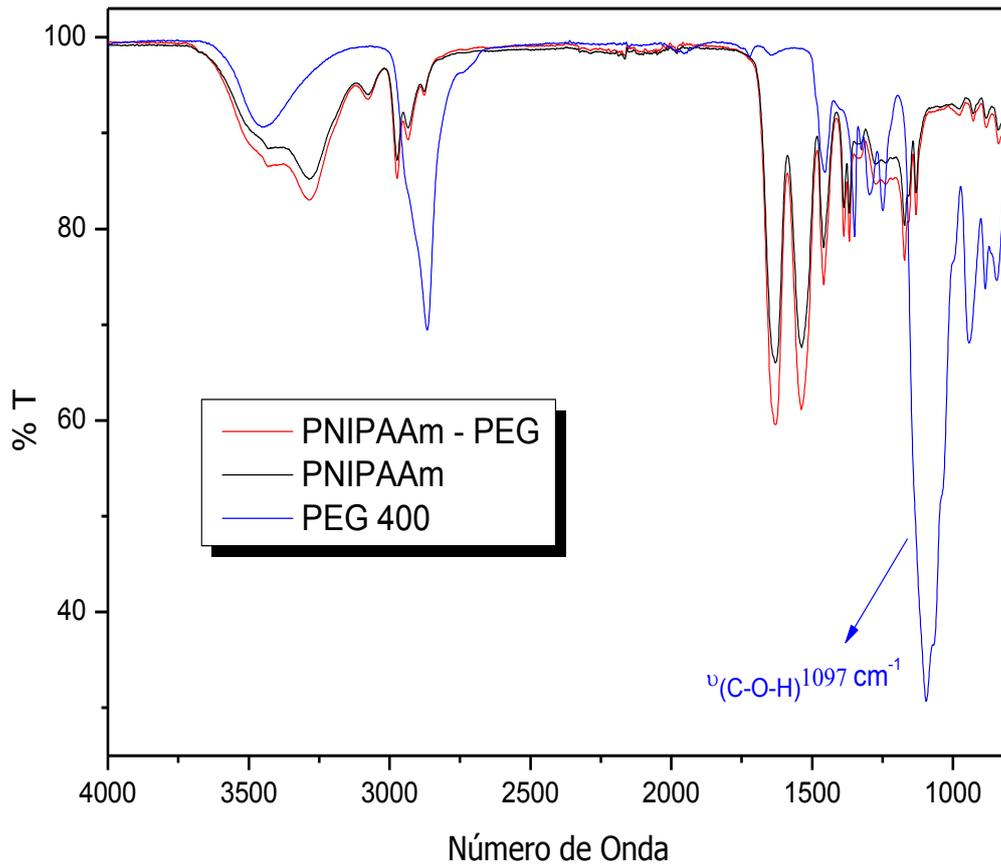


Figura 34 - Comparativo entre os espectros do PNIPAAm, PNIPAAm -PEG e PEG 400.

No final da ETAPA 2 foi obtida a rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI resultante da síntese da polianilina no interior da matriz do hidrogel de PNIPAAm. Na Figura 35 a amostra de coloração branca é o hidrogel de PNIPAAm produzido na ETAPA 1 e a amostra preta é a rede sIPN de PNIPAAm-PANI produzida na ETAPA 2, a mudança de coloração da amostra comprova que a síntese da PANI no interior da matriz do hidrogel foi eficiente.

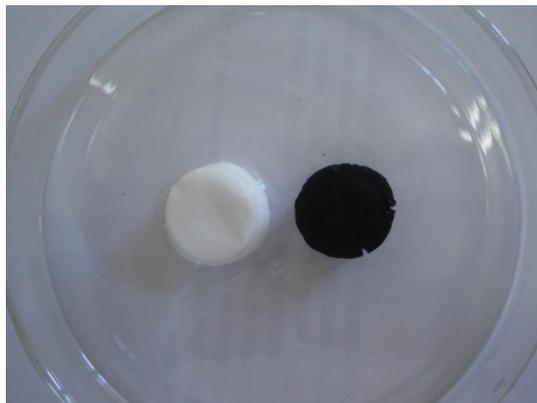


Figura 35 - Amostra do hidrogel de PNIPAAm (branca) e da rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI (preta).

Para caracterização da PANI produzida na ETAPA 2 foi realizada a síntese de uma pequena quantidade de PANI, nas mesmas condições experimentais daquelas da ETAPA 2. Esta PANI

produzida foi lavada, seca em estufa e usada na caracterização no infravermelho. Na Figura 36 é apresentado o espectro de absorção no infravermelho para a PANI e na Tabela 4 são apresentadas as principais bandas vibracionais para a PANI.

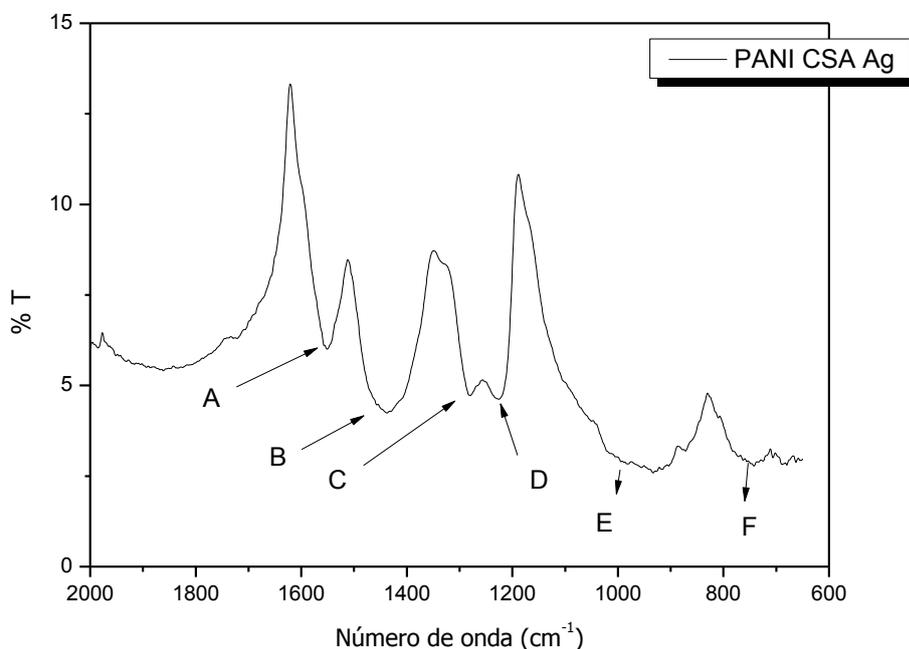


Figura 36 - Espectro infravermelho da PANI produzida nas mesmas condições da ETAPA 2.

Tabela 4 - Assinalamento de bandas de absorção para a PANI.[78][79][80]

| Banda | (cm ⁻¹) | Característica |
|-------|---------------------|---|
| A | 1557 | C=C dos anéis quinóides (estiramento) |
| B | 1460 | C=C dos anéis benzóides (estiramento) |
| C | 1292 | C-N das amidas aromáticas (estiramento) |
| D | 1239 | C=N (estiramento) |
| E | 1001 | S=O (estiramento) |
| F | 750 | S – O (estiramento) |

Na ETAPA 3 foi utilizada a PANI presente no interior do hidrogel para reduzir nitrato de prata à prata metálica. Nessa reação a síntese da prata na matriz leva a oxidação das cadeias da polianilina. Dessa forma para constatar a eficácia do método é preciso comprovar a oxidação da cadeia da PANI e também verificar a presença de prata metálica na matriz. Na Figura 37 são mostradas fotografias de uma amostra de PNIPAAm, PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag. Nessa figura podemos observar, na amostra de PNIPAAm-PANI-Ag, a mudança de coloração de preto para prateado, evidenciando a presença de prata metálica,

entretanto essa comprovação será discutida posteriormente. Neste momento vamos apenas discutir a oxidação da PANI.



Figura 37 - Fotografia das amostras de PNIPAAm, PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de absorção no infravermelho para uma amostra de PANI e PANI-Ag produzidas nas mesmas condições da ETAPA 2 e ETAPA 3. A análise foi feita tendo em vista as duas bandas principais, bandas em torno de 1557 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} . Elas na Literatura são atribuídas respectivamente aos seguimentos quinóides (N=Q=N) e seguimentos benzóides (N-B-N). [78] [79][80][72] [81] (B e Q estão representados na Figura 38).



Figura 38 - Representação do anel benzênico (B) e anel quinóide (Q).

Sabemos que polianilina nos estados de oxidação esmeraldina e pernigranilina apresenta tanto estruturas quinóides quanto estruturas benzóides, porém no estado pernigranilina, que é o estado oxidado, existe uma maior quantidade de estruturas quinóides. Então para avaliar a oxidação da PANI da ETAPA 2 para ETAPA 3 encontramos a área das duas bandas de interesse da Figura 39 e calculamos a razão entre as bandas $R = \frac{A_{N=Q=N}}{A_{N-B-N}}$. Os valores de R encontrados para PANI e também para PANI-Ag estão dispostos na Tabela 5, e mostram um aumento de R de 0,41 para 0,66. Esse aumento do valor de R leva-nos a concluir que na ETAPA 3 ocorreu a oxidação da PANI, pois esse aumento é decorrente do acréscimo de unidades oxidadas nas cadeias da PANI.

Tabela 5 - Razão entre as áreas dos picos N=Q=N e N-B-N para PANI e PANI-Ag.

| Amostra | Razão das áreas dos picos $\frac{A_{N=Q=N}}{A_{N-B-N}}$ |
|---------|---|
| PANI | 0,41 |
| PANI-Ag | 0,66 |

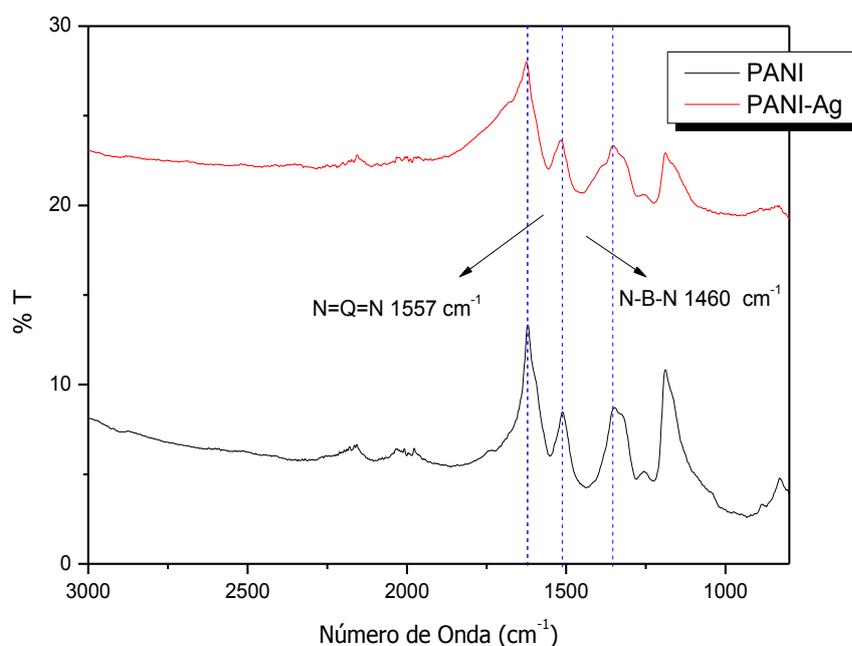


Figura 39 - Bandas de absorção do infravermelho para a PANI e PANI-Ag.

Na Figura 40 são apresentados os espectros no infravermelho para amostras do hidrogel de PNIPAAm, de PNIPAAm-PANI, de PNIPAAm-PANI-Ag e de PANI. Nessa Figura observamos que os espectros das três primeiras são semelhantes. Sugerimos que não houve mudança significativa nos espectros pelo fato de que as bandas presentes na PANI são muito menos intensas do que a do PNIPAAm e também pelo fato de existir uma maior concentração de PNIPAAm do que PANI nas amostras de PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag. A única diferença mais significativa está no espectro da rede PNIPAAm-PANI. Nesse espectro houve o aparecimento de uma pequena banda em torno de 1460 cm^{-1} , que é a atribuída aos seguimentos benzóides, comprovando a presença de PANI na matriz do hidrogel, já que esta banda é característica da PANI. Esta pequena banda pode ser observada com mais detalhes na Figura 41, que apresenta uma ampliação da Figura 40. Entretanto a banda em questão não aparece no espectro da rede sIPN e híbrida PNIPAAm-PANI-Ag. Esse resultado pode ser explicado pela eventual oxidação da cadeia polimérica da PANI ocorrida na ETAPA 3, que leva a uma redução da quantidade de seguimentos benzóides, que por sua vez causa o desaparecimento da banda para amostra de PNIPAAm-PANI-Ag.

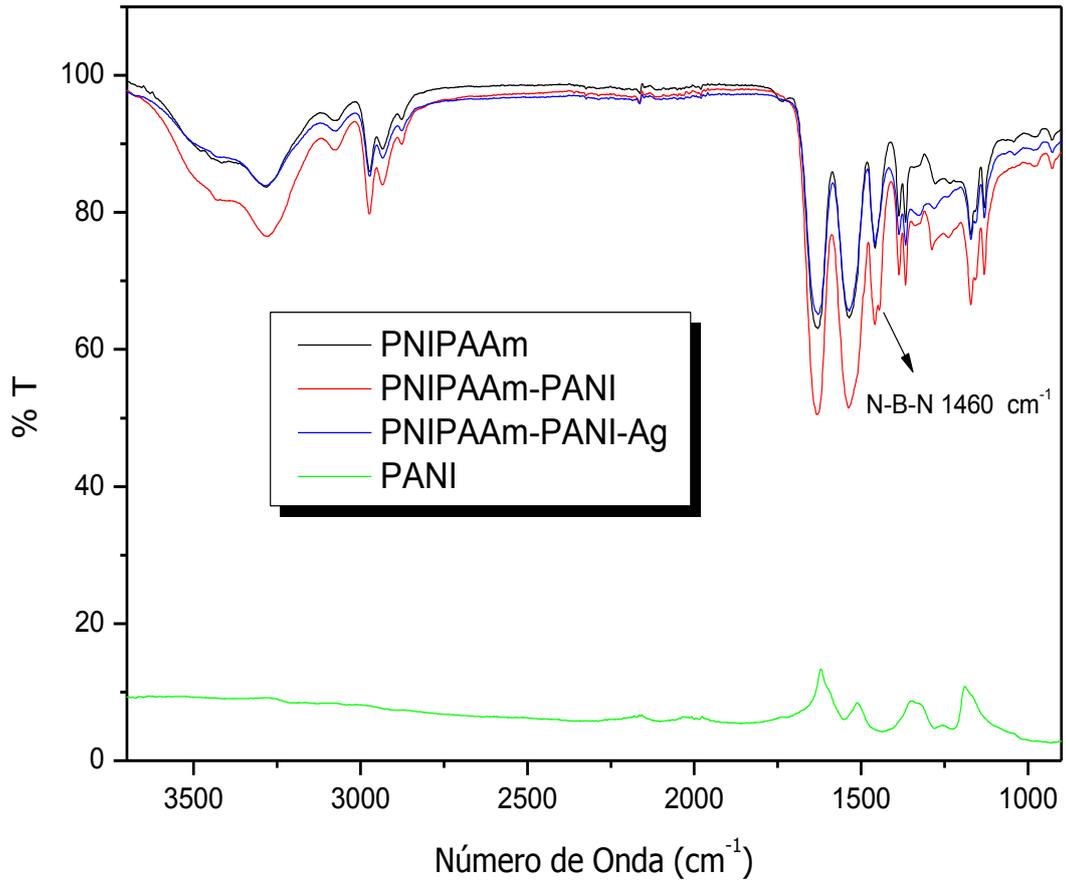


Figura 40 - Espectro de absorção para o PNIPAAm, PNIPAAm-PANI e PNIPAAm-PANI-Ag e PANI.

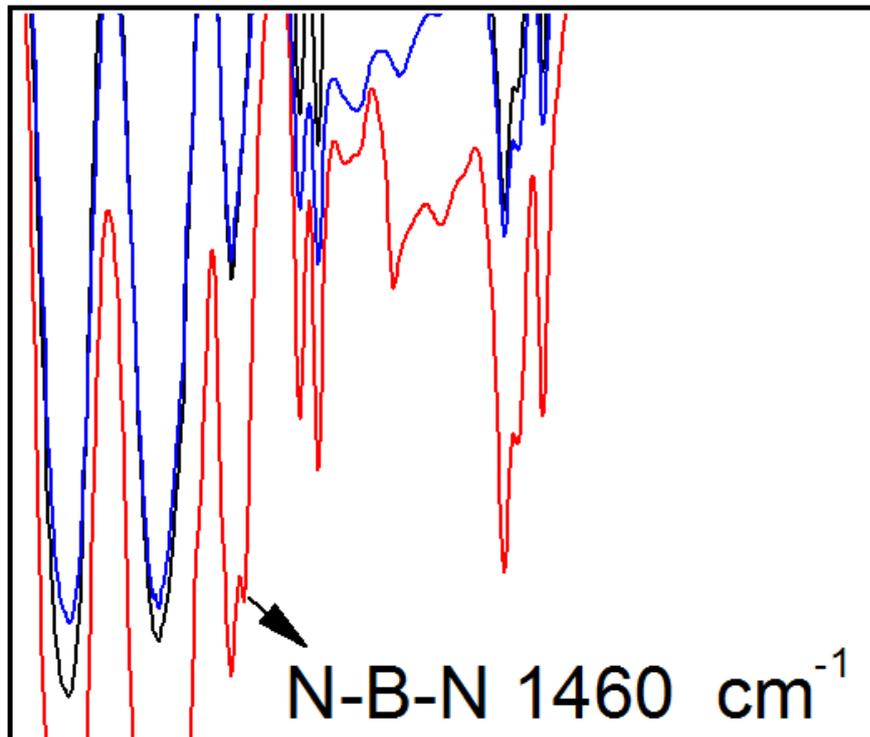


Figura 41 - Ampliação da figura 4.9 enfatizando o aparecimento da banda de 1460 cm⁻¹ no espectro da amostra de PNIPAAm-PANI.

5.2 Caracterização no Ultravioleta Visível

O estado de oxidação da PANI pode ser determinado por espectroscopia no ultravioleta visível, pois cada estado de oxidação da PANI apresenta bandas características. Dessa forma, foi produzida uma amostra de PANI nas mesmas condições da ETAPA 2 e seu espectro de absorção no ultravioleta visível é apresentado na Figura 42. Nesse espectro podemos observar uma extensa banda em torno de 630 nm e uma banda menor em torno de 350 nm. Na literatura estas bandas são reportadas à esmeraldina, estado parcialmente oxidado da PANI. A banda dos 350 nm está relacionada à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides, e a segunda, em torno de 630 nm, atribuída à transição do éxciton molecular relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzóides para os anéis quinoídes [50][82][83][84]. Esse resultado mostra que a PANI produzida na ETAPA 2 estava na forma Esmeraldina.

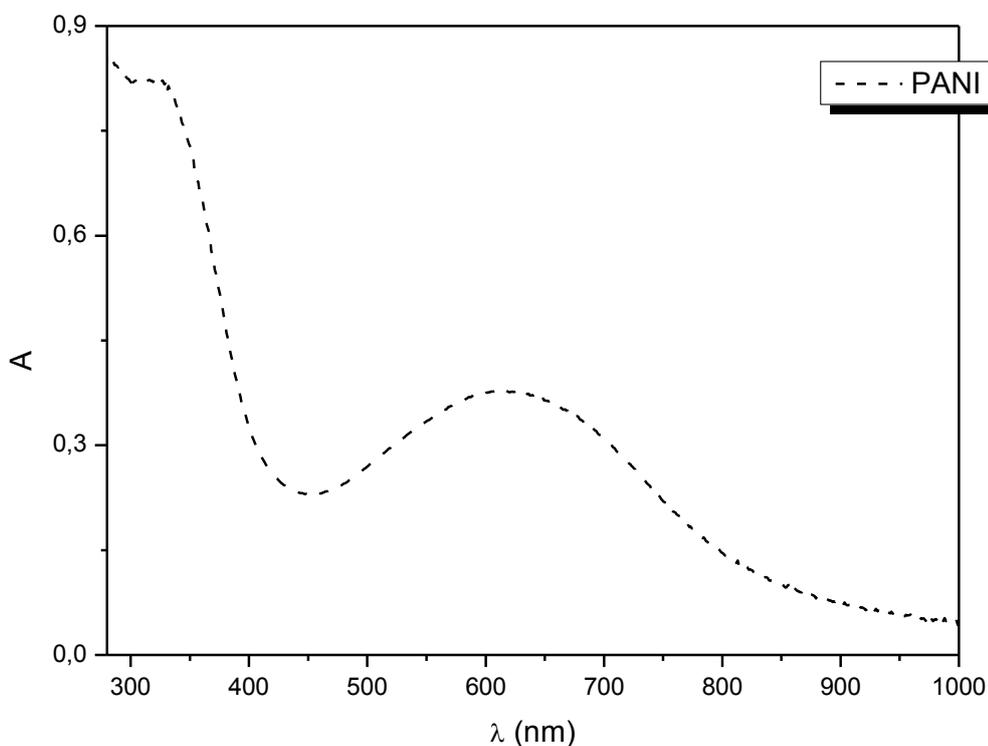


Figura 42 - Espectro no UV-Vis para uma amostra de PANI produzida nas mesmas condições da ETAPA 2.

Na ETAPA 3 ocorre a reação de óxido-redução em que o AgNO_3 é reduzido à prata metálica e a PANI sofre oxidação. Dessa forma a caracterização no ultravioleta visível se faz importante após a ETAPA 3, por dois motivos: primeiro, porque podemos descobrir o estado de oxidação após o processo de óxido-redução, segundo, porque a confirmação da oxidação do polímero implica diretamente na redução do nitrato de prata. Na Figura 43 são comparados os espectros de absorção da PANI e da PANI-Ag obtidas nas mesmas condições da ETAPA 2 e ETAPA 3. Nessa figura podemos observar que no espectro da PANI-Ag a banda de 630 nm

sofreu um deslocamento para menores comprimentos de onda. Este deslocamento evidencia que a PANI sofreu oxidação, passando do estado esmeraldina para o estado pernigranilina, pois esta apresenta uma banda em torno de 530 nm que é atribuída à transferência de cargas dos anéis benzóides para os anéis quinóides. [50][82][83][84].

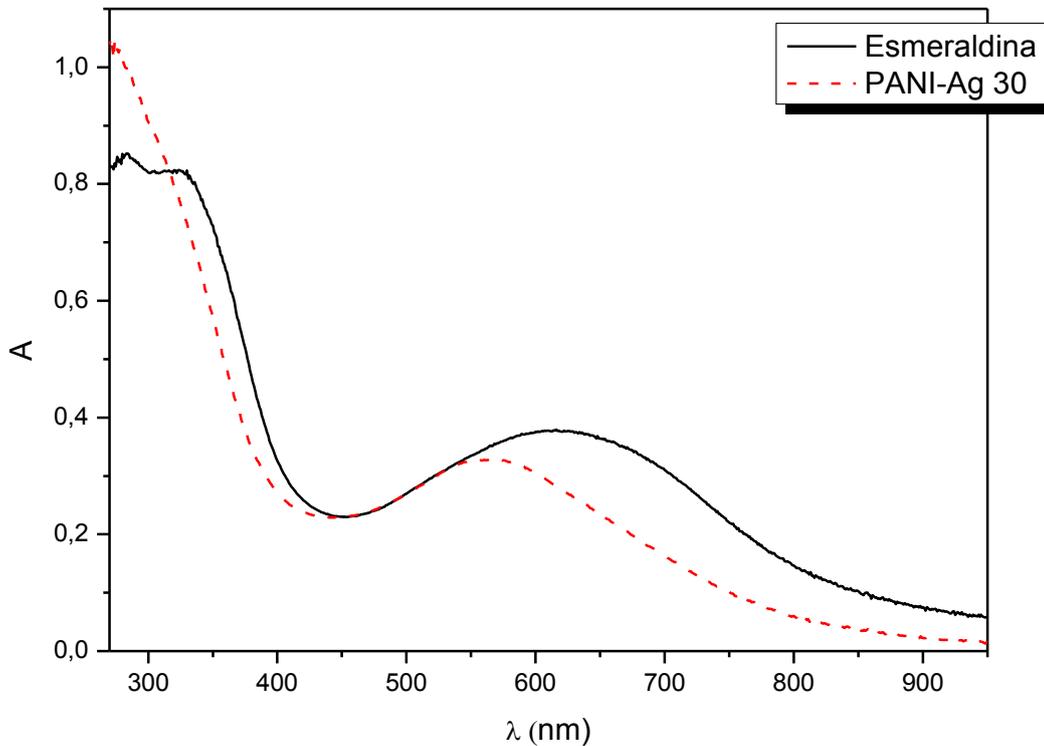


Figura 43 - Espectro no ultravioleta visível para PANI e PANI-Ag produzidas nas mesmas condições da ETAPA 2 e ETAPA 3.

5.3 Análise de Intumescimento

Uma vez produzidos, os hidrogéis tiveram seu grau de intumescimento avaliado por meio da equação 29. O grau de intumescimento nos indica a capacidade de absorção de um hidrogel em solução. Na Figura 44 observamos que os hidrogéis apresentaram alto grau de intumescimento chegando próximo a 800%, isso quer dizer que algumas amostras estudadas absorveram uma quantidade de água equivalente a quase oito vezes o valor de sua massa. Das amostras estudadas a que atingiu o maior grau de intumescimento foi a Amostra A, maior inclusive que o grau de intumescimento obtido para o hidrogel de PNIPAAm, porém da amostra B até a amostra E se observa uma diminuição do grau de intumescimento, como previsto na literatura. [93] Estes diferentes graus de intumescimento mostram que existem diferenças na porosidade destas amostras e que o grau de intumescimento é fortemente influenciado pela porosidade.

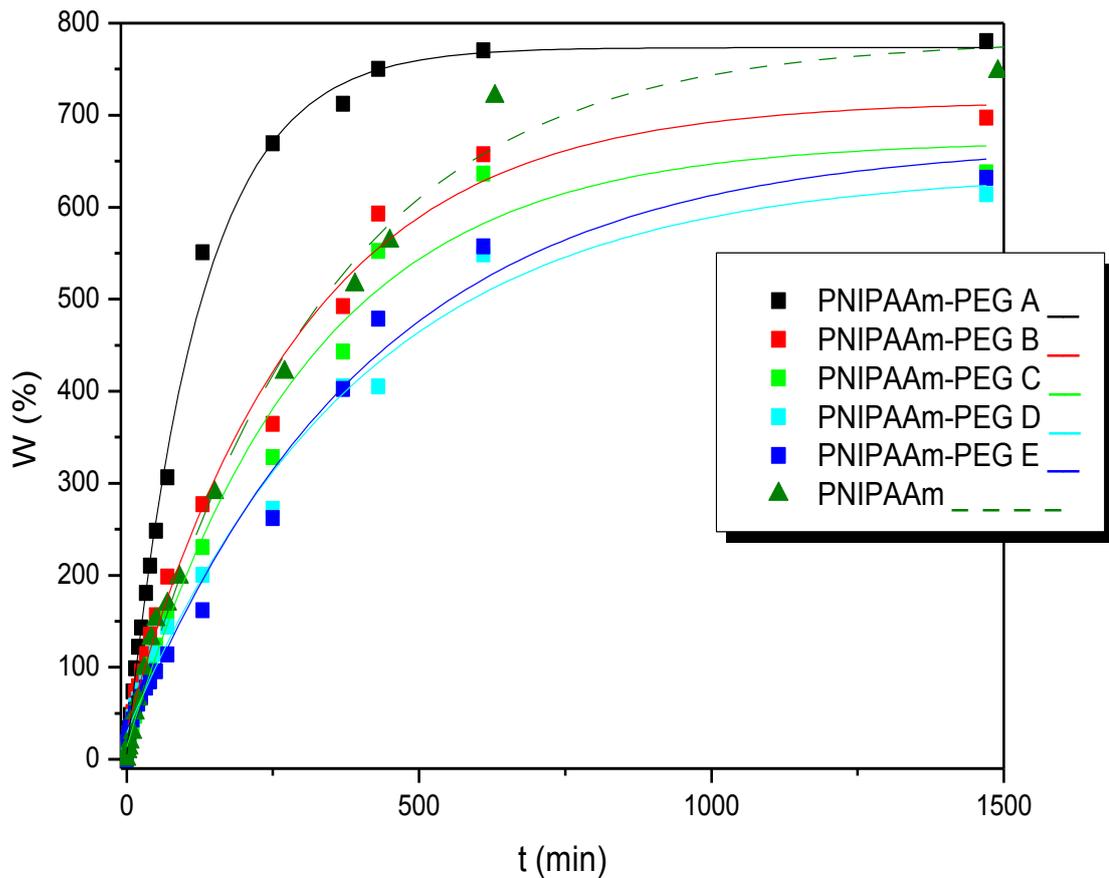


Figura 44 - Grau de intumescimento x tempo à 22 °C.

Os hidrogéis termossensíveis tem o grau de intumescimento fortemente influenciado por pequenas variações na temperatura. Na Figura 45 é apresentado o grau de intumescimento em função do tempo em diferentes temperaturas para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm produzido na ETAPA 1. Nesse gráfico podemos observar que o grau de intumescimento no equilíbrio se reduz de $\approx 800\%$ (22° C) para $\approx 400\%$ (30° C), ou seja, uma variação de temperatura apenas de 8° C reduziu pela metade o grau de intumescimento no equilíbrio. Já para variação de 30° C para 40° C houve uma redução do grau de intumescimento de $\approx 400\%$ para 150%. O mesmo comportamento pode ser observado para a rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI como mostrado na Figura 46, que para 22°C apresenta um grau de intumescimento $\approx 400\%$, sendo este reduzido a $\approx 270\%$ para 30° C. Já para a variação de 30° C para 40° C houve uma redução de $\approx 270\%$ para $\approx 100\%$. Com esse resultado podemos constatar que as variações no grau de intumescimento foram maiores no intervalo 30°C para 40°C. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de a temperatura crítica LCST estar nesse intervalo. Logo para temperaturas próximas a LCST as mudanças decorrentes de interações hidrofílicas para hidrofóbicas da cadeia polimérica, são mais intensas.

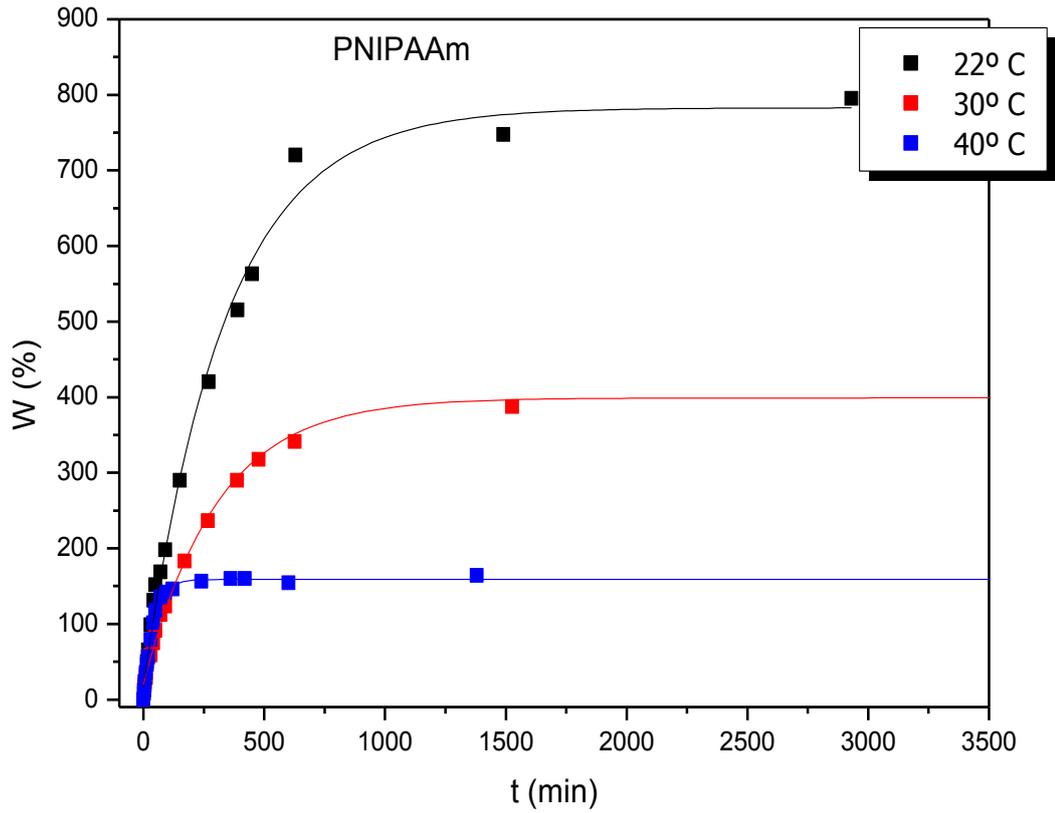


Figura 45 - Grau de intumescimento x tempo para diferentes temperaturas para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm.

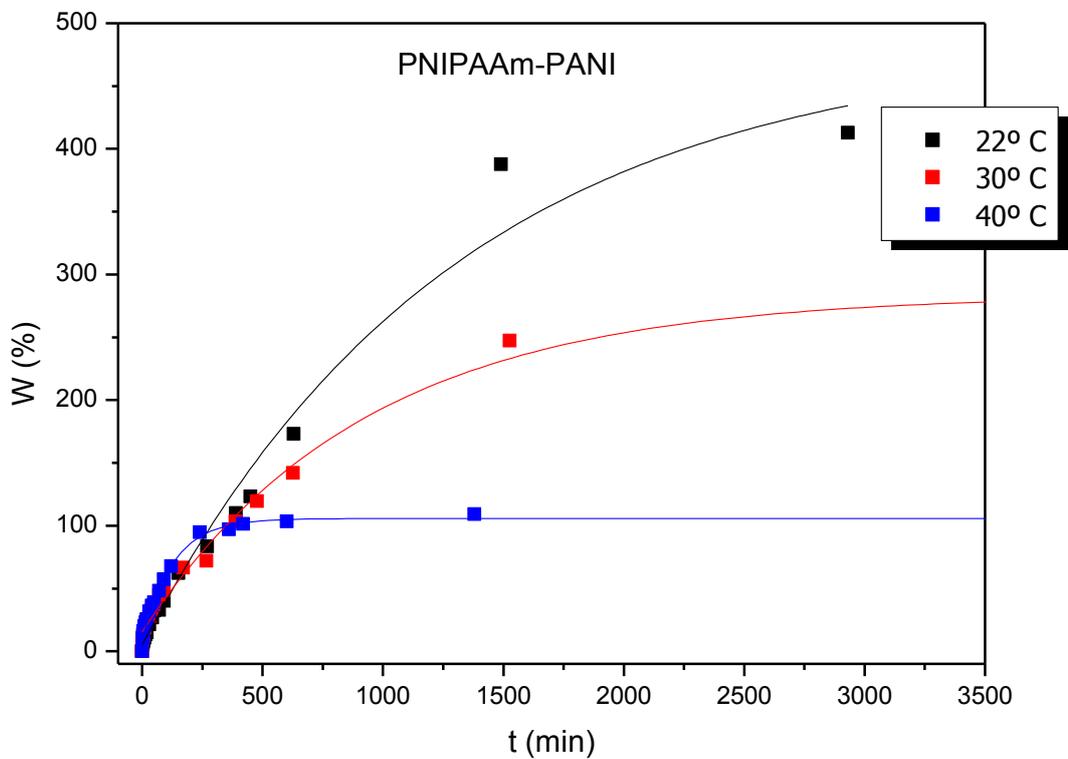


Figura 46 - Grau de intumescimento x tempo para diferentes temperaturas para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm-PANI.

Além das alterações no grau de intumescimento devido a mudanças na temperatura, a síntese de PANI no interior do hidrogel também pode influenciar drasticamente as propriedades do hidrogel no processo de intumescimento. Na Figura 47 é apresentado o grau de intumescimento em função do tempo para amostras de PNIPAAm e PNIPAAm-PANI. Observa-se que com a síntese de polianilina na matriz de PNIPAAm o grau de intumescimento se reduz pela metade. Isso ocorre porque a PANI preenche os poros existentes na matriz, prejudicando a difusão de moléculas de água ao interior da matriz do hidrogel e comprometendo o grau de intumescimento.

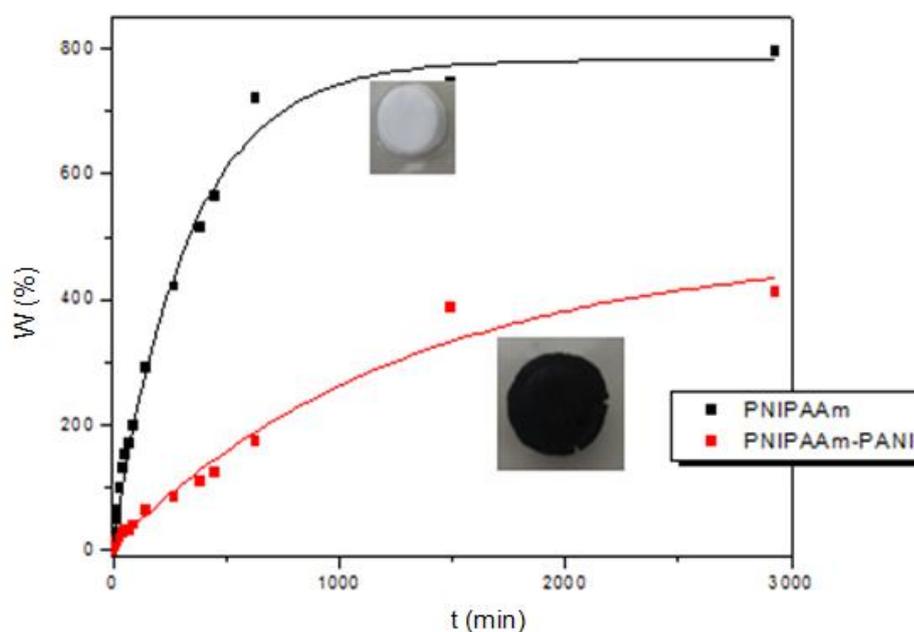


Figura 47 - Influência da PANI no grau de intumescimento.

5.4 Análise da Retenção de Água nos Hidrogéis

Por meio da análise de retenção de água é possível avaliar a resposta do material ao estímulo temperatura, esse parâmetro é de extrema importância quando se fala de hidrogéis termossensíveis, pois algumas aplicações exigem que o material responda rapidamente. A velocidade da resposta pode ser determinada, submetendo a amostra de hidrogel totalmente intumescida a uma diferença de temperatura e fazer medidas sucessivas da massa do hidrogel no tempo. Hidrogéis com respostas rápidas perdem grande quantidade de água em pequenos intervalos de tempo.

Os hidrogéis que apresentam respostas mais rápidas são aqueles que apresentam maior número de poros ou poros grandes. A grande quantidade de poros facilita na expulsão de

água, pois nesse caso existirá uma maior quantidade canais disponíveis para que as moléculas de água deixem o interior do hidrogel. Poros grandes também fazem com os hidrogéis respondam mais rapidamente, pois nesse caso os canais de saída terão diâmetro maior facilitando a saída da água. [26][86]

Na Figura 48 é apresentada a retenção de água em função do tempo ao se submeter a amostra à variação de temperatura de 22°C a 50°C. A retenção de água foi calculada utilizando a Equação 30. Na figura em questão podemos observar que o hidrogel macroporoso PNIPAAm-PEG A apresentou uma resposta mais rápida em relação ao hidrogel de PNIPAAm. O PNIPAAm após 1 minuto apresentou uma retenção de água em torno de 70, já no hidrogel macroporoso PNIPAAm-PEG A esse valor é inferior a 40. Este resultado mostra que o hidrogel macroporoso apresenta uma resposta mais rápida em comparação com o hidrogel de PNIPAAm. Também verificamos que o hidrogel PNIPAAm-PEG A após 45 minutos apresenta uma quantidade muito menor de água em sua estrutura se comparado com hidrogel de PNIPAAm, confirmando que a resposta é mais acentuada. Nesse estudo como podemos observar na Figura 48, todos os hidrogéis macroporosos mostraram um comportamento semelhante ao PNIPAAm-PEG A. Podemos sugerir, a partir dos resultados obtidos nesse experimento que a porosidade de todos os hidrogéis PNIPAAm-PEG (A-E) é maior que a porosidade do hidrogel PNIPAAm.

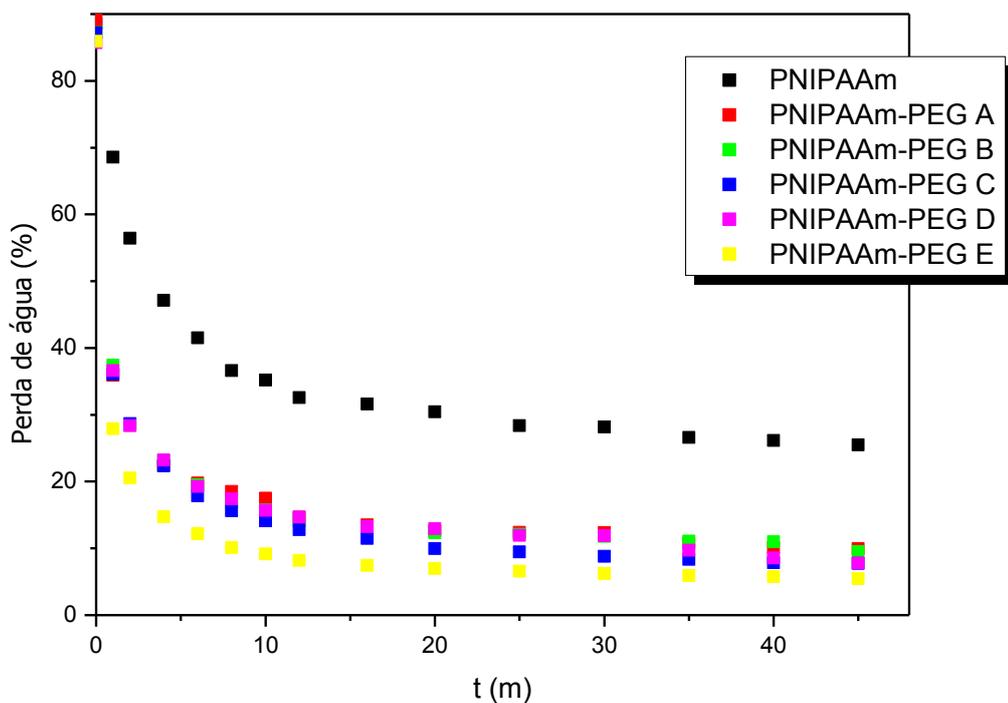


Figura 48 - Retenção de água em função do tempo.

5.5 Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão

Para hidrogéis com propriedades termossensíveis as interações hidrofílicas e hidrofóbicas variam com a temperatura, de forma que o aumento a temperatura leva a uma intensificação das interações hidrofóbicas. Essas características podem influenciar no tipo de difusão. O tipo de transporte foi determinado para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm, a diversas temperaturas, por meio da Equação 31, obtendo-se o coeficiente angular das retas presentes na Figura 49. Os valores encontrados para n estão dispostos na Tabela 6. Já o coeficiente de difusão foi determinado utilizando a equação 32 e a Figura 50, os valores encontrados também encontram-se na Tabela 6.

De acordo com a Figura 49 podemos observar nitidamente uma variação da inclinação das retas a depender da temperatura, que juntamente com os dados apresentados na Tabela 6 mostram uma diminuição do valor de n . Para 22°C , $n = 0,5$, o transporte é Fickiano, ou seja, a taxa de difusão é muito menor que a taxa de relaxação das cadeias poliméricas. O que de fato corresponde ao observado na prática, pois nessa temperatura o hidrogel está abaixo da LCST, ou seja, predominam as interações hidrofílicas fazendo com que o água se difunda sem dificuldades pela rede. Entretanto existem vários autores que consideram que para “ n ” próximo a 0,5 também pode ser considerado transporte Fickiano. Inclusive para $n = 0,18$ já foi considerado transporte Fickiano, porém foi entendido como um processo de difusão “menos Fickiano”. [87] De acordo com o exposto quando n for igual à 0,5 o transporte será perfeitamente Fickiano, em contrapartida a medida que “ n ” tende a valores menores que 0,5 o processo será considerado menos Fickiano. [86][87][88]

Esse comportamento é o que foi observado para amostra de PNIPAAm para as temperaturas de 30°C e 40°C como podemos observar na Tabela 6 o valor de n diminuiu com o aumento da temperatura, levando a um transporte “menos Fickiano”, isso quer dizer que com o aumento da temperatura a taxa de difusão se faz muito menor que a relaxação das cadeias, quer dizer “muito menor” si comparado a um sistema perfeitamente Fickiano. Na prática o que acontece com o PNIPAAm é que o aumento da temperatura leva a ampliação de interações hidrofóbicas que tende a contrair a rede e diminuir a taxa de difusão, o resultado final é uma diminuição do valor de n .

Em relação aos valores encontrados para o coeficiente de difusão podemos notar uma diminuição no valor de D com o aumento da temperatura, que já era esperado, tendo em vista que o PNIPAAm é um polímero termossensível com LCST.

Tabela 6 - Valores de n e D para uma amostra cilíndrica de hidrogel de PNIPAAm a diversas temperaturas.

| Temperatura | N | D (m ² /s) x 10 ⁻¹⁰ |
|-------------|------|---|
| 22° C | 0,50 | 1,59 |
| 30° C | 0,38 | 1,29 |
| 40° C | 0,20 | 1,16 |

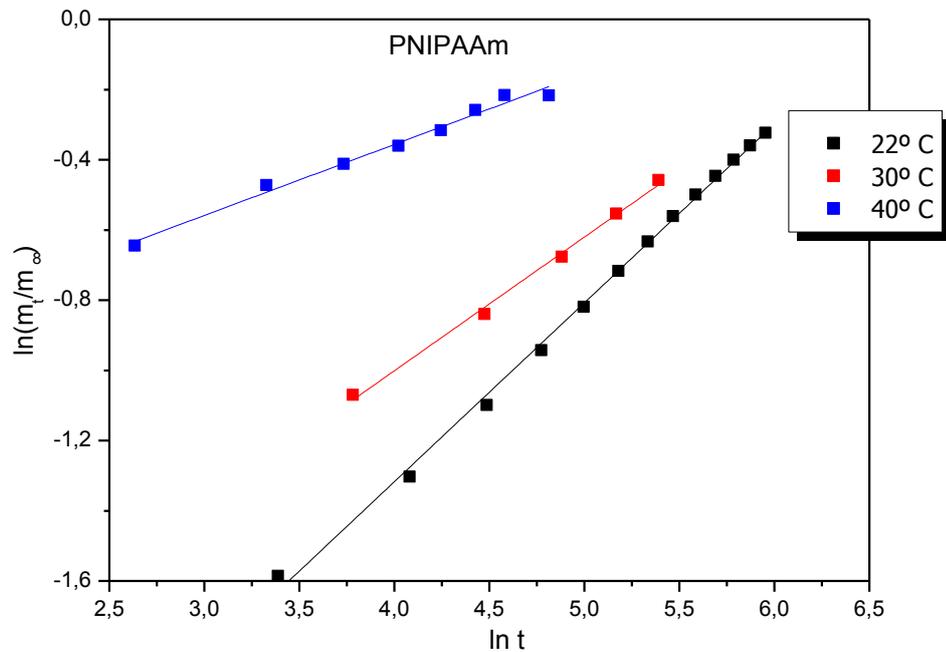


Figura 49 - Gráfico utilizado na determinação de “n” para o hidrogel de PNIPAAm

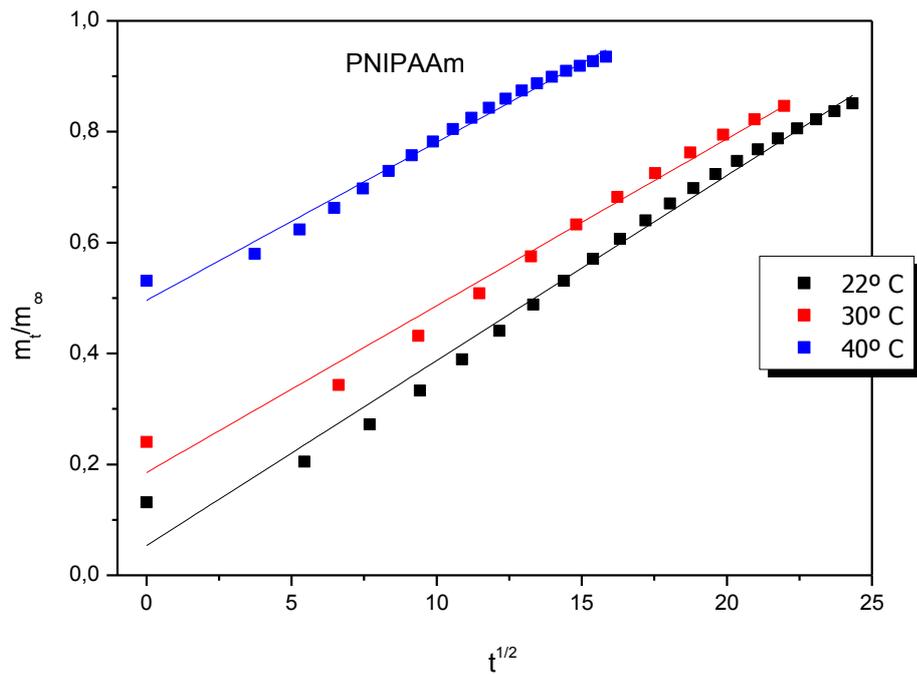


Figura 50 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para o PNIPAAm.

Os valores de n e D também foram determinados para uma amostra cilíndrica da rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI a diversas temperaturas. O n foi calculado pela da Equação 31, obtendo-se o coeficiente angular das retas presentes na Figura 51 e o coeficiente de difusão foi determinado por meio da Equação 32 e da Figura 52. Os valores encontrados para n e D estão dispostos na Tabela 7.

Os resultados para a rede PNIPAAm-PANI mostram que na temperatura de 22° C a rede não apresentou processo de difusão perfeitamente Fickiano, como aconteceu no caso do Hidrogel de PNIPAAm. Isso se deve ao fato que a presença de PANI na matriz de hidrogel age como pequenos obstáculos no caminho das moléculas de água durante o processo de difusão, que leva a redução da taxa de difusão. Essa diminuição na taxa de difusão leva a valores de “ n ” menores que 0,5, implicando um transporte “menos Fickiano” até mesmo na temperatura de 22°C. Para as temperaturas de 30° C e 40° C a taxa de difusão é ainda mais comprometida, pois temos adicionalmente o aumento do efeito hidrofóbico da cadeia polimérica que tem de reduzir ainda mais a taxa de difusão que, por sua vez, causa redução no valor de n . Em relação ao coeficiente de difusão observamos que ele é uma ordem de grandeza menor do que o da amostra de PNIPAAm puro e tende a diminuir com o aumento da temperatura.

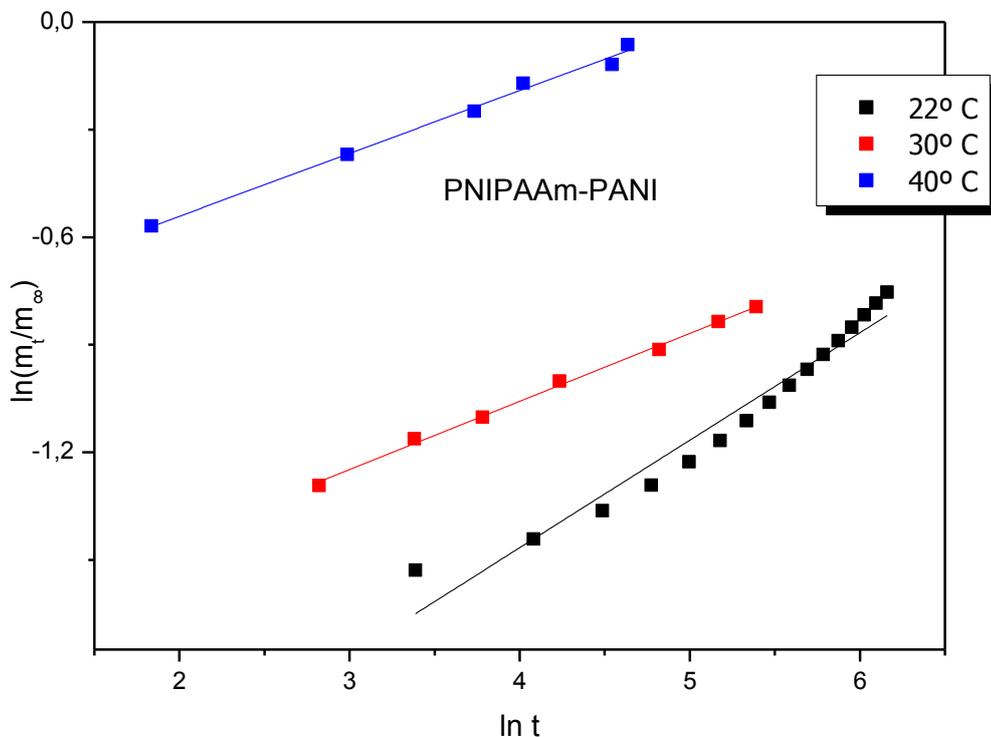


Figura 51 - Gráfico utilizado na determinação de “ n ” para a amostra de PNIPAAm-PANI.

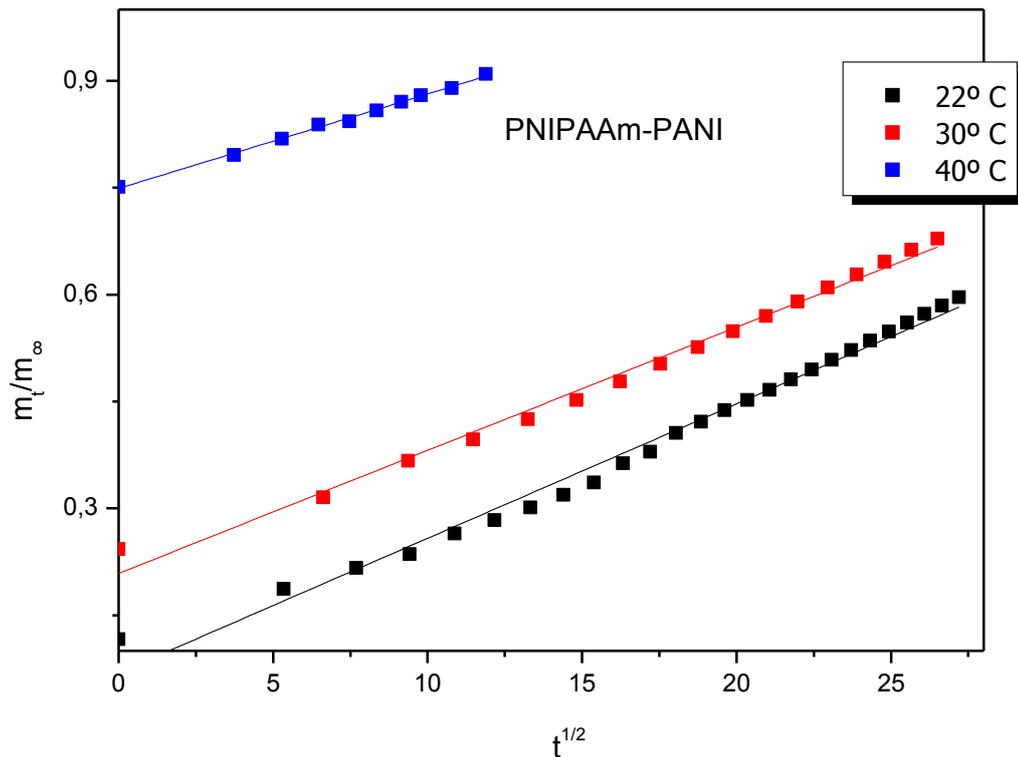


Figura 52 - Gráfico utilizado no cálculo do coeficiente de difusão para a amostra de PNIPAAm-PANI.

Tabela 7 - Valores de n e D para uma amostra cilíndrica para uma amostra de PNIPAAm-PANI a diversas temperaturas.

| Temperatura | N | D (m ² /s) x 10 ⁻¹⁰ |
|-------------|------|---|
| 22° C | 0,30 | 0,82 |
| 30° C | 0,19 | 0,61 |
| 40° C | 0,17 | 0,44 |

5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A calorimetria Exploratória Diferencial foi utilizada para determinar a temperatura de transição de fase do material LCST, sendo que esta pode influenciar diretamente em suas aplicações. Além disso, a presença de PANI e Ag no interior da matriz também pode influenciar na temperatura crítica. Nas Figuras 53 e 54 são apresentadas as curvas da calorimetria exploratória diferencial. Especificamente na Figura 53 podemos observar que o hidrogel de PNIPAAm apresenta temperatura de transição de fase próxima a 38,5° C. Em contrapartida na Figura 54 temos que a rede semi-interpenetrante e híbrida PNIPAAm-PANI-Ag apresenta uma temperatura de transição em torno de 40,5° C. Esse resultado mostra que a

presença de polianilina e prata no interior do hidrogel tem efeito hidrofílico, ou seja, aumenta o valor da LCST, que pode ser estratégico considerando a aplicação do hidrogel eletroativo.

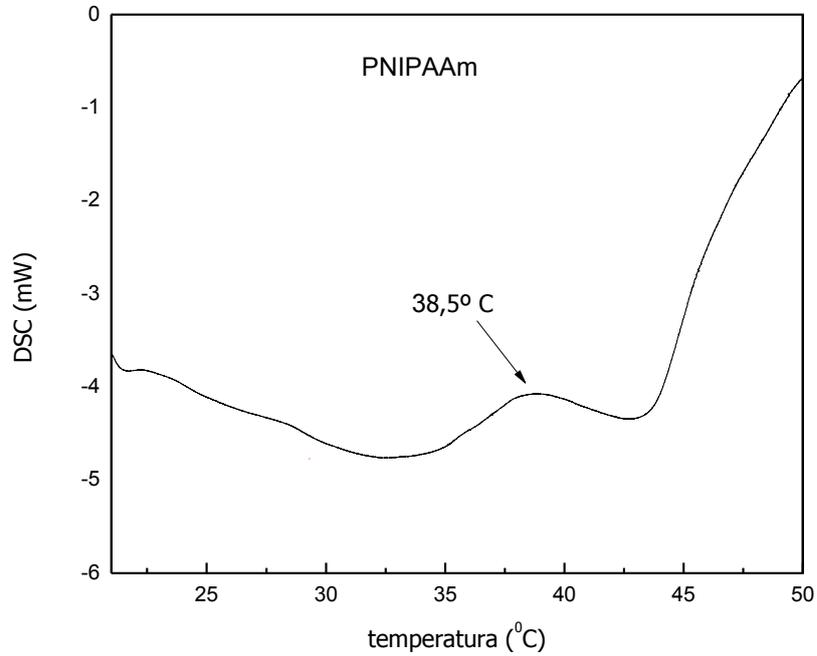


Figura 53 - DSC para uma amostra de hidrogel de PNIPAAm.

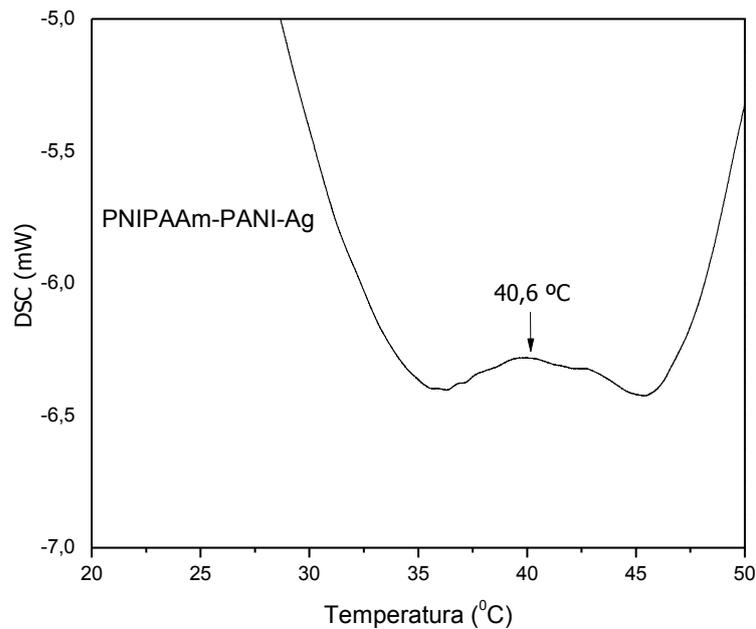


Figura 54 - DSC para uma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Energia dispersiva de Raio X (EDX)

Na Figura 55 é apresentada uma microscopia eletrônica de varredura para uma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag. Observa-se que a amostra apresenta em sua morfologia rugosidade características de cadeias poliméricas reticuladas, entretanto não se observa nitidamente a porosidade da amostra, já que a análise foi feita em uma amostra seca. Para melhor visualização da porosidade seria necessário que a microscopia fosse feita em uma amostra intumescida em água, pois nesse caso a rede estaria expandida e os poros seriam facilmente visualizados.

Já na Figura 56 observamos o EDX para a mesma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag. Nessa figura podemos observar a presença de prata ao longo de toda a estrutura da amostra, representada por pontos em azul. Entretanto as partículas de prata não são observadas na microscopia da Figura 55 sugerindo que as partículas de prata metálica estão em escala muito pequena (nanométrica) de forma que não é possível visualizá-las no grau de ampliação da Figura 2.24. O tamanho das partículas será discutido no tópico seguinte na análise de difração de raio X.

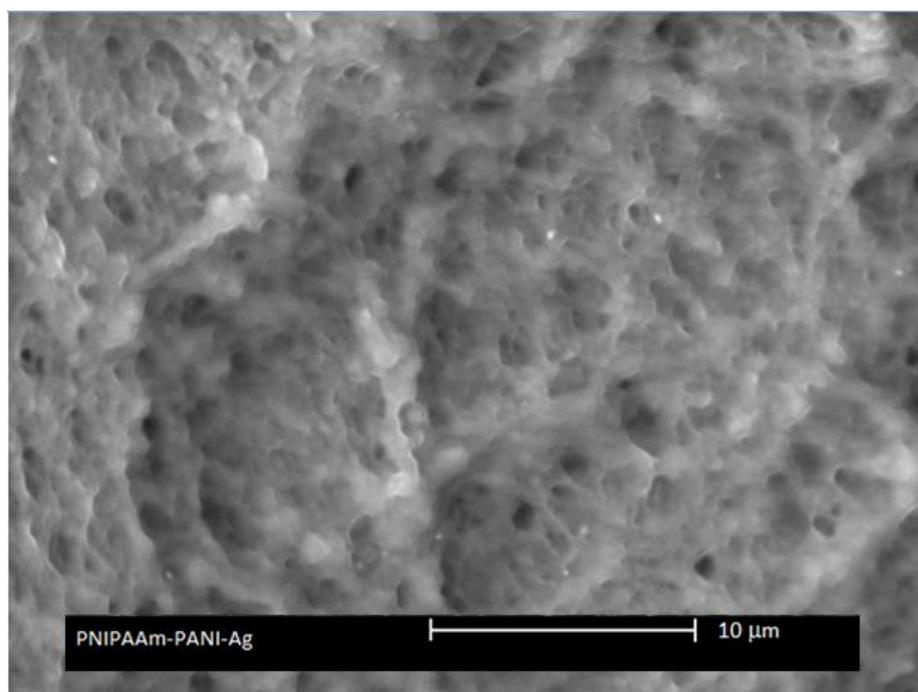


Figura 55 - MEV para uma amostra de PNIPAAm-PANI-Ag com grau de ampliação 5000x.

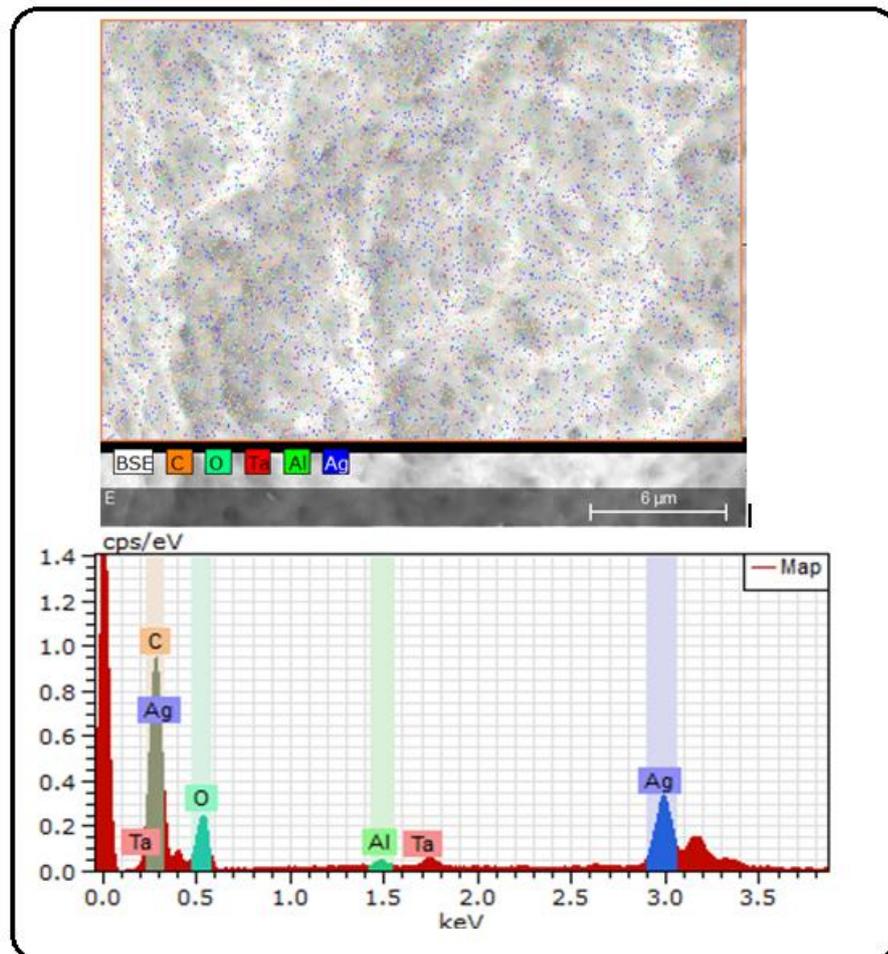


Figura 56 - EDX para uma amostra PNIPAAm-PANI-Ag.

5.8 Difração de Raios X

Para investigar a eficácia do método de síntese de prata metálica junto a PANI na matriz do hidrogel, foi realizada a análise de raio X com amostras de PANI e PANI-Ag produzidas nas mesmas condições da ETAPA 2 e ETAPA 3. Na Figura 57 são apresentados o DRX para essas amostras. Para a PANI observamos que é um DRX típico de estruturas poliméricas amorfas sem picos de cristalinidade. Já para a amostra de PANI-Ag observamos a existência de uma parte amorfa resultante da PANI adicionalmente também observamos um padrão de difração típico de estruturas cristalinas. Esse perfil de difração representa os seguintes planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2), os quais de acordo com o banco de dados do “International Centre for Diffraction Data” (ICDD) correspondem à estrutura cristalina cúbica de face centrada da prata metálica. Estes resultados coincidem com o relatados na literatura [89][90] confirmando a presença de prata metálica na amostra. Além disso, utilizando a Equação de 34, Equação de Scherrer, podemos calcular o tamanho das

partículas de prata presentes na amostra analisada. O valor encontrado para o diâmetro das partículas (≈ 185 nm) mostra que as partículas estão em escala nanométrica como apresentado na Tabela 8.

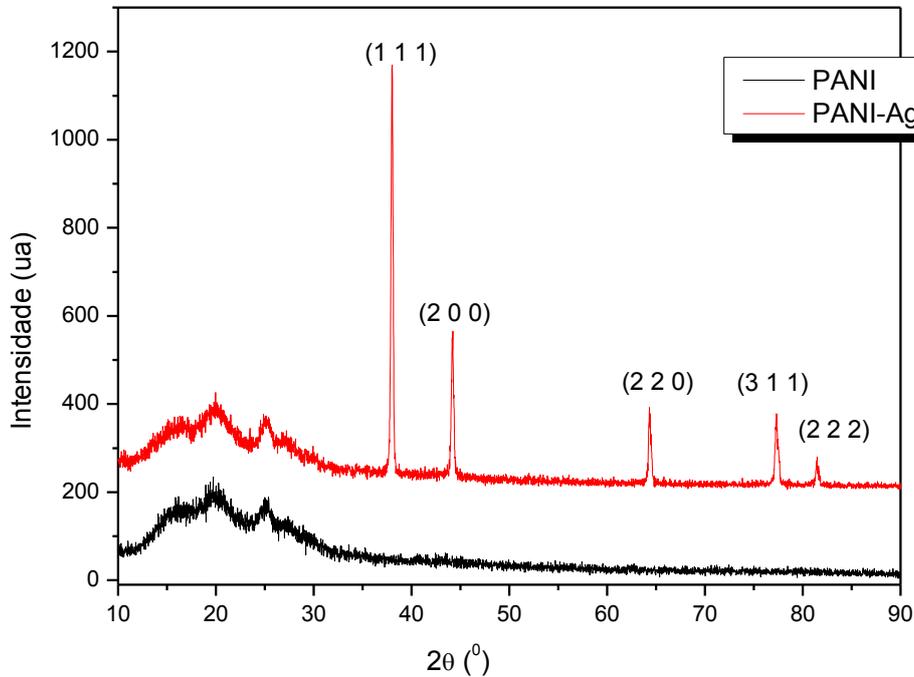


Figura 57 - DRX para uma amostra de PANI e PANI-Ag.

Tabela 8 - Valor do diâmetro das partículas calculado pela equação de Scherrer.

| | θ (rad) (1 1 1) | β (rad) | D (nm) |
|---------|------------------------|---------------|--------|
| PANI-Ag | 0,10564 | 0,00075 | 185 |

5.9 Voltametria Cíclica

A Figura 58 apresenta os voltogramas cíclicos para o hidrogel PNIPAAm puro, em HCl 1M e KCl 0,1M, com velocidade de varredura de 10 mV/s. Essa figura mostra que o hidrogel de PNIPAAm, em meio ácido, apresenta um pico anódico em torno de 0,18 V e um pico catódico em torno de 0,07 V, entretanto o PNIPAAm no eletrólito de KCl 0,1M não apresentou nenhum pico. Este resultado evidencia que em meio ácido o nitrogênio amida ligado ao grupo N-isopropil no PNIPAAm e os dois nitrogênios amida do agente de entrecruzamento N,N'-metileno(bis)acrilamida (MBAAm) são protonados, a amida recebe um próton e o cátion radical é estabilizado por ressonância, formando-se o policátion.

Policátions formados a partir de macromoléculas poli(amina-amida) mostraram picos de oxidação em voltamogramas cíclicos.[91]

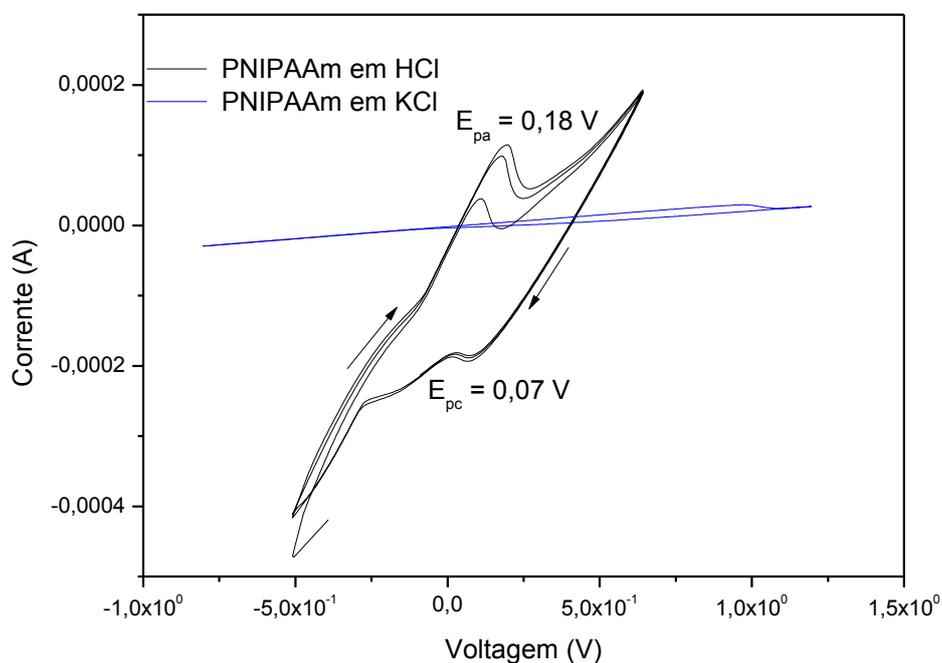


Figura 58 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) e KCl (0,1 M) a 10 mV/s.

A Figura 59 mostra as curvas de voltametria cíclica para a rede semi-interpenetrante PNIPAAm-PANI, em HCl 1M em diferentes velocidades de varredura. Não se observam mudanças muito significativas no potencial e corrente do pico anódico ($E_p = 0,1$ V) a medida que a velocidade aumenta. Também analisamos a corrente no pico anódico i_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (ver Figura 60) e constatamos a correlação linear entre i_{pa} e $v^{1/2}$, mostrando que o processo de transferência de massa é difusional. Além disso, a razão $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ é diferente de zero mostrando que a reação é irreversível. A Figura 61 mostra a voltametria cíclica da PANI, a 25mV/s, em solução de HCl 1M. O par redox AA' corresponde à oxidação do estado leucoesmeraldina a esmeraldina, enquanto o segundo par redox CC' corresponde à oxidação do estado esmeraldina a pernigranilina.[92]

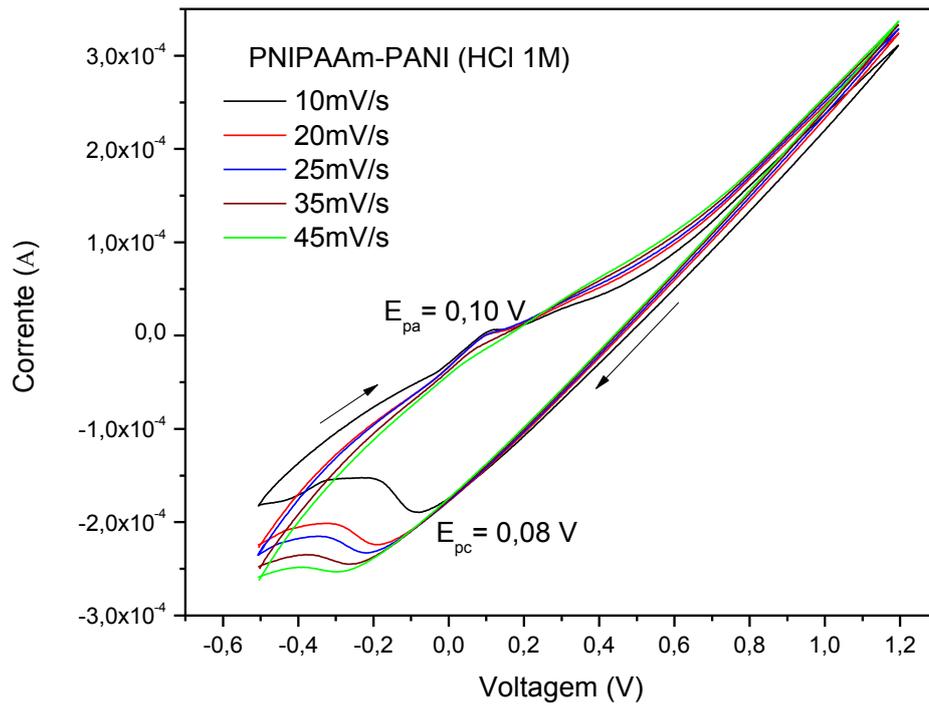


Figura 59 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm-PANI obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) em diferentes velocidades de varredura.

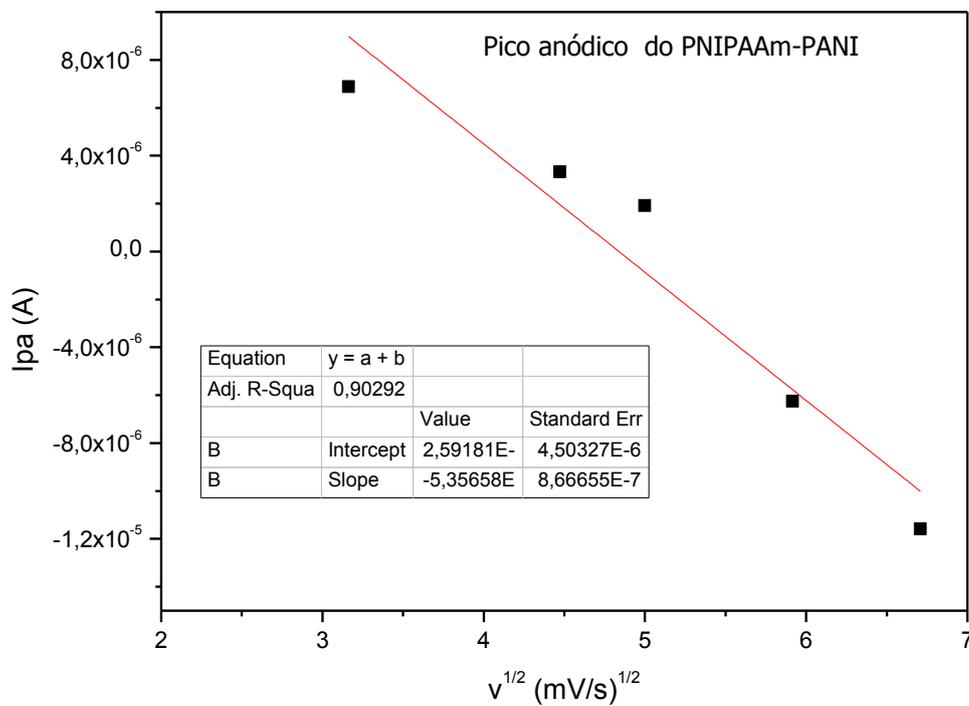


Figura 60 - I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade para o pico anódico do PNIPAAm-PANI.

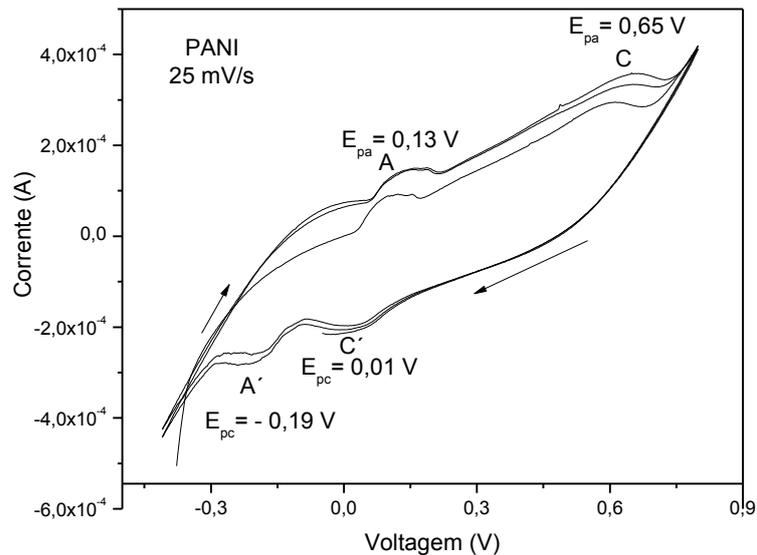


Figura 61 - Voltamograma cíclico do PANI obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) a 25 mV/s.

No voltamograma cíclico da rede sIPN PNIPAAm-PANI (Figura 59) só é observado o par redox (leucoesmeraldina-esmeraldina). O segundo processo de oxidação da PANI não é observado na rede sIPN sob as condições de estudo. A PANI também foi estudada a diferentes velocidades de varredura e os picos redox AA' e CC' e os gráficos da corrente do pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura são apresentados na Figura 62.

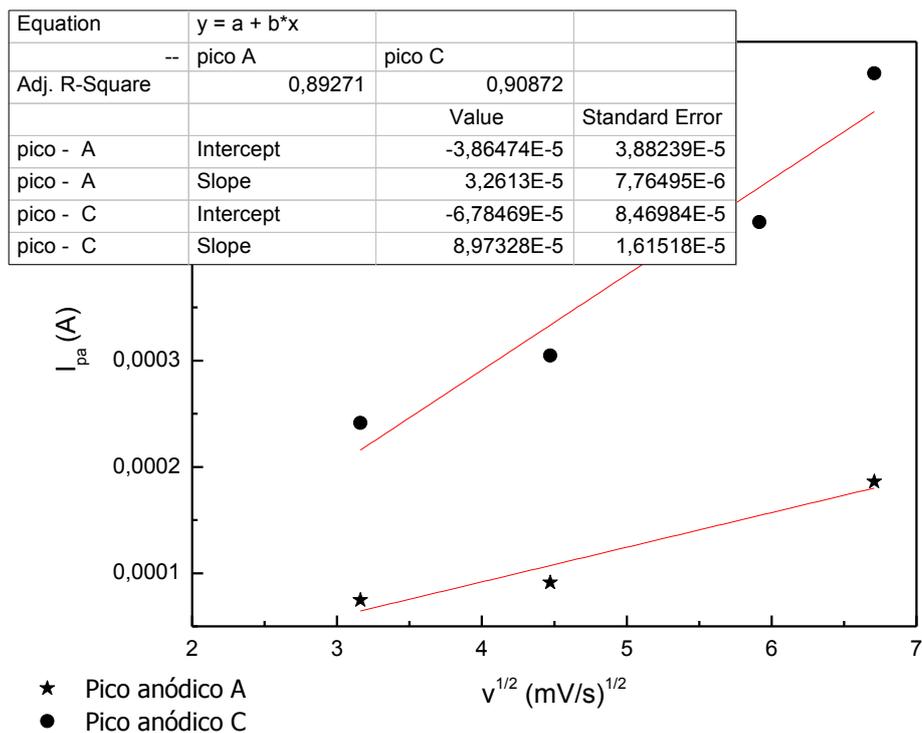


Figura 62 - Relação entre a i_{pa} e a raiz quadrada da velocidade de varredura para os picos A e C da Figura 61.

Os resultados mostram que ambos processos redox apresentam transporte difusional. Também podemos observar que nos dois picos a intensidade da corrente aumenta com o aumento da velocidade (curvas tem coeficiente angular positivo) sendo o aumento mais pronunciado no pico catódico referente ao par redox esmeraldina-pernigranilina (CC'). A razão $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ para os processos AA' e CC' também é diferente de zero mostrando que as reações são irreversíveis.

A Figura 63 mostra o voltamograma cíclico da rede sIPN híbrida PNIPAAm-PANI-Ag. O pico anódico observado em torno de 0,2 V aumenta de potencial com o aumento da velocidade de varredura, também a intensidade do pico aumenta com o aumento da velocidade. Este pico anódico é diferente do observado na rede sIPN PNIPAAm-PANI. Na rede híbrida a PANI está em um estado mais oxidado devido ao processo de redução da Prata metálica. Na Figura 65 é apresentada a relação entre a corrente de pico anódico, I_{pa} e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico anódico ($E_{pa} = 0,2V$). Os resultados mostram que o processo de transferência de massa também é difusional. A razão $\frac{i_{pa}}{i_{pc}}$ também é diferente de zero confirmando que o processo é irreversível.

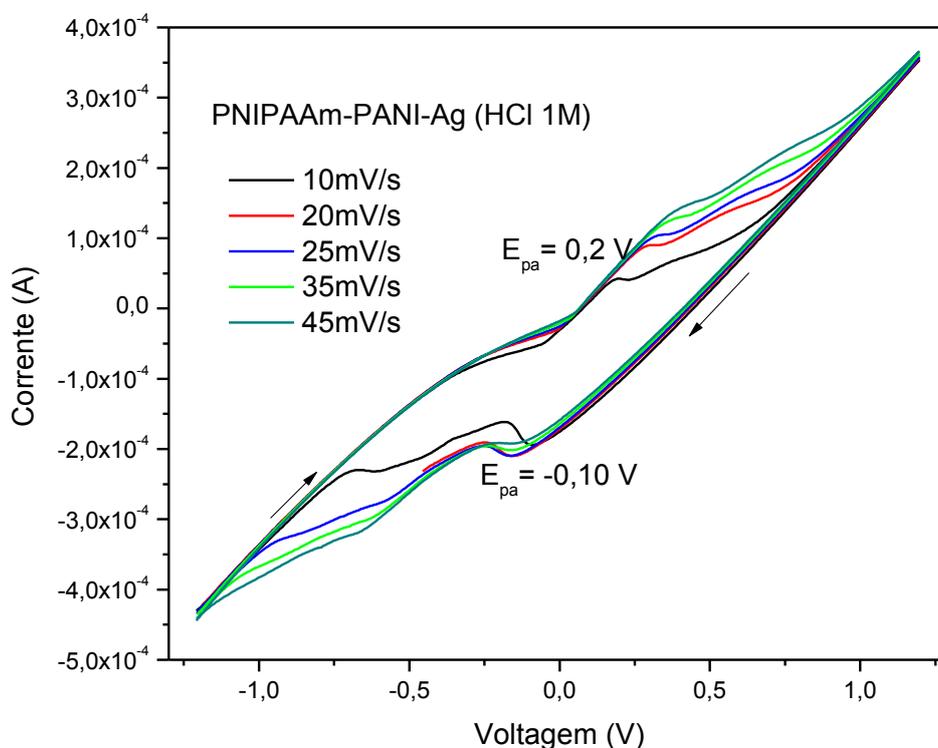


Figura 63 - Voltamograma cíclico do PNIPAAm-PANI-Ag obtido utilizando eletrodo de microcavidade como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de Ag/Ag Cl como eletrodo de referência em HCl (1 M) e KCl (0,1 M) à 10 mV/s.

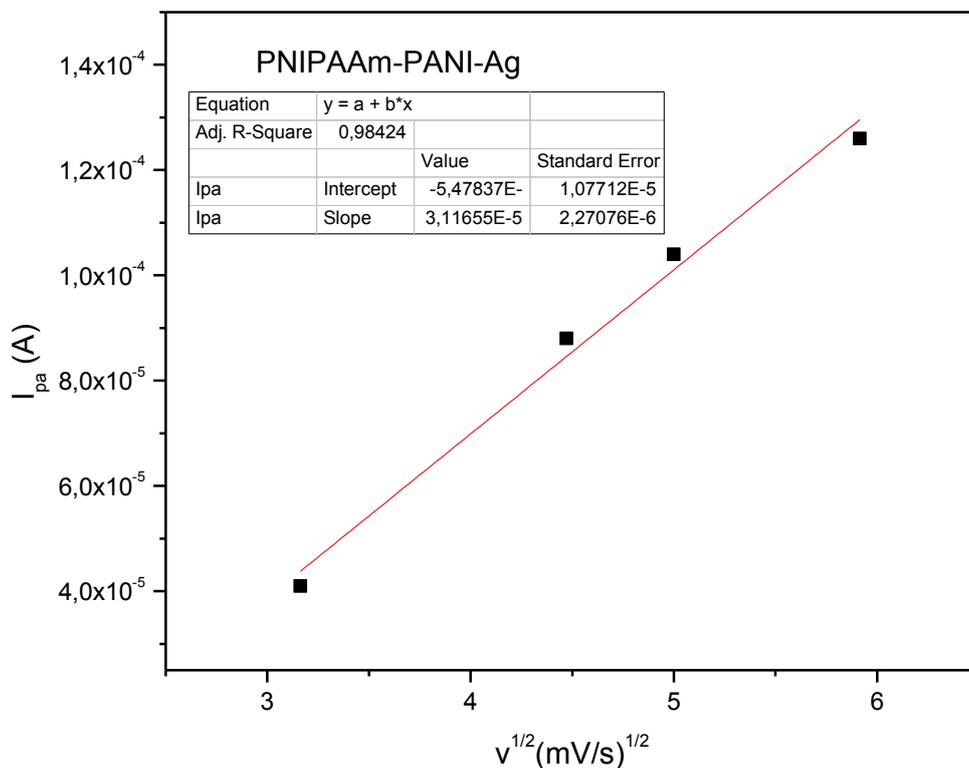


Figura 64 - Ipa em função da raiz quadrada da velocidade para o pico anódico do PNIPAAm-PANI-Ag.

6.0 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podemos assinalar as seguintes conclusões:

- ✓ Nos hidrogéis produzidos com PEG 400, como agente formador, foi constatado por espectroscopia no infravermelho que o processo de expulsão do PEG 400 da matriz do hidrogel de PNIPAAm foi efetivo, levando à síntese de hidrogéis macroporosos, sem resíduos de PEG 400.
- ✓ Na rede semi-interpenetrante de PNIPAAm-PANI a PANI presente na matriz do hidrogel foi sintetizada na forma esmeraldina (estado parcialmente oxidado da PANI), confirmado por espectroscopia no ultravioleta visível.
- ✓ Na rede semi-interpenetrante e híbrida de PNIPAAm-PANI-Ag foi confirmada a oxidação das cadeias da PANI pelas técnicas de: espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível e voltametria cíclica.
- ✓ Na rede semi-interpenetrante e híbrida de PNIPAAm-PANI-Ag foi confirmada a presença de prata metálica por DRX, MEV e EDX.
- ✓ Pelas análises de intumescimento foi constada a presença de hidrogéis com altos graus de intumescimento máximo (próximos a 800%) sendo que este variou em função de diferenças na porosidade das amostras de hidrogel, entretanto o aumento da temperatura levou a uma redução brusca do grau de intumescimento. Essa redução no

grau de intumescimento ocorreu devido á intensificação das interações hidrofóbicas ao longo das cadeias poliméricas do PNIPAAm que causaram um contração da rede do hidrogel. Na rede semi-interpenetrante de PNIPAAm-PANI o grau de intumescimento máximo foi drasticamente influenciado pela presença de PANI na matriz do hidrogel, pois a PANI preencheu poros existentes na matriz, prejudicando a difusão e a permanência de moléculas de água ao longo rede. Porém na rede de PNIPAAm-PANI, também observou-se uma redução do grau de intumescimento máximo proporcional ao aumento da temperatura, mostrando que a presença de PANI na matriz, não influencia as propriedades termossensíveis do PNIPAAm que são mantidas na rede de PNIPAAm-PANI.

- ✓ A análise de retenção de água mostrou que os hidrogéis macroporosos apresentaram uma perda de água mais acentuada que o hidrogel comum. Esse resultado confirma que os hidrogéis macroporosos respondem mais rapidamente ao estímulo temperatura se comparado ao hidrogel comum.
- ✓ Em relação ao tipo de transporte, o hidrogel de PNIPAAm, à temperatura de 22°C, apresentou transporte Fickiano ($n = 0,5$), porém com o aumento da temperatura o transporte tornou-se menos Fickiano ($n < 0,5$) como consequência do aumento das interações hidrofóbicas ao longo da cadeia polimérica que tenderam a contrair a rede e reduzir a taxa de difusão. Já para a rede semi-interpenetrante de PNIPAAm-PANI foi constatado o transporte menos Fickiano até mesmo na temperatura de 22°C, pois a simples presença de PANI na matriz tende a reduzir a taxa de difusão e consequentemente alterar o transporte para menos Fickiano, adicionalmente o aumento da temperatura agiu no sentido de levar a valores de “n” cada vez menores.
- ✓ A análise de DSC mostrou um aumento da temperatura crítica LCST de 38,5°C do PNIPAAm para 40, 6° C na rede PNIPAAm-PANI-Ag, mostrando que a presença da PANI e prata na matriz do hidrogel tem efeito hidrofílico.
- ✓ As análises de MEV e EDX mostraram que a rede semi-interpenetrante e híbrida PNIPAAm-PANI-Ag apresenta em sua morfologia rugosidade característica de cadeias poliméricas reticuladas e além disso foi constatada a presença de prata ao longo de toda a rede.
- ✓ Por meio da análise de DRX foi confirmado que o método de redução de AgNO_3 á prata metálica com PANI, utilizado na ETAPA 3, levou à síntese de prata metálica em escala nanométrica;

- ✓ O estudo eletroquímico por voltametria cíclica mostrou que o PNIPAAm em meio ácido é protonado mostrando um pico anódico e um catódico. Já o hidrogel PNIPAAm-PANI mostrou um pico ($E = 0,1V$) que foi atribuído ao par redox leucoesmeraldina-esmeraldina. Este assinalamento foi baseado no estudo da PANI que em meio ácido mostrou dois picos, relativos ao par redox leucoesmeraldina-esmeraldina e esmeraldina-fernigranilina. Ambos os picos anódicos da PANI apresentaram correlação linear entre I_{pa} e a raiz quadrada da velocidade de varredura mostrando que o transporte é difusional. A rede híbrida PNIPAAm-PANI-Ag também mostrou um pico catódico ($E = 0,2V$), porém ele aparece a potenciais de oxidação maiores que o observado no hidrogel PNIPAAm-PANI. Isso sugere que o que a PANI está mais oxidada na amostra de PNIPAAm-PANI-Ag do que na amostra de PNIPAAm-PANI.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, L. B. J. **Novo Hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em Músculos Artificiais e Atuadores**. 2007. 148p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [2] CORTÉS, M. T.; MORENO, J. C. Artificial Muscles Based on Conducting Polymers. **e-Polymers**, v.3, n.3, p. 563-575, july 2013.
- [3] KARBARZ, M.; GNIADK, M.; DONTEN, M.; STOJEK, Z. Intra-channel modification of environmentally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with polyaniline using interphase synthesis. **Electrochemistry Communications**, v.13, n.7, p.714-718, july 2011.
- [4] PATEL, A.; MEQUANINT, K. Hydrogel Biomaterials. In: **Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges**. Cap. 14, p. 275-296.
- [5] KALISHWARALAL, K.; BARATHMANIKANTH, S.; PANDIAN, S. R. K.; DEEPAK, V.; GURUNATHAN, S. Silver Nano - A trove for Retinal Therapies. **Journal of Controlled Release**, v.145, n.2, p. 76-90, july 2010.

- [6] TAYLOR, P. L.; USSHER, A. L.; BURRELL, R. E. Impact of Heat on Nanocrystalline Silver Dressings: Part I: Chemical and Biological Properties, **Biomaterials**, v.26, n.35, p. 7221-7229, december 2005.
- [7] JIA, Q.; SHAN1, L. S.; WANG, J. Y.; LI, D. Synergistic Antimicrobial Effects of Polyaniline Combined With Silver Nanoparticles, **Journal of Applied Polymer Science**, v.125, n.5, p. 3560-3566, september 2012.
- [8] MOLINA, M. A.; RIVAROLA, C. R.; BARBERO, C. A. Study on partition and release of molecules in superabsorbentthermosensitivenanocomposites. **Polymer**, v.53, n.2, p. 445–453. january 2012.
- [9] KUMARA, A. et al. Smart polymers: Physical forms and bioengineering applications. **Progress in Polymer Science**, v.32, n.10, p. 1205–1237, october 2007.
- [10] SCHEXNAILDER, P.; SCHMIDT, G. Nanocomposite polymer hydrogels. **Colloid & Polymer Science**, v.287, n. 1, p. 1-11, january 2009.
- [11] HAMCERENCU, M. et al. Thermodynamic investigation of thermoresponsive xanthan-poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels. **Polymer International**, v.60, n.10, p. 1527–1534, october 2011.
- [12] AGUILAR, M. R. et al. Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials. In: **Topics in Tissue Engineering**. N Ashammakhi, R Reis & E Chiellini, Vol. 3, p. 1-27, 2007.
- [13] GHORBANI, M.; GHEYBI, H.; ENTEZAMI, A. A. Synthesis of Water-Soluble and Conducting Polyaniline by Growing of Poly (N-isopropylacrylamide) Brushes via Atom Transfer Radical Polymerization Method. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, n.4 p. 2299–2308, february 2012.
- [14] SUN, S. et al. Chain Collapse and Revival Thermodynamics of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.114, n.30, p. 9761-9770, august 2010.
- [15] HEATH, F.; HARIA, P.; ALEXANDER, C. Varying Polymer Architecture to Deliver Drugs. **The AAPS Journal**, v. 9, n. 2, p. 235-240, july 2007.
- [16] LIU, Y.; CUI, Y. Thermosensitive Soy Protein/Poly(N-isopropylacrylamide) Interpenetrating Polymer Network Hydrogels for Drug Controlled Release. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n.6, p. 3613-3620, june 2011.

- [17] JEONGA, B.; KIMB, S. W.; BAEB, Y. H. Thermosensitive sol-gel Reversible Hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.64, supplement, p. 154–162, december 2012.
- [18] HAMCERENCU, M. et al. Thermosensitive Microparticles Based on Unsaturated Esters of some Poly- and Oligosaccharides: Preparation, Characterization, Drug Inclusion and Release. **Macromolecular Symposia**, v.297, n.1, p. 114–125, november 2010.
- [19] SIRIWATWECHAKUL, W. et al. Thermo-Sensitive Hydrogel: Control of Hydrophilic-Hydrophobic Transition. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v.1, n.4, p. 429-434, october 2008.
- [20] KATO, E. Thermodynamic Study of a Pressure-Temperature Phase Diagram for Poly(N-Isopropylacrylamide) Gels. **Journal of Applied Polymer Science**, v.97, n.1, p. 405–412, july 2005.
- [21] TAUER, K. et al. Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers. **Colloid and Polymer Science**, v.287, n.3, p. 299–312, march 2009.
- [22] BURBA, C. M. et al. Salt Effects on Poly(N-isopropylacrylamide) Phase Transition Thermodynamics from NMR Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.112, n.6, p. 10399–10404, august 2008.
- [23] YAMAUCHI, H.; MAEDA, Y. LCST and UCST Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) in DMSO/Water Mixed Solvents Studied by IR and Micro-Raman Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.111, n.45, p. 12964–12968, october 2007.
- [24] PANAYIOTOU, M. **Synthesis and Characterization of Thermoresponsive Polymers, Hydrogels and Microgels, Based on Poly (N-Substituted Acrylamides)**. 2005. 225p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica Federal de Lausanne, Lausanne, 2005.
- [25] MAHARJAN, P.; WOONTON, B. W.; BENNETT, L. E.; SMITHERS, G. W.; SILVA, K.; HEARN, M. W. H. Novel chromatographic separation - The potential of smart polymers. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.9, n.2, p. 232–242, april 2008.
- [26] ZHANG, X.-Z.; ZHUO, R.-X. Preparation of fast responsive, thermally sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel. **European Polymer Journal**, v.36, p. 2301-2303, october 2000.

- [27] LI, X. et al. Fast responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared in phenol aqueous solutions. **European Polymer Journal**, v.42, n.10, p. 2458–2463, october 2006.
- [28] ZHANG, X.; ZHUO, R.; YANG, Y. Using mixed solvent to synthesize temperature sensitive poly(N-isopropylacrylamide) gel with rapid dynamics properties. **Biomaterials**, v.23, n.5, p. 1313–1318, march 2002.
- [29] ZHANG, J.-T. et al. Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels with Macroporous Structure and Fast Response Rate. **Macromolecular Rapid Communications**, v.24, n.7, p. 447-451, may 2003.
- [30] DAS, R. R. et al. A New Macroporous Luminescent Hydrogel from Poly(allylamine). **Macromolecular Rapid Communications**, v.22, n.11, p. 850–854, july 2001.
- [31] ZHANG, X. Z.; CHU, C. C. Preparation of thermosensitive PNIPAAm hydrogels with superfast response. **Chemical Communications**, v.7, n.3, p. 350-35, january 2004.
- [32] CAYKARA, T.; KIPER, S.; DEMIREL, G. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants. **European Polymer Journal**, v.42, n.2, p. 348–355, february 2006.
- [33] REIS, A. V. **Aplicações de Goma Arábica Modificada no Desenvolvimento de Hidrogéis para uso como Dispositivos de Liberação Modificada de Fármaco**. 2007. 145p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- [34] GANJI, F.; FARAHANI, S. V.; FARAHANI, E. V. Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. **Iranian Polymer Journal**, v.19, n.5, p. 375-398, march 2010.
- [35] KIM, S. W.; BAE, Y. H.; OKANO, T. Hydrogel: Swelling, Drug Loading and Release. **Pharmaceutical Research**, v.9, n.3, p. 283-290, march 1992.
- [36] ALTENA, F. W.; SMID, J.; BERG, J. W. A. V. A.; WIJMANS, J. G.; SMOLDERS, C. A. Diffusion of Solvent From a cast Cellulose Acetate Solution During the Formation of Skinned Membranes. **Polymer**, p.26, n.10, p. 1531–1538, september 1985.
- [37] ORTEGA, J. A. C. Síntesis de Hidrogéis Termosensíveis de Poli(N isopropilacrilamida)-co-poli(N,N, dimetilacrilamida). **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.23, n.2, p. 189-195, 2013.
- In: **Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges**. Cap. 14, p. 275-296.

- [38] PATEL, A.; MEQUANINT, K. Hydrogel Biomaterials. In: **Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges**. Cap. 14, p. 275-296.
- [39] RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A Simple Equation for Description of Solute Release I. Fickian and Non-fickian Release from Non-swellable Devices in the Form of Slabs, Spheres, Cylinders or Discs. **Journal of Controlled Release**, v.5, n.1, p. 23 –36, june 1987.
- [40] RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A Simple Equation for Description of Solute Release II. Fickian and Anomalous Release from Swellable Devices. **Journal of Controlled Release**, v.5, n.1, p. 37–42, june 1987.
- [41] VARSHOSAZ, J.; KOOPAIE, N. Cross-linked Poly (vinyl alcohol) Hydrogel : Study of Swelling and Drug Release Behaviour. **Iranian Polymer Journal**, v.11, n.2, p. 123-131, april 2002.
- [42] TERAOKA I. **Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties**, A John Wiley & Son, INC., Publication, 2002.
- [43] SPERLING L. H. **Introduction to Physical polymer Science**, 4th ed., A John Wiley & Sons, INC, New York, 1992.
- [44] FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**, Ithaca and London, Cornell, University Press, 1995.
- [45] MENEZES, W. G. **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre polianilina e óxidos de vanádio obtidos pelo processo sol-gel**. 207. 120 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [46] CRISTOVAN, F. H. **Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS**. 2009. 181 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [47] MORAES, S. R. D. **Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [48] STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; JENKINS A. The Formation of Polyaniline and Nature of its Structures. **Polymer**, v.37, n.2, p. 367-369, 1996.
- [49] MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades, **Química Nova**, v.19, n.4, p. 388-399, 1996.

- [50] BRAGA, P. C. O. **Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata**. 2012. 107 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.
- [51] FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. E; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.10, n.3, p.130-137, July 2000.
- [52] ALVES, A. L. **Preparação e Caracterização de Compósitos Condutores Obtidos a Partir da Borracha Natural Com Raspa de Couro e Negro De Fumo**. 2009. 126 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Presidente Prudente, 2009.
- [53] ARASI, A. Y. et al. The Structural Properties of Poly(aniline) - Analysis via FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.74, n.5, p.1229-1234, december 2009.
- [54] MAIA, D. J. et al Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, p. 204-215, abril 2000.
- [55] MENEZES, W. G. **Síntese, Caracterização e Propriedades de Materiais Híbridos Formados entre Polianilina e Óxidos de Vanádio obtidos pelo Processo Sol-Gel**. 2007. 120 p. dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.
- [56] FAEZ, R. **Blendas de EPDM e polianilina preparadas por mistura mecânica: obtenção de um elastômero condutor**. 1999. 132 p. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [57] SANTOS, D. A. D. **Estrutura eletrônica de polímeros conjugados: a influência da desordem**. 1992. 102 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- [58] DUEK, E. A. R. **Aplicações da Poli(anilina) em Dispositivos Eletrônicos**. 1993. 235 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [59] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais, **Química Nova**, v.16, n.6, p. 560-569, 1993.
- [60] FILHO, Y. F. **Síntese, Dopagem e Caracterização da Polianilina com Sais de Fe (II) e Fe (III)**. 2009. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

- [61] NASCIMENTO, G. M. **Spectroscopy of Polyaniline Nanofibers**. In: ASHOK KUMAR. (Ed.) *Nanofibers*. InTech, 2010, 349 – 366.
- [62] SILVEIRA, F. Z. **Efeito de Diferentes Dopantes da Polianilina nas Características Sensoras ao Gás Amônia**. 2011. 99 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- [63] FERREIRA, A. O. **Materiais Híbridos Condutores Elétricos de SBR-PAni-Argila Obtidos por Polimerização in situ**. 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2008.
- [64] ALBUQUERQUE, J. E. et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v.113, n.15, p. 19-22, june 2000.
- [65] IZUMI, C. M. S. **Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos**, 2006. 144 p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [66] STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P.; JENKINS A. The Formation of Polyaniline and Nature of its Structures. **Polymer**, v.37, n.2, p. 367-369, 1996.
- [67] PINTO, N. J.; ACOSTA, A. A.; SINHA, G. P.; ALIEV, F. M. Dielectric permittivity study on weakly doped conducting polymers based on polyaniline and its derivatives, **Synthetic Metals**, v.113, n.1, p. 77-81, june 2000.
- [68] FARKAS, J.; MOHÁCSI-FARKAS, C. Application of differential scanning calorimetry in food research and food quality assurance. **Journal of Thermal Analysis**, v.47, n.6, p. 1787-1803, december 1996.
- [69] MAYLER, M. **Biossensores de Colesterol Baseados no Sistema Poli(álcool vinílico)/Ftalocianina**. 2006, 162 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal de Itajubá, Itajubá, 2006.
- [70] MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica da Varredura**. Apostila de Laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens – LCMAI (UFSC).
- [71] CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª Ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.

- [72] AFZAL, A. B.; AKHTAR, M. J.; NADEEM, M.; AHMAD, M.; HASSAN, M. M.; YASIN, T.; MEHMOOD, M. Structural and electrical properties of polyaniline/silver nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.42, n.1, 8.p, december 2009.
- [73] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v.5, n.4, p. 516-537, agosto 2013.
- [74] BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações. Ed. Oxford University Press Inc, New York, 1993.
- [75] BORGES. F. B. **Fenômenos Elétricos e Ópticos em Prussiatos**. 2009. 78 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.
- [76] SOUSA. R. M. ATR: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. Instituto de Tecnologia de Alimentos, **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. v.21, n.3, agosto 2009.
- [77] LI, D. at Al. Stimuli-Responsive Polymer Hydrogels as a New Class of Draw Agent for Forward Osmosis Desalination **Chemical Communications**, v.47, n.6, p. 1710-1712, january 2011.
- [78] SHINDE, V. S.; GIRME, M. R.; PAWAR, V. U. Thermoresponsive polystyrene-b-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers by atom transfer radical polymerization, **Indian Journal of Chemistry**, v.50A, n.6, p. 781-787, june 2011.
- [79] KURECIC, M.; SMOLE, M.; KLEINSCHEK, K. S. Uv Polymerization of Poly (N-Isopropylacrylamide) Hydrogel, **Materials and technology**, v.46, p. 87-91, 2012.
- [78] SILVEIRA, F. Z. **Efeito De Diferentes Dopantes da Polianilina nas Características Sensoras ao Gás Amônia**. 2011. 99p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- [79] GALIANI, P. D.; MALMONGE, J. A.; SANTOS, D. P.; MALMONGE, L. F. Compósitos de Borracha Natural com Polianilina, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.2, 93-97, 2007.
- [80] WU, G.; ZHANG, H. Synthesis and Characterization of Camphor Sulfonic Acid Fully Doped Polyaniline. **Research and Application of Material**, v.1, n.1, p. 5-8, february 2013.

- [81] BARROS, R. A. D.; AZEVEDO, W. M. D. Polyaniline/silver nanocomposite preparation under extreme or non-classical conditions. **Synthetic Metals**, v.158, n.21, p. 922-926, december 2008.
- [82] KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.2, p. 277-324, july 1998.
- [83] WANG, Y.; JING, X. Effect of solution concentration on the UV-Vis spectroscopy measured oxidation state of polyaniline base. **Polymer Testing**, v.24, n.2, p. 153-156, april 2005.
- [84] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline Nanostructures and the role of Aniline Oligomers in their Formation. **Progress in Polymer Science**, v.35, n.12, p. 1420-1481, december 2010.
- [85] CHENG, S. X.; ZHANG, J. T.; ZHUO, R. X. Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels With Fast Response rates and Improved Protein Release Properties, **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.67, n.1, p. 96-103, october 2003.
- [86] WANG, J.; WU, W.; LIN, Z. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels, **Journal of Applied Polymer Science**, v.109, n.5, p. 3018-3023, may 2008.
- [87] BAJPAI, A. K.; BAJPAI, J.; SHUKLA, S. Water sorption through a semi-interpenetrating polymer network (IPN) with hydrophilic and hydrophobic chains, **Reactive & Functional Polymers**, v.50, n.1, p. 9-21, january 2002.
- [88] BAJPAI, A. K.; GIRI, A. Swelling dynamics of a macromolecular hydrophilic network and evaluation of its potential for controlled release of agrochemicals, **Reactive and Functional Polymers**, v.53, n.2, p. 125-141, december 2002.
- [89] GHORBANI, M.; LASHKENARI, M. S.; EISAZADEH, H. Synthesis and thermal stability studies of polyaniline/silver nanocomposite based on reduction of silver ions using polyaniline. **High Performance Polymers**, v.23, p. 513-517, October 2011.
- [90] YANG, J.; DENNIS, R. C.; SARDAR, D. K. Room-temperature Fynthesis of Flowerlike Ag Nanostructures Consisting of Single Crystalline Ag Nanoplates. **Materials Research Bulletin**, v.46, n.7, p. 1080–1084, July 2011.

[91] LIOU, G. S.; LIN, H. Y. Electrochemical and Electrochromic Properties of Novel Aromatic Poly(amine–amide)s Derived from N,N'-bis(4-carboxyphenyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine. **European Polymer Journal**, v.42, n.5, p. 1051–1058, May 2006.

[92] PRUNEANU, S.; VERESS, E.; MARIAN, I.; ONICIU, L. Characterization of Polyaniline by Cyclic Voltammetry and UV-Vis Absorption Spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v.34, n.11, p. 2733-2739, june 1999.

[93] ZHUO, R. X.;LI, W. Preparation and Characterization of Macroporous Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels for the Controlled release of Proteins. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, n.1, p. 152–159, january 2003.