

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

**Fenômenos Elétricos e Ópticos em Prussiatos**

**Fernanda Bento Borges**

**Itajubá, Dezembro de 2009**

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

**Fenômenos Elétricos e Ópticos em Prussiatos**

**Fernanda Bento Borges**

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

**Área de Concentração: Polímeros e Cerâmicas**

**Orientador: Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI**

**Co-orientador: Alvaro Antonio Alencar de Queiroz – UNIFEI**

**Dezembro de 2009  
Itajubá-MG**

**Aos meus pais por todo incentivo durante toda a minha vida**

**Aos meus irmãos pela imensa paciência**

**Ao Fernando pelo carinho e apoio de sempre**

A minha mãe que sempre esteve ao meu lado me incentivando  
e me apoiando nos momentos mais difíceis dessa caminhada



## Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer a todos que, com seus conhecimentos, incentivo e críticas, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial:

A Deus que sempre esteve junto de mim, me guiando pelo melhor caminho e me dando forças para superar cada obstáculo.

Ao professor Dr. Demétrio Artur Werner Soares pela orientação, profissionalismo, confiança, pelas palavras de consolo quando necessário, pelos conselhos, pelas conversas e intensa participação no meu processo de formação científica.

Ao professor Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz pela co-orientação e participação e amizade que tiveram importante papel no desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do IPEN - USP que realizaram as medidas de MEV, MET, absorção atômica, FTIR.

Aos professores do curso de mestrado pelo desenvolvimento do meu conhecimento teórico e científico, em especial professora Dra. Maria Elena Levy Gonzáles, professor Dr. Antonio Gerson Bernardo da Cruz.

Aos funcionários do Instituto de Ciências Exatas: Roseli, Matilde, Marília, Geraldo, Nilson, Fernando, Tarcísio e em especial ao Glauber, que, sempre que necessário, estavam prontos a me ajudar contribuindo para a realização deste trabalho.

À minha família, por todo o sacrifício feito durante a minha graduação, incentivo, apoio, paciência e compreensão durante o mestrado

Ao Fernando pelo imenso carinho e companheirismo

Aos amigos de curso: Celso, Elaine, Vanusa, Edson, pela amizade. Em especial a Cássia pelas longas conversas e amizade incondicional.

Aos meninos, Marco Túlio e Felipe, pela amizade e auxílio nas medidas elétricas

A CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro

## Sumário

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Objetivo Geral</b>	<b>6</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos</b>	<b>6</b>
<b>CAPÍTULO 3 – AZUL DA PRÚSSIA</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Introdução</b>	<b>7</b>
<b>3.2. Estrutura cristalina e solubilidade do AzP</b>	<b>7</b>
<b>3.3. Reações de Intervalência e condutividade dos filmes de AzP</b>	<b>9</b>
<b>3.4. Eletrocromismo</b>	<b>12</b>
<i>3.4.1. Dispositivos eletrocromicos baseados em Azul da Prússia</i>	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO 4 - COPOLÍMERO DE ENXERTO VIA RADIAÇÃO IONIZANTE</b>	<b>18</b>
<b>4.1 – Introdução</b>	<b>18</b>
<b>4.2 - Conceitos básicos dos polímeros</b>	<b>18</b>
<b>4.3 - Polímeros Hidrofílicos</b>	<b>20</b>
<b>4.4 - Técnicas de enxertia iniciada por radiação</b>	<b>21</b>
<i>4.4.1 - Técnica de irradiação mútua</i>	<b>23</b>
<b>CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE MEDIDAS ELÉTRICAS</b>	<b>27</b>
<b>5.1 – Introdução</b>	<b>27</b>
<b>5.2 - Resistência, resistividade e a lei de ohm</b>	<b>27</b>
<b>5.2 - Medida de resistividade por dois pontos</b>	<b>29</b>
<b>5.3 - Medida de resistividade pelo método de quatro pontos</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO 6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
<b>6.1 - Preparo do copolímero de enxerto PE-G-HEMA via radiação ionizante</b>	<b>35</b>
<i>6.1.2 – Intumescimento</i>	<b>37</b>
<b>6.2 - Deposição do filme nanoestruturado ne Azul da Prússia</b>	<b>37</b>
<b>6.3 - Técnicas de Caracterização</b>	<b>38</b>
<i>6.3.1- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	<b>38</b>

6.3.2 - <i>Medidas de absorção no UV-visível</i>	39
6.3.3 - <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	40
6.3.4 - <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i>	40
6.3.5 <i>Medida de resistividade pelo Método de van der Pauw</i>	40
6.3.6 <i>Medida de resistividade por dois pontos</i>	42
<b>CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
<b>7.1 – Síntese e caracterização do copolímero de enxerto PE-g-HEMA-i-PGLD via radiação ionizante</b>	<b>43</b>
7.1.1 - <i>Análise do mecanismo da difusão de água no PE-g-HEMA-i PGLD</i>	45
7.1.2 - <i>Determinação do coeficiente de difusão (D) de Fick</i>	46
<b>7.2 – Caracterização microestrutural</b>	<b>51</b>
7.2.1 – <i>Espectroscopia FTIR</i>	51
7.2.2 – <i>Espectroscopia UV-Vis</i>	52
7.2.3 – <i>Microscopia eletrônica de varredura e transmissão</i>	53
<b>7.3 – Caracterização da condutividade <i>dc</i></b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>63</b>

## Índice de Figuras

Figura 3.1 – Representação da célula unitária de Azul da Prússia	8
Figura 3.2 – Diagrama esquemático de um dispositivo eletrocromico	15
Figura 3.3 – Dispositivo eletrocromico utilizando Azul da Prússia	17
Figura 4.1 – Esquema de um copolímero em bloco	19
Figura 4.2 – Esquema de um copolímero graftizado ou de enxerto	20
Figura 4.3 – Esquema da estrutura de um hidrogel polimérico	21
Figura 5.1 – Esquema de um material condutor	28
Figura 5.2 – Arranjo experimental para medida elétrica de dois pontos	30
Figura 5.5 - Amostra plana com geometria arbitrária, com quatro contatos na borda para medida de condutividade	32
Figura 5.6 - Representação gráfica da relação entre o fator $f$ e a razão $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$	33
Figura 6.1 - Esquema da técnica de copolimerização de enxertia via radiação ionizante	36
Figura 6.2 (A) - Membrana com 0% de domínios hidrofílicos	36
Figura 6.2 (B) - Membrana com 41% de domínios hidrofílicos	36
Figura 6.3 (A) - Membrana após imersão em solução de ferricianeto de potássio	37
Figura 6.3 (B) - membrana após imersão em solução de cloreto férrico	37
Figura 6.5 - Unidade fonte medidora Keithley modelo 237	41
Figura 6.6 - Eletrômetro Keithley modelo 6512	41
Figura 6.7 - Multímetro Keithley modelo 2001	41
Figura 6.8 - Chassi de controle 7001 com placa Hall 7065	41
Figura 6.9 - Porta amostra com quatro pontas para contato	42
Figura 6.10 – Arranjo experimental para a medida de dois pontos	42
Figura 7.1 – Influência da densidade e comprimento de cadeias enxertadas na estrutura macromolecular do poli(HEMA)	43
Figura 7.2 - Processo de modificação do polietileno de baixa densidade com a inserção de HEMA, hidrólise e imobilização do dendrímero PGLD	44
Figura 7.3 – Gráfico do intumescimento do copolímero PE-G-HEMA a 25°C em água em função do tempo	48
Figura 7.4 – Gráfico do coeficiente de difusão ( $D$ ) em função da porcentagem de domínios hidrofílicos	49
Figura 7.5 – Gráfico da variação de $E_D$ com o percentual de enxertia	50
Figura 7.6 - Espectros vibracionais das membranas com 0%, 2%, 25% e 50% de domínios hidrofílicos	51
Figura 7.7 – Espectro eletrônico de AzP depositado em matriz orgânica com domínios hidrofílicos nanoestruturados	52
Figura 7.8 - Micrografia obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica da matriz orgânica com 0% de hidrofilicidade	52
Figura 7.9 - Micrografia obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica da matriz orgânica com domínios hidrofílicos nanoestruturados	52
Figura 7.10 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos domínios hidrofílicos na matriz orgânica após coloração com tetróxido de ósmio ( $OsO_4$ )	54
Figura 7.11 – Gráfico da influência do percentual de domínios hidrofílicos na condutividade dos filmes obtidos no método de dois pontos e quatro pontos	55

Figura 7.12 – Gráfico da influência do percentual de domínios hidrofílicos na condutividade dos filmes obtidos no método de dois pontos com a membrana hidratada	56
Figura 7.13 – Comportamento da membrana com 41% de domínios hidrofílicos hidratada	57
Figura 7.14 – Gráfico IxV com incidência de luz (vermelho) e sem incidência de luz (preto) na membrana com 41% de domínios hidrofílicos	60

## Índice de tabelas

Tabela 7.1 – Variação dos valores do parâmetro de difusão (n) em função do percentual de enxertia	46
Tabela 7.2 – Condutividade e temperatura para a medida da energia de ativação	57
Tabela 7.2– Condutividades do filme em cada região com e sem a incidência de luz	59

## Lista de abreviaturas

ATR	Reflexão total atenuada
AzP	Azul da Prússia
BG	Verde de Berlim
<i>dc</i>	Corrente contínua
ECM	Material eletrocromico
FTIR	Infra-vermelho com transformada de Fourier
FTIR/ATR	Infra-vermelho com transformada de Fourier com reflexo total atenuada
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
IR	Infra-vermelho
ITO	Óxido de enxofre e índio
<i>LDPE</i>	Polietileno de baixa densidade
LDPE-g-HEMA-i-PGLD	Polietileno-graft-metacrilato de 2-hidroxietila com poliglicerol imobilizado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OTEs	Eletrodos opticamente transparentes
PHEMA	Polihidroxietil metacrilato
PW	Branco da Prússia
PX	Marrom da Prússia
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UV-Vis	Ultra-violeta visível



## Resumo

Neste trabalho foi estudada a deposição de um filme fino de um composto semiconductor inorgânico em um substrato polimérico isolante. O composto inorgânico depositado foi o hexacianoferrato(II) de ferro(III), popularmente conhecido por Azul da Prússia (AzP) e o substrato utilizado foi o copolímero de enxerto hidrofílico poli(etileno-g-metacrilato de 2-hidroxietila) com dendrímero de poliglicerol imobilizado (LDPE-g-HEMA-i-PGLD). Estudou-se o mecanismo de transporte de água na membrana antes da deposição do semiconductor inorgânico. Este estudo mostrou que o mecanismo de difusão é do tipo anômalo, provavelmente devido à baixa mobilidade das cadeias poliméricas enxertadas e interações intramoleculares promovidos pela elevada densidade de enxertia na superfície de polietileno. Após a deposição do filme AzP, foram feitas as caracterizações elétrica, microestrutural e espectroscopias vibracional e eletrônica. A caracterização elétrica foi feita através da determinação da condutividade elétrica  $dc$ , pelo método de van der Pauw e pelo método de dois pontos, com o filme seco, hidratado e em solução fisiológica do tipo salina (NaCl 0,9%). Os resultados mostraram que a condutividade do filme é dependente do percentual de domínios hidrofílicos e do tipo de eletrólito utilizado. A caracterização morfológica, por microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença de estruturas globulares na superfície do polietileno após a enxertia do HEMA confirmando que a enxertia foi efetiva na superfície do filme de LDPE, confirmado previamente pela espectroscopia FTIR. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que a deposição do filme de AzP ocorreu em escala nanométrica. A caracterização espectroscópica por UV-vis confirmou a existência de duas bandas de absorção, uma a 480nm responsável por transições de transferência de carga ligante-metal e outra intensa a 680nm correspondente a transições de intervalência. A caracterização elétrica sugere a existência de três tipos de portadores de carga no nanocompósito obtido.

Palavras chave: Azul da Prússia, copolímero de enxerto, condutividade  $dc$

## Abstract

In this work, a study of the thin-film deposition of an inorganic semiconductor onto an insulating polymeric substrate was done. The inorganic compound deposited was iron(III) hexacyanoferrate(II), which is popularly known as Prussian Blue, and the substrate used was hydrophilic graft copolymer of poly (ethylene methacrylate 2-hydroxyethyl) with immobilized polyglycerol dendrimer (LDPE-g-HEMA-i-PGLD). A study of the diffusion mechanism of water into the membrane before the inorganic semiconductor deposition was done. This study showed that the diffusion mechanism is anomalous, probably due to the low mobility of the grafted polymeric chains and to the high grafting density on the polyethylene surface. After the film deposition of AzP film, the electrical, morphological and spectroscopic characterization had been done. The electrical characterization was done by determining the *dc* electrical conductivity using both van der Pauw's and two point's method, with a dry film and others immersed in water and saline water, which showed that the film's conductivity depends on the percentage of the hydrophilic domains and on the kind of the used electrolyte. The morphological characterization, done by using the scanning electron microscopy (SEM), showed the presence of globular structures on the LDPE surface after the HEMA's grafting, confirming that the grafting was effective confirmed by the FTIR spectroscopy. The transmission electron microscopy (TEM) showed that the deposition of AzP's film occurred in nanometric scale. The spectroscopic characterization, performed by using UV-vis confirmed the existence of two absorption bands, one in 480nm which is responsible to the metal-to-ligand charge transfer and other intense in 680nm corresponding the intervalence transitions. The electrical characterization suggests the existence of three types of charge carrier in the nanocomposite obtained.

Keywords: Prussian Blue, graft copolymer, *dc* conductivity

## Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Uma das linhas de pesquisa de maior interesse do ponto de vista acadêmico e tecnológico é o estudo e o desenvolvimento de novos materiais. Pode-se encontrar uma vasta literatura relacionada a este assunto, o que reflete um crescimento contínuo do interesse pela procura de novos materiais, tais como cerâmicas, ligas metálicas, blendas, compósitos, polímeros, biomateriais. Talvez uma das habilidades mais desejáveis em um pesquisador que atue nessa área específica do conhecimento, não seja descobrir novos materiais, e sim, conseguir agregar ou misturar os materiais já existentes, com características físicas e químicas bem estabelecidas, resultando na elaboração de novos materiais que apresentem características únicas em relação aos já existentes.

Materiais em que átomos metálicos do mesmo tipo podem existir em diferentes estados de oxidação e/ou spin, frequentemente se referem aos materiais de valência mista e tem particular interesse para aplicações em dispositivos magnéticos, eletrônicos e ópticos. O estado eletrônico dos átomos metálicos em sítios particulares ao longo destes materiais pode ser mudado por qualquer condição externa, por exemplo: campo magnético, pressão, corrente elétrica.[5].

A existência de sistemas de valência mista há muito é conhecida e uma variedade de minerais de valência mista tem atraído atenção desde então. O caráter de valência mista é responsável pela coloração de vários minerais bem conhecidos como, por exemplo, o controle dos estados de oxidação do ferro em seus óxidos ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que foi elegantemente utilizado na pintura de vasos pelos gregos antigos para se produzir o preto e o vermelho característicos das cerâmicas áticas.

Mas, somente há pouco mais de três décadas é que os primeiros artigos de revisão acerca dos compostos de valência mista apareceram na literatura, na tentativa de se tratar esses compostos como uma classe separada, cujas propriedades podiam ser correlacionadas com as estruturas moleculares e eletrônicas de seus componentes. Desde então, o fenômeno de valência mista tem atraído o interesse de uma ampla variedade de cientistas, desde de químicos a físicos, de biólogos a geólogos.

A química inorgânica, em especial, tem colaborado com grande parte do conhecimento teórico e experimental acumulado neste campo, principalmente através do estudo dos complexos polinucleares de valência mista. Os compostos de coordenação têm uma história antiga dentro deste assunto. Por exemplo, o azul da Prússia,  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ , que é um complexo de valência mista com uma estrutura do tipo Fe(II)–Fe(III) mediada por pontes de cianeto, foi um dos primeiros materiais químicos descritos na literatura há quase três séculos. O Azul da Prússia é protótipo de uma extensa série de compostos do tipo  $M_k^A[M^B(L)_6]_l$ , onde  $M^A$  e  $M^B$  são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer. Esses compostos têm despertado interesse pela capacidade de formar filmes finos e condutores de eletricidade, apresentando variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação.[1]

Desde então, químicos inorgânicos têm demonstrado grande interesse na exploração de moléculas em que dois ou mais centros metálicos conectados por meio de um ligante-ponte, que normalmente é um orgânico heterocíclico, mas pode variar desde unidades mono ou diatômicas até ligantes polifuncionais, apresentem alguma comunicação eletrônica metal-metal do tipo doador-aceitador.

O grande sucesso dos sistemas de valência mista, em particular daqueles baseados em oligômeros de metais de transição, deve-se ao importante papel destas espécies como modelos ideais na investigação de processos de transferência eletrônica inter e/ou intramoleculares e o emprego apropriado de complexos de valência mista tem sido eficaz dentro desse propósito, uma vez que a natureza química do ligante-ponte mediador pode ser convenientemente escolhida e a estrutura molecular dessas espécies é conhecida na etapa de transferência eletrônica.[1]

Ademais, a estrutura eletrônica dos membros que os compõem pode ser modulada por meio de perturbações químicas de esfera interna ou de esfera externa. Essa abordagem tem sido aplicada adequadamente para espécies metal-orgânicas envolvendo principalmente alguns dos elementos da primeira e da segunda séries de transição, na maioria, complexos homo e heteronucleares contendo amina, carboxilato, cianeto, fosfina e polipiridil derivados como coligantes e uma grande variedade de ligantes-ponte envolvendo grupos carboxilato, ciano, halo, hidroxio, nitro, oxo, e, principalmente, heterocíclicos orgânicos nitrogenados; ligantes-ponte oxigenados não-inocentes, sejam eles do tipo dioxolenos ou

polifuncionais, e sulfurados também têm sido empregados. Complexos dos elementos de transição do Grupo 8, em particular, íons ferro, rutênio e ósmio com estados de oxidação +II e +III com configuração eletrônica  $d^6/d^5$  de spin baixo, são especialmente interessantes devido a algumas características tais como: cinética favorável, estabilidade termodinâmica, viabilidade sintética, e química redox bastante flexível. Além disso, no estado de oxidação formal +II, tais íons são fortes doadores  $\pi$  que interagem eficientemente com ligantes aceitadores  $\pi$ . [1]

As características combinadas dos complexos inorgânicos de valência mista lhes atribuem propriedades supramoleculares originais com aplicabilidade em diversas áreas: conversão de energia, catálise e eletrônica molecular, entre outros.

Neste contexto, o estudo de filmes finos de Azul da Prússia (AzP), vem sendo realizado há algumas décadas por diversos grupos de pesquisa pelo mundo. Tal composto apresenta características interessantes por possuir propriedades singulares e diferentes estados de oxidação possíveis.

Com o devido conhecimento de tais potencialidades, o Azul da Prússia tornou-se o principal objeto de estudo de diversos pesquisadores nas principais áreas da Física e da Química. Sendo assim, muitos trabalhos envolvendo a síntese e caracterização de filmes finos do Azul da Prússia em meio aquoso, contendo diferentes eletrólitos, tem sido desenvolvidos. Estes diferentes trabalhos estiveram voltados, até então, para o aproveitamento tecnológico das reações entre os diferentes estados de oxidação do Azul da Prússia em meio aquoso. Da mesma forma, teve também seus estudos voltados para suas aplicações na confecção de dispositivos optoeletrônicos em meio não-aquoso, em conjunto com outras substâncias, como os polímeros orgânicos condutores, por exemplo.

## Capítulo 2 – OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho de dissertação tem como objetivo principal a deposição nanoestruturada do Azul da Prússia (AzP) sobre domínios hidrofílicos do substrato copolimérico poli(etileno-g-metacrilato de 2-hidroxietila) com polímeros de poliglicerol imobilizados (PE-G-HEMA-i-PGLD) e estudar suas propriedades elétricas. Para atingir este objetivo, a microestrutura do nanocompósito obtido foi caracterizada por técnicas espectroscópicas (FTIR, UV-Vis), microscopias eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM). Visando à possível aplicação do material obtido em biossensores estudou-se o comportamento elétrico do material por medidas elétricas *dc*.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Deposição do filme de AzP em substrato copolimérico hidrofílico com diferentes porcentagens de enxertia;
- Caracterização microestrutural dos filmes obtidos;
- Caracterização espectroscópica dos filmes;
- Caracterização elétrica *dc* dos filmes;
- Análise das propriedades eletrocromáticas do material obtido.

## Capítulo 3 - Azul da Prússia

### 3.1. Introdução

Os hexacianometalatos de metais de transição formam uma importante classe de compostos de valência mista, insolúveis e apresenta fórmula geral  $M_k^A[M^B(CN)_6]_l$ , onde  $M^A$  e  $M^B$  são metais de transição com diferentes números de oxidação. Estes compostos podem conter diferentes íons metálicos e grande quantidade de água. [4]

O Azul da Prússia (AzP), hexacianoferrato (II) de ferro (III), é o mais conhecido hexacianeto de metal de transição. O AzP foi descoberto em 1704 por Diesbach em sua fabricação de tintas e pigmentos, sendo posteriormente usado como corante para tecidos, em pinturas e decorações, sem estudos detalhados. [1-3]

As primeiras análises a respeito da composição química e estrutura cristalina do Azul da Prússia foram realizadas a partir de 1936 por Keggin e Miles via estudos por difratometria de raios-x e padrões determinados para espécies semelhantes. [2-3]

### 3.2. Estrutura cristalina e solubilidade do AzP

As medidas de difração de raios-x permitiram propor uma estrutura com cela unitária de dimensões de 10,2 Å do tipo cúbica de face centrada. Tal estrutura apresenta sítios vagos constituindo peneiras moleculares, de modo que também é possível determinar as dimensões das ligações Fe(II) – C e Fe(III) – N.[10, 12]

O AzP possui núcleos metálicos de ferro(II) e ferro(III) alternadamente, sendo intercalados por ligantes ciano em ponte, de modo que cada centro atômico de ferro está coordenado a seis grupos ciano. Estes últimos são ligantes de campo forte, pois a nuvem eletrônica do grupo -CN- perturba fortemente os níveis de energia de campo ligante do metal e seus elétrons de valência, de modo a promover o emparelhamento destes últimos nos orbitais de menor energia, que se dispõem em um arranjo espacial octaédrico. A Figura 3.1. mostra a estrutura cristalina do AzP.

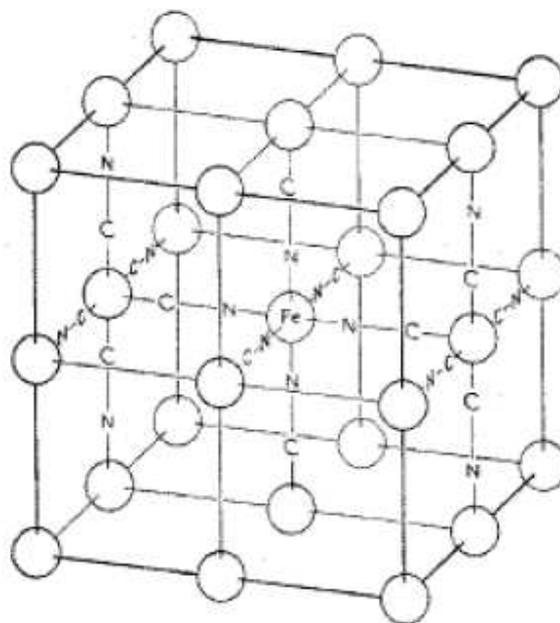


Figura 3.1 – célula unitária de Azul da Prússia e seus núcleos de ferro coordenados octaetricamente. [7]

O AzP apresenta grande tendência a polimerizar e formar longas cadeias que se estendem por toda a rede cristalina do sólido resultante. Os átomos de carbono dos ligantes ciano encontram-se coordenados ao ferro(II) de spin baixo e os átomos de nitrogênio, coordenados ao ferro(III) de spin alto. [1-4,9,11]

A representação de uma unidade cúbica de face centrada faz-se válida tanto para o composto “solúvel” quanto para o “insolúvel”. Com isso, surgiram várias proposições estruturais, sendo que as principais sugerem, por um lado, a existência de íons de ferro(III) ou potássio nas posições intersticiais da cela unitária. Por outro lado, Ludi e seus colaboradores citam uma possível presença de moléculas de água nos interstícios sem, no entanto, a existência de qualquer espécie iônica nesta região, mas apenas em suas posições reticulares. [6]

O Azul da Prússia, em suas duas disposições estruturais, apresenta baixíssima solubilidade real em água, sendo pouco solúvel para todos os fins práticos, pois seu produto de solubilidade é da ordem de  $10^{-40}$ . [13]

Assim, foi proposto dois tipos de estruturas com diferentes estequiometrias, tem-se o Azul da Prússia “solúvel” cuja fórmula estequiométrica é  $K^+Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]^-$  e o Azul da Prússia “insolúvel” cuja fórmula é  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$  com diferentes graus de hidratação.

Mas os termos “solúvel” e “insolúvel” utilizados não dizem respeito a uma solubilidade propriamente dita, mas a uma tendência do composto em peptizar. Dessa forma, o Azul da Prússia “solúvel” quando colocado em contato com um agente dispersante, apresenta maior facilidade em se dispersar pelo meio em relação ao seu análogo. Isto ocorre devido à presença de íons potássio, bem como sua mobilidade no meio dispersante. [2, 7]

### 3.3. Reações de Intervalência e condutividade dos filmes de AzP

Como já é sabido o Azul da Prússia apresenta-se sob diferentes estados de oxidação para os íons metálicos ferro. Dessa forma, tem-se o sal de Everitt ou Branco da Prússia, que contém em sua fórmula todos os átomos de ferro no estado de oxidação igual a +2 e íons potássio que participam do balanço de cargas ( $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ ). [8, 14]

O Azul da Prússia propriamente dito contém átomos de ferro alternados no retículo entre os estados de oxidação +2 e +3. O Amarelo da Prússia contém todos seus átomos de ferro no estado de oxidação igual a +3 ( $Fe[Fe(CN)_6]$ ) e o Verde Berlim sendo um estado intermediário entre o Azul e o Amarelo da Prússia ( $K_{1/3}Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3}[Fe^{II}(CN)_6]_{1/3}$ ).

Com isto, todas as fórmulas constituem representações não-estequiométricas, por se tratar de compostos que podem ter uma quantidade variável de íons e moléculas na estrutura, em todos os estados de oxidação verificados. Isto ocorre tanto em termos da natureza do íon participante do balanceamento de cargas, quanto da proporção em que este íon participa na composição final do composto, seja ele o Azul da Prússia ou qualquer um de seus estados de oxidação. O Verde Berlim representa o estado de oxidação do Azul da Prússia com a maior tendência em ter a sua composição química variada, em termos das proporções de íons participantes do balanço de cargas. [8, 14]

As substâncias geradas a partir do Azul da Prússia apresentam cores e intensidades de absorção diferentes. Este fenômeno pode ser explicado levando em conta as possíveis transições eletrônicas entre as espécies metálicas de ferro (II) e ferro (III), transições estas envolvendo ambos os centros metálicos, bem como os ligantes ciano em ponte, conectando os tais centros. Em termos teóricos, tais transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal são conhecidas como transições de intervalência entre níveis de energia dos átomos de ferro, na unidade estrutural como um todo. Alguns outros fatores incluem,

predominantemente, o próprio estado de oxidação dos centros de ferro e as reações de oxirredução das quais participam, já que as espécies em cada estado redox propiciam cores e intensidades diferenciadas e peculiares. [7]

Aliado a isso, soma-se a contribuição dos ligantes ao se coordenarem ao metal, pois estes interferem na diferença entre os níveis de energia eletrônicos do metal, por transições de transferência de carga ligante-metal. Consequentemente tem-se uma mudança na energia equivalente a certas transições eletrônicas e, portanto, no comportamento da substância na presença da luz visível. [7, 11, 15]

É importante ressaltar que as transições de transferência de carga ligante-metal aparecem bem definidas em intensas bandas nas regiões de menor comprimento de onda. Por outro lado, a intensa cor observada para o Azul da Prússia e derivados se dá predominantemente pelas transições de intervalência, observadas pelas intensas bandas de absorção na região de comprimentos de onda maiores (a partir de 600nm). Sendo que os átomos de ferro(II) apresentam um número maior de elétrons do que os de ferro(III), ligados entre si por meio dos ligantes ciano em ponte, estes átomos de ferro(II) de spin baixo, tendem a transferir um elétron para os átomos de ferro(III) de spin alto, por intermédio destes ligantes em ponte, que conectam os centros metálicos. Trata-se então, de um processo dinâmico envolvendo os centros metálicos e os ligantes ciano.

Este tipo de transição se faz bastante notável devido ao elevado grau de absorção de luz, promovendo as intensas bandas observadas em comprimentos de onda maiores, além da intensa variação de absorbância nesta mesma região, ao se variar os estados de oxidação possíveis para o Azul da Prússia. Estas variações intensas nas bandas de absorção, juntamente aos diferentes estados de oxidação, são tipicamente características destas transições de intervalência.

Apesar de intensas, as transições de transferência de carga ligante-metal observadas em comprimentos de onda menores tendem a variar em menor escala com as variações nos estados de oxidação, ao contrário do que se observa para o tipo de transição anterior.

Os mais variados estudos espectroscópicos foram realizados para o Azul da Prússia e seus análogos com diferentes estados redox. Dessa forma, determinou-se que o Azul da Prússia apresenta uma pequena banda de absorção no UV próximo e uma intensa banda com grande absorbância entre 650nm e 700nm (correspondente ao vermelho no espectro

eletromagnético da luz visível). Tal fato está de acordo com o esperado experimentalmente e por meio das transições de intervalência. [7, 11]

Assim, uma determinada substância absorve luz em um dado comprimento de onda de forma que, o que é transmitido ou refletido é a soma das radiações nos demais comprimentos de onda, correspondendo visualmente a uma cor “complementar” àquela referente à luz que foi absorvida. [11]

Os hexacianometalatos de um modo geral possuem uma considerável condutividade elétrica na faixa dos semicondutores, se enquadrando perfeitamente nesta classe de materiais em termos de propriedades elétricas. [10, 13]

O fato do Azul da Prússia ser um semicondutor pode ser explicado pela possibilidade de transições eletrônicas discretas, além das transições de intervalência em grandes intensidades na sua estrutura. Entretanto, não pode ser plenamente explicado pela Teoria de Bandas, uma vez que os elétrons não se apresentam deslocalizados por toda a estrutura cristalina. [13]

Em termos quantitativos, o Azul da Prússia, seja na forma de filme ou não, apresenta valores de condutividade próximos 220 nS/cm. Este valor encontra-se conforme o esperado na faixa de materiais semicondutores, pois estes apresentam condutividades entre 1,0 pS/cm e 1,0 S/cm. Os materiais com condutividades inferiores a 1,0 pS/cm são considerados isolantes e acima de 1,0 S/cm, são considerados condutores. [13, 15, 17, 18]

As aplicações do Azul da Prússia, seus análogos e derivados são das mais diversas possíveis tendo sido usado por longo tempo como pigmento e corante para tecidos. Da mesma forma, participou também ativamente nas indústrias de tinta (o Azul da Prússia “solúvel”) se misturando de forma homogênea ao meio dispersante e melhorando a qualidade de determinados tipos de tintas. [3, 8, 14]

Por outro lado, tem sido grande tema de pesquisas em eletrocromismo nos dias atuais por meio de combinações com outras substâncias para formar dispositivos, além de vasta pesquisa sobre a estabilidade de filmes de Azul da Prússia em diferentes pH's menores do que 7,0, ou seja, diferentes graus de acidez e diversos tipos de soluções ácidas.[17]

Algumas outras aplicações incluem o uso em sensores e microsensores biológicos, relacionados à detecção de açúcares, pois a oxidação eletrocatalítica do peróxido de

hidrogênio pelo AzP possibilita a sua detecção seletiva a baixos potenciais evitando interferências causadas por compostos redutores presentes nas amostras; estudo de baterias secundárias de lítio como fonte extra de suprimento de energia para futuros automóveis e veículos elétricos; detector de peróxido de hidrogênio e seus derivados em um determinado meio seguido do monitoramento de águas residuais; em alguns ensaios enzimáticos com interesse bioquímico; na produção de medicamentos visando a desintoxicação do organismo exposto a algum tipo de material radioativo (como o CsCl, por exemplo) atuando por co-precipitação do Azul da Prússia “solúvel” tendo a espécie  $\text{Cs}^+$  (do isótopo- $^{137}\text{Cs}$ ) como contra-íon semelhante ao mecanismo de atuação de outras peneiras moleculares e resinas de troca iônica.[8, 18, 19]

### 3.4. Eletrocromismo

Uma ampla classe de materiais opticamente ativos vem despertando enorme interesse, especialmente aqueles com absorção, transmissão ou reflexão controláveis, devido às suas potenciais aplicações em tecnologia. Estes materiais são chamados materiais cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a uma mudança nas condições do meio.

Os materiais cromógenos podem ser divididos em:

- Fotocrômicos - mudar sua coloração quando expostos a luz visível ou ultravioleta (U.V.), como por exemplo, vidros dopados com cádmio (Cd) ou prata (Ag) ou ainda, polímeros dopados com corantes orgânicos ou corantes orgânicos incorporados a matrizes porosas inorgânicas, além de certos óxidos de metais polivalentes cuja coloração depende do estado de oxidação dos seus cátions. Esta propriedade é atualmente utilizada em produtos comerciais tais como lentes e espelhos. [30]
- Termocrômicos - são conhecidos por apresentarem um efeito análogo ao fotocromismo quando aquecidos a uma determinada temperatura. Materiais, tais como o  $\text{VO}_2$ , obedecem esse efeito. [30]
- Barocrômicos - mudam sua coloração quando expostos a uma alteração na pressão ambiente e como exemplo tem-se o sulfeto de samário,  $\text{SmS}_3$

(o íon samário,  $\text{Sm}^{3+}$ , entra, em pequenas proporções na composição dos vidros ópticos)

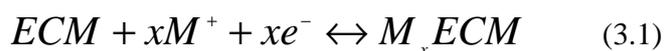
- Cristais líquidos ou materiais de polímeros dispersos incorporados a um líquido - mediante a aplicação de um campo elétrico, alteram a orientação de suas moléculas mudando a absorção óptica ou o espalhamento das camadas. [30]

Mas o efeito cromógeno mais estudado e promissor tecnologicamente é o eletrocromismo.

Um material eletrocromico é o único em que a mudança de cor é persistente, mas de maneira reversível, por meio de uma reação eletroquímica. Eletrocromismo é a mudança reversível e visível da transmitância e/ou refletância que é associada com uma reação de oxido-redução eletroquimicamente induzida. Isso resulta na geração de diferentes bandas de absorção eletrônica na região do visível. A mudança de cor geralmente acontece entre um estado transparente e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos. No caso de dois ou mais estados redox serem eletroquimicamente possíveis, o material eletrocromico pode exibir várias cores e pode ser definido como polieletrocromico ou que possui um eletrocromismo multicolorido. Esta mudança óptica é efetuada por uma corrente elétrica pequena a baixos potenciais *dc* da ordem de uma fração de volts até alguns volts.

Os materiais ou sistemas eletrocromicos podem ser classificados de acordo com seu mecanismo de coloração, sendo:

- Materiais de inserção de íons – são condutores iônicos e eletrônicos, onde íons podem ser inseridos de forma rápida e reversível. Para que o meio seja eletricamente neutro, a inserção de um cátion monovalente  $\text{M}^+$ , dentro da rede do composto, deve ser acompanhada pela inserção de um elétron. E a inserção de um ânion monovalente  $\text{A}^-$  deve ser acompanhada pela perda de um elétron. [30]



Os materiais eletrocromicos de inserção inorgânicos podem ser subdivididos em materiais eletrocromicos catódicos, os quais mudam suas propriedades ópticas após um processo de redução de acordo com a Equação (3.1) ou materiais eletrocromicos anódicos que mudam suas propriedades ópticas após um processo de oxidação de acordo com a Equação (3.2).

Existem materiais que podem exibir simultaneamente tanto reações anódicas quanto catódicas que é denominado como eletrocromismo bicolor. Esta classe de materiais incluem tanto materiais orgânicos como polímeros e diftalocianinas, quanto inorgânicos como óxidos de metais de transição, grafite intercalada e azul da prússia.

- Sistemas de eletrodeposição reversível - uma mudança efetiva de cor é observada via deposição e dissolução de filmes finos sobre um substrato condutor transparente. Alguns exemplos destes materiais são os viológenos e a prata.

Os dispositivos eletrocromicos apresentam a estrutura de sanduíche, composta por filmes finos que mudam sua coloração conforme a aplicação de potencial elétrico nos seus condutores eletrônicos. O dispositivo é constituído de dois condutores iônicos; um filme fino eletrocromico; eletrólito (condutor iônico); e um reservatório de íons. O fenômeno de mudança de coloração está ligado à inserção dos íons que vêm da camada de eletrólito para a camada de filme eletrocromico. Depois que o pulso de corrente resultante decai e a mudança de cor é efetuada, o novo estado redox persiste com pequena ou nenhuma contribuição de força, e é chamado “efeito de memória”. A Figura 3.1 ilustra a configuração de um dispositivo eletrocromico

O eletrodo eletrocromico desses dispositivos eletrocromicos pode trabalhar tanto no modo refletivo quanto no modo transmissivo e é constituído por um vidro transparente, condutivo, revestido com material eletrocromico. O contra eletrodo pode ser de qualquer material que sofra uma reação eletroquímica reversível quando esses dispositivos operarem no modo refletivo, tais como mostradores eletrocromicos. Em dispositivos eletrocromicos

transmissivos de luz variável, tais como janelas electrocrômicas, o substrato do contra-eletrodo tem que ser de um vidro de óxido de estanho e índio (ITO) transparente.



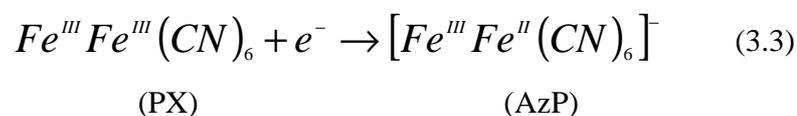
Figura 3.2 – Diagrama esquemático de um dispositivo electrocrômico [31].

### 3.4.1. Dispositivos electrocrômicos baseados em Azul da Prússia

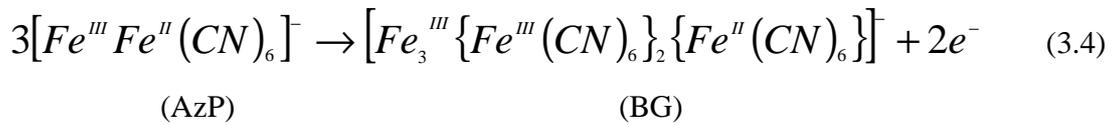
O AzP foi um importante pigmento inorgânico e fabricado em larga escala para o uso em tintas para pintura, tingimento, mas sua electroquímica não era bem conhecida.

O AzP tem sido usado atualmente como fotossensibilizador para melhorar a resposta electrocrômica de polímeros condutores, principalmente polipirrol e polianilina.[31]

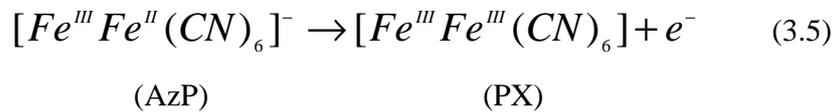
Os filmes finos de Azul da Prússia geralmente são formados pela redução eletrolítica de soluções contendo íons ferro III e hexacianoferrato III. A redução da solução complexa marrom-amarelada, Marrom da Prússia (PX), que é hexacianoferrato III de ferro III presente em equilíbrio com íons de ferro III, é o principal processo de transferência de elétrons na eletrodeposição do AzP e é apresentado na equação abaixo: [31, 32]



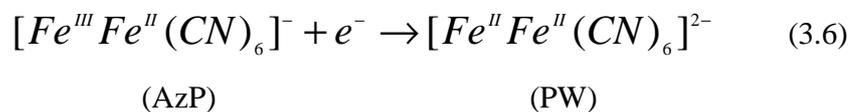
Cátions para compensação de carga estão presentes no filme de AzP para garantir a eletroneutralidade. A oxidação electroquímica parcial do AzP, em eletrólito suporte puro, forma o Verde da Prússia, uma espécie conhecida historicamente como verde de Berlim (BG), como pode ser apresentado por: [31, 32]



Na forma de solução acredita-se que o Verde de Berlim (BG) tenha uma composição fixa, com composição aniônica, como acima. Para filmes finos há uma faixa de composição contínua entre o AzP e o Marrom da Prússia (PX) que se torna um amarelo dourado na forma completamente oxidada. Este último pode ser obtido através de oxidação eletroquímica de uma forma particularmente pura de AzP, [31, 32]



A redução do AzP forma o PW, também conhecido como o sal de Everitt, o qual aparece transparente como um filme fino: [31, 32]



Dispositivos eletrocromicos baseado em AzP podem ser construídos de duas formas: empregando somente o filme de AzP ou utilizando eletrodo e contra-eletrodo de SnO<sub>2</sub> modificado com AzP com 1mm de separação e dispositivo no estado sólido de ITO/AzP – Nafion/ITO.

Para o sistema no estado sólido, a fabricação do dispositivo envolve a deposição química do AzP na membrana de Nafion, onde a membrana é colocada em uma solução aquosa de FeCl<sub>3</sub> e posteriormente em solução aquosa de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. A membrana com o filme de AzP depositado é então colocada entre dois eletrodos de ITO.

A construção e o comportamento ótico de um dispositivo eletrocromico utilizando apenas o filme de AzP é mostrado na Figura 3.3, onde o filme é colocado entre dois eletrodos opticamente transparentes (OTEs) e após aplicação de um potencial apropriado

através do filme, a oxidação ocorrerá perto do eletrodo positivo e a redução perto do eletrodo negativo e forma PX e PW, respectivamente.

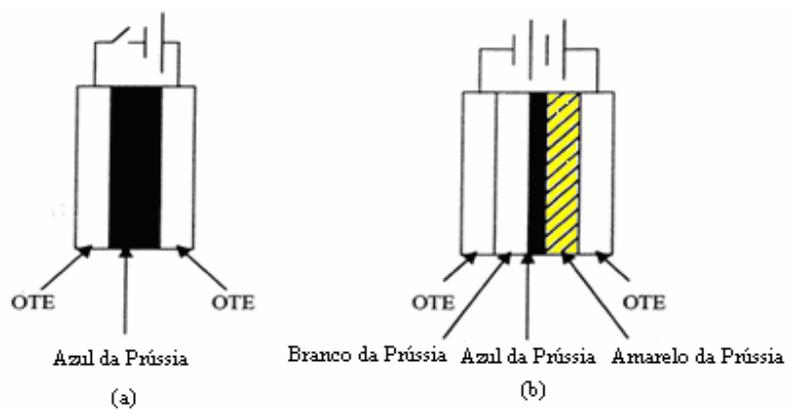


Figura 3.3 – Dispositivo eletrocromático usando AzP como único filme [31]

## CAPÍTULO 4 – COPOLÍMERO DE ENXERTO HIDROFÍLICOS OBTIDOS ATRAVÉS DA RADIAÇÃO IONIZANTE

### 4.1 - Introdução

A palavra polímero é utilizada para designar moléculas de substâncias formadas por um número grande de unidades moleculares repetidas, denominadas meros. Na natureza, são encontrados muitos polímeros importantes, denominados biopolímeros ou polímeros naturais: celulose, amido, algodão, borracha, madeira, lã, cabelo, couro.

Os primeiros polímeros sintéticos resultaram da procura de substâncias que reproduzissem as propriedades encontradas nos polímeros naturais. Assim, a falta de borracha natural, no período da Segunda Guerra Mundial, motivou a pesquisa para obtenção de borracha Sintética. Na tentativa de substituir a seda, descobriu-se a fibra de *nylon* (*Now You Look Old Nippons*). Posteriormente, surgiram vários tipos de polímeros, que permitiram uma modificação muito grande nos costumes do mundo atual.

### 4.2 - Conceitos básicos dos polímeros [20]

Polímeros são materiais que apresentam em sua estrutura molecular unidades relativamente simples que se repetem, ligadas entre si por ligações covalentes do tipo  $sp^3$ , formando longas cadeias e, portanto, resultando em compostos de alta massa molecular.

Essas unidades que se repetem são conhecidas como *meros* (ou *unidades monoméricas*). No entanto, existem polímeros que não possuem massa molecular muito elevada. Esses polímeros são chamados *oligômeros*. Para os polímeros que realmente possuem alta massa molecular (da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  g/mol), usa-se a expressão *alto polímero* (high polymer).

O termo polímero vem do grego e quer dizer muitas partes, já o termo oligômero, também do grego, significa poucas partes.

Os polímeros, diferentemente das substâncias químicas de baixa massa molecular, são produtos heterogêneos, pois possuem uma mistura de moléculas de diferentes massas moleculares, apresentando, portanto, *polimolecularidade*.

O número de meros na cadeia polimérica é chamado *grau de polimerização*. Por via de regra, é simbolizado pela letra  $n$ . O produto do grau de polimerização  $n$  e da massa molecular da unidade monomérica  $M_u$ , é a massa molecular do polímero, como indica a equação abaixo:

$$M_{pol} = nM_u$$

Quando existem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é designado *copolímero*. Se, no entanto; existirem três meros formando o polímero pode-se chamá-lo de *terpolímero*. Já os polímeros que possuem somente um tipo de mero, podem ser chamados de *homopolímeros*.

Quando na cadeia do copolímero houver alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros, tem-se um *copolímero em bloco*, Figura 4.1. Quando os blocos forem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear, tem-se um *copolímero graftizado* ou enxertado, Figura 4.2 (do inglês graft, ‘enxerto’), conforme o esquema abaixo, onde as letras representam os meros.

**A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A**

copolímero em Bloco

Figura 4.1 – esquema de um copolímero em bloco

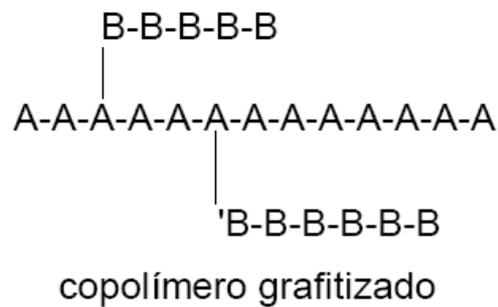


Figura 4.2 – esquema de um copolímero grafitizado ou de enxerto

Dependendo das características físicas desejadas para formar materiais a partir de polímeros, faz-se necessária o controle da porcentagem de cada mero.

### 4.3 - Polímeros Hidrofílicos

A história dos hidrogéis sintéticos datam do final dos anos 50, quando Wichterle e Lim sintetizaram o primeiro hidrogel para aplicações biomédicas, especificamente a primeira lente de contato baseada em polihidroxietil metacrilato (PHEMA) enxertado com etileno dimetacrilato. Embora os materiais para lentes de contato constituam uma pequena classe no grande domínio dos biomateriais, o uso pioneiro de hidrogéis por Wichterle e Lim impulsionou uma nova e grande investigação sobre novos biomateriais com melhores propriedades. Hidrogéis são géis poliméricos tridimensionais que intumescem quando colocados em soluções aquosas sem que se dissolvam. Quando o hidrogel está no estado desidratado as cadeias poliméricas estão colapsadas permitindo uma pequena difusão molecular. Quando o hidrogel está intumescido e atinge seu valor máximo de intumescimento, a pressão osmótica do intumescimento nas cadeias é caracterizada pela força que as mantém unidas na matriz polimérica. Nesse valor máximo de intumescimento o tamanho do poro ( $\xi$ ) formado como resultado da expansão da macromolécula é máximo e os valores da difusão de moléculas no hidrogel também atinge seu valor máximo. [21]

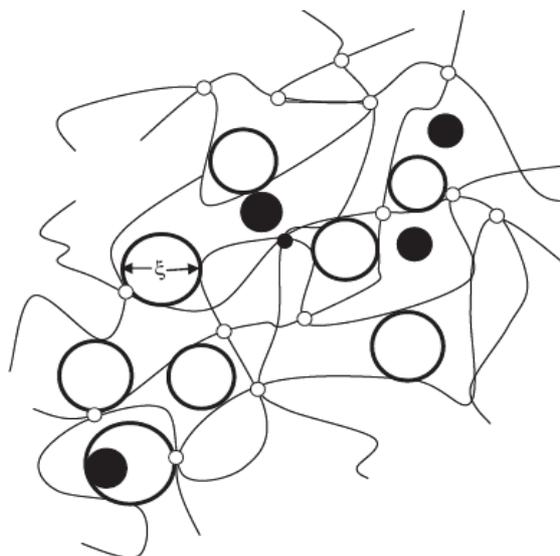


Figura 4.3 – Esquema da estrutura de um hidrogel polimérico. A área efetiva de difusão dos solutos é caracterizada pelo tamanho do poro do hidrogel ( $\xi$ ). Solutos (círculos pretos) com diâmetro menor que  $\xi$  se difundem mais facilmente pela rede do hidrogel.

Um copolímero de enxerto do tipo hidrogel é constituído por uma matriz polimérica hidrofóbica na qual é introduzida uma macromolécula com propriedades hidrofílicas. A hidrofílicidade ou capacidade de sorção de água do copolímero de enxerto dependerá dos grupos químicos funcionais característicos da macromolécula enxertada na matriz polimérica.

A obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante tornou-se alvo de grandes investimentos pelos países desenvolvidos em função do grande potencial de aplicação destes materiais na engenharia.[21]

#### 4.4 - Técnicas de enxertia iniciada por radiação [34]

A técnica de obtenção de um copolímero de enxerto via radiação ionizante possibilita a introdução de muitos tipos de funções sem que se perca a característica física já existente no material. Isso é excelente na criação de tecnologia para materiais de alto-desempenho. É relativamente fácil introduzir um grupo de trocas de íons e funções de formação complexa no material já existente.

A irradiação de macromoléculas pode causar cisão homolítica e então formar radicais livres no polímero. Na técnica de radiação a presença de um iniciador não é essencial. O meio é importante no caso de surgirem peróxidos no polímero quando a irradiação for feita na presença de ar. O tempo de vida dos radicais livres depende da natureza da cadeia polimérica principal. A Enxertia pode ser feita de três maneiras: 1 – Pré-irradiação, 2 – Peroxidação, 3 – Técnica da irradiação mútua.[22]

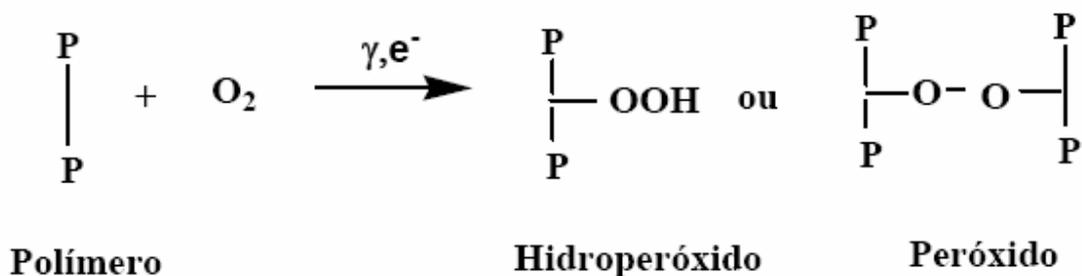
### A técnica de pré-irradiação

A pré-irradiação ou radiação indireta envolve a irradiação da matriz polimérica sem a presença do monômero e depois de criados os sítios ativos, somente então a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero. A enxertia ocorre pela reação do monômero com os radicais capturados na matriz. Essa técnica é quase totalmente inibida pelo oxigênio, exigindo procedimentos de aeração.[22]

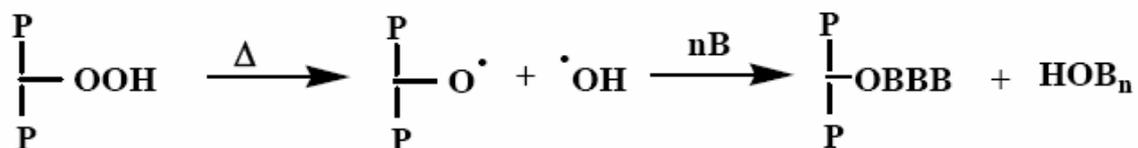
### A técnica de peroxidação

Neste método a irradiação de uma matriz polimérica em presença de ar leva a obtenção de peróxidos e hidroperóxidos. Esses grupos peróxidos são razoavelmente estáveis e o polímero pode ser estocados a baixas temperaturas sem perda de atividade. Se forem aquecidos na presença de monômeros vinílicos e ausência de ar, os grupos peróxidos decompõem-se, liberando radicais livres que podem iniciar o processo de enxertia. A seqüência reacional pode ser representada como: [22]

a – Formação de hidroperóxido ou de peróxido



b – Formação de um copolímero de enxerto

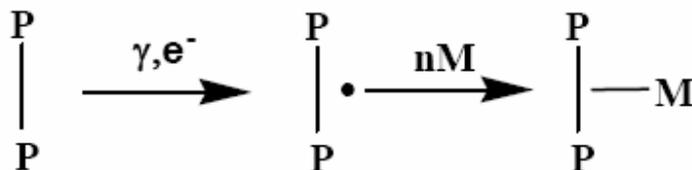


Por meio deste processo, uma alta eficiência da enxertia pode ser atingida, sendo que a dose e a taxa de dose de irradiação são fatores importantes.

#### 4.4.1 - A técnica de irradiação mútua

Uma variedade de procedimentos foi desenvolvida para modificar as propriedades de uma matriz polimérica por meio de copolimerização usando iniciação via radiação ionizante. As técnicas de enxertia têm como base a capacidade da radiação ionizante de criar um sítio ativo na cadeia polimérica. Tais sítios ativos são, usualmente, radicais livres gerados na matriz polimérica. Neste caso, grande parte das reações da enxertia induzida pela radiação ocorre via mecanismo de iniciação radicalar. [23]

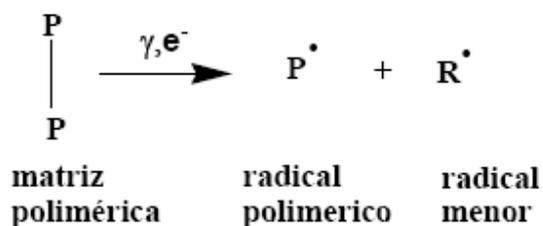
Neste método, uma superfície polimérica é colocada em contato com o monômero M (que pode se apresentar sob a forma líquida, vapor ou ainda diluído em um dado solvente) e ambos são irradiados simultaneamente [23, 24]. A irradiação leva à formação de sítios ativos na cadeia polimérica da superfície do substrato e/ou no monômero M, resultando assim na copolimerização por enxertia:



O mecanismo de copolimerização via radiação ionizante é dividido em três etapas [25]:

### 1º - Iniciação

A matriz polimérica quando exposta à radiação ionizante produz as espécies iniciadoras da reação:

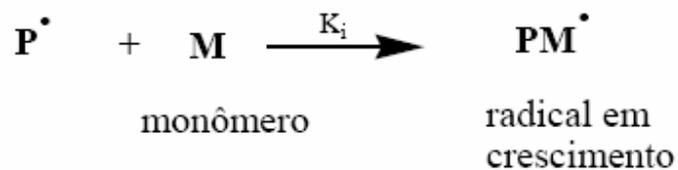


A velocidade de formação dos radicais,  $\text{P}^\bullet$  e  $\text{R}^\bullet$ , depende da intensidade da radiação ( $I$ ), onde  $k$  é uma constante de velocidade.

$$R \propto I$$

$$R = k I$$

O radical  $\text{P}^\bullet$  induz a reação de propagação:

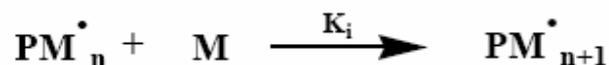


A velocidade de iniciação da reação de enxertia é:

$$R_i = k_i [\text{P}^\bullet] \cdot [\text{M}]$$

Na qual  $k_i$  é uma constante para a iniciação da reação de enxertia.

## 2º - Propagação

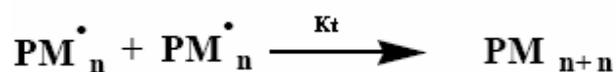


Neste caso, a velocidade de propagação ( $R_p$ ) depende somente da concentração de radicais livres e do monômero. Assim,

$$R_p = k_i [\text{PM}_n^\bullet] \cdot [\text{M}]$$

## 3º - Terminação

Se dois macrorradicais se combinam então a reação está terminada e o copolímero de enxerto é formado:

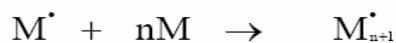
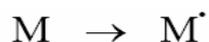


A velocidade de terminação ( $R_t$ ) depende somente do quadrado da concentração de radicais:

$$R_t = 2k_i [\text{PM}_n^\bullet]^2$$

Deste modo, a velocidade da reação de terminação aumenta mais rapidamente que a reação de propagação quando a concentração de radicais é aumentada.

Uma vez que o monômero M está sendo irradiado simultaneamente durante o processo de enxertia, inevitavelmente se formam cadeias de homopolímero (pM) resultantes da reação envolvendo radicais  $M^\bullet$ . Tais homopolímeros, geralmente, necessitam ser removidos por exaustiva extração com solvente adequado, separando-se assim o copolímero desejado:



Além da dose de irradiação, taxa de dose e concentração do monômero, o solvente utilizado também é fator no grau de enxertia. O processo de enxertia é afetado pela difusão das moléculas do monômero e do solvente dentro da matriz polimérica. Para se obter um alto nível de enxertia, o monômero deve atingir o maior número possível dos radicais gerados na matriz polimérica.

Teoricamente qualquer substrato polimérico pode ser enxertado utilizando radiação. Contudo, a eficiência do processo de enxertia depende da natureza da matriz polimérica, bem como do monômero utilizado, ou seja, um dado monômero, em particular, pode ter um alto grau de enxertia sobre uma dada matriz polimérica podendo, no entanto, não enxertar outros polímeros. A eficiência da enxertia induzida pela radiação ionizante depende do rendimento dos radicais livres (G) da matriz polimérica e do monômero utilizado. O valor de G é definido como o número de radicais livres formados por 100eV de energia absorvida por grama de material.

Neste método a enxertia é efetiva somente quando o valor de G da matriz polimérica é alto e o do monômero é baixo.

## CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE MEDIDAS ELÉTRICAS

### 5.1 – Introdução

As propriedades elétricas, dentre as muitas propriedades físicas da matéria, são estritamente importantes do ponto de vista acadêmico - para o entendimento do comportamento fundamental da matéria – e do ponto de vista tecnológico, com a caracterização de propriedades físicas e químicas desenvolvimento destinado a obtenção. O comportamento elétrico global de muitos sistemas químicos ou físicos é muitas vezes ditado por uma série de processos, que às vezes são fortemente acoplados e que possuem tempos de resposta distintos para qualquer tipo de excitação sofrida pelo sistema. Quando nos deparamos com tais sistemas, uma das ferramentas mais eficazes para a identificação destes processos é a técnica de espectroscopia de impedância. Por outro lado, um dos parâmetros físicos de grande importância, utilizado na caracterização elétrica de materiais é a *resistividade elétrica dc* ( $\rho$ ), que é uma característica ou propriedade física de cada material ou elemento específico.

### 5.2 - Resistência, resistividade e a lei de ohm [26]

A resistência elétrica,  $R$ , é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro um determinado “corpo”, sendo dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído.

Por outro lado, a resistividade elétrica,  $\rho$ , é uma grandeza que também está relacionada ao impedimento sofrido pelos portadores de carga, porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado. Portanto, resistividade é uma propriedade da matéria. Outros exemplos de propriedade da matéria são: índice de refração, calor específico, densidade, dureza, elasticidade, viscosidade, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea.

Podemos definir a resistência entre dois pontos quaisquer de um material isotrópico, aplicando-se uma diferença de potencial  $V$  (ou tensão elétrica) entre estes pontos e medindo

a corrente elétrica  $i$  que flui entre eles. Desta forma, a resistência do material será dada pela equação 5.1.

$$R = \frac{V}{i} \quad (5.1)$$

A equação 5.1 é a expressão da lei de Ohm, que é verificada em muitos materiais isotrópicos. Neste caso, a corrente elétrica no interior do material varia linearmente com a tensão aplicada, sendo a resistência elétrica  $R$ , a constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas. Se a equação 5.1 for verificada, dizemos que o material analisado é um condutor ou resistor ôhmico.

Quando se está interessado em estudar fenômenos elétricos localizados em um ponto específico da amostra, deve-se focalizar não a diferença de potencial e a corrente elétrica neste ponto, e sim, o campo elétrico e a densidade de corrente elétrica no ponto em questão. Em uma amostra, homogênea e isotrópica, condutora sujeita à ação de um campo elétrico  $\vec{E}$ , os portadores de carga fluem na direção deste campo. Sendo assim, podemos definir a densidade de corrente elétrica nesse condutor como  $J = i/A$ , sendo  $A$  a área da seção transversal do condutor como mostra a Figura 5.1.

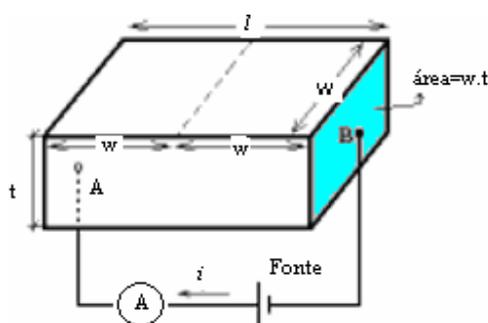


Figura 5.1 – Esquema de um material condutor de dimensões  $w$  (largura),  $l$  (comprimento),  $t$  (espessura)

A relação entre a densidade de corrente elétrica no material e o campo elétrico aplicado é dado por:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (5.2)$$

sendo  $\rho$  a resistividade elétrica, pode-se, então, definir a condutividade elétrica,  $\sigma$ , que é o inverso da resistividade elétrica, ou seja:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.3)$$

A partir das definições de densidade de corrente elétrica e campo elétrico, pode-se escrever a equação 5.4, que define matematicamente a resistividade elétrica  $dc$  de um corpo homogêneo, isotrópico e de geometria definida, Figura 5.1, na forma:

$$\rho = \frac{VA}{il} \quad (5.4)$$

Assim, a sua condutividade elétrica  $dc$  será:

$$\sigma = \frac{il}{AV} \quad (5.5)$$

## 5.2 - Medida de resistividade por dois pontos

O método de medida de resistividade por dois pontos é um método bastante comum e de fácil utilização. Se as dimensões do material forem bem conhecidas, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico  $dc$  aplicado, mas este método é válido somente se:

- 1) a quantidade de portadores de carga na amostra for alta;
- 2) sob pequenas variações de temperatura, a densidade desses portadores não seja muito afetada - caso de materiais ôhmicos.

Não satisfazendo essas condições ocorrerão flutuações aleatórias da condutividade em função do tempo, o que permitirá obter somente uma média temporal da condutividade elétrica do material analisado. Isto pode acontecer quando isolantes e semicondutores de baixa condutividade são analisados.

A Figura 5.2 representa o arranjo experimental para este tipo de medida. Nela deve-se utilizar um multímetro para monitorar a tensão  $V$ , um para monitorar a corrente  $i$  e uma fonte  $dc$  para gerar o fluxo de corrente através de uma tensão aplicada. Assim, basta substituir os valores medidos de  $V$ ,  $i$  e  $A$  diretamente na equação 5.4.

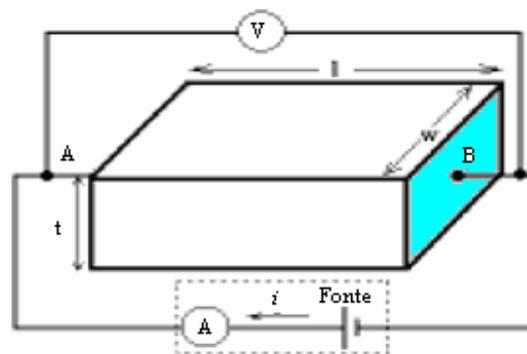


Figura 5.2 – Arranjo experimental para medida elétrica de dois pontos

Onde  $t$  é a espessura da amostra,  $l$  é o comprimento e  $w$  é a largura.

Para amostras com alta resistência elétrica, acima de  $10^6 \Omega$ , emprega-se o eletrômetro. Por possuir resistências tão altas é necessário a detecção de valores de corrente elétrica muito baixos e a isso estão associados muitos problemas como: blindagem e interferência, ruídos e efeitos de superfície como, por exemplo, dependência com umidade, ligações insaturadas pendentes e outros. Por este motivo é recomendado que as medidas sejam feitas em ambiente seco e, se possível, dentro de uma gaiola de Faraday.

### 5.3 - Medida de resistividade pelo método de quatro pontos

Em 1958 L.J. van der Pauw deduziu uma expressão que permitiu a medição da condutividade  $\sigma$  de um filme condutor de espessura uniforme  $d$  ou a condutividade de um eletrólito espalhado sobre a superfície de um substrato com espessura uniforme  $d$ . Esta expressão recebeu o nome de teorema de van der Pauw e é dado pela equação 5.6:[27]

$$e^{(-\frac{\pi d}{\sigma} R_{12,34})} + e^{(-\frac{\pi d}{\sigma} R_{23,41})} = 1 \quad (5.6)$$

onde

$$R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{i_{12}} \quad \text{e} \quad R_{23,41} = \frac{V_1 - V_4}{i_{23}} \quad (5.7)$$

são chamadas de resistências de transferência e definidas como a relação entre a diferença de potencial entre os contatos 4 e 3 e a corrente entre os contatos 1 e 2 da Figura 5.5.

A corrente,  $i_{12}$  aplicada, entra no contato 1 e sai no contato 2 e assim define-se a diferença de potencial  $V_4 - V_3$ . Se a espessura e as resistências de transferência forem conhecidas, então a única grandeza a ser descoberta é a condutividade.

A condutividade pode ser medida se o contorno da amostra onde estão localizados os contatos 1, 2, 3, 4 tenha forma arbitrária e satisfaça as seguintes condições:[28]

- 1) Os contatos estão localizados na borda da amostra.
- 2) Os contatos são suficientemente pequenos.
- 3) A amostra é homogênea em espessura.

4) A superfície da amostra não contém furos isolados.

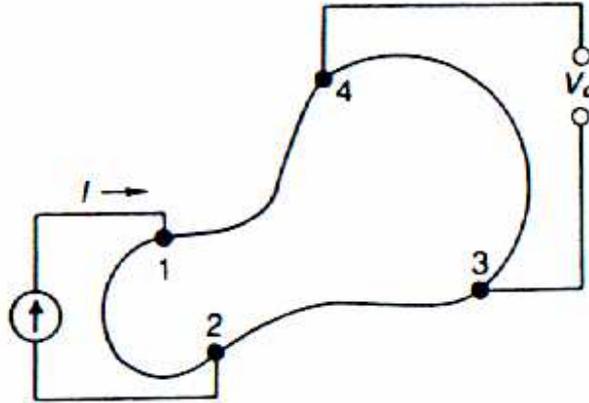


Figura 5.5 - Amostra plana com geometria arbitrária, com quatro contatos na borda para medida de condutividade. [28]

Essas definições, bem como os contatos numerados, correspondem ao padrão ASTM (F76). A resistividade  $\rho$  é calculada como se segue:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \left[ \frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] f \quad (5.8)$$

onde  $f$  é:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\ln 2}{f} \right) \right] \quad (5.9)$$

Sendo,

$$Q = \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \quad (5.10)$$

Sendo  $f$  é um fator onde a função só depende da razão  $R_{12,24}/R_{23,41}$  como mostrado na Figura 5.5. Então para determinar a resistividade é preciso, primeiramente, calcular a razão  $R_{12,24}/R_{23,41}$  e ler, a partir do gráfico da Figura 5.6 o valor correspondente de  $f$ .

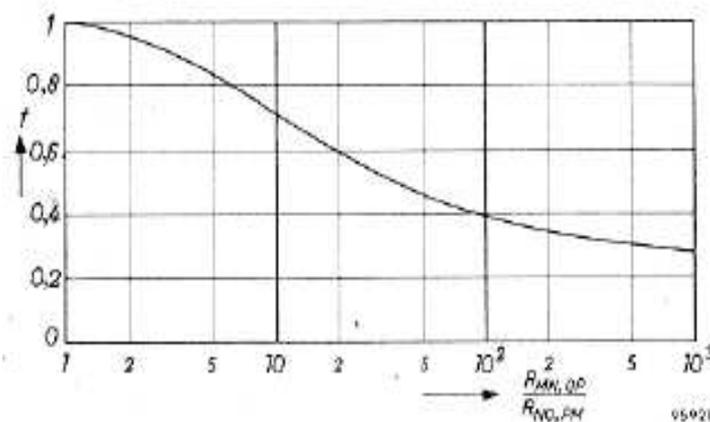


Figura 5.6 - Representação gráfica da relação entre o fator  $f$  e a razão  $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ . Esta relação é regida pela

$$\text{função: } \cosh \left( \frac{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) - 1 \ln 2}{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) + 1 \ln 2} \right) = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f} \quad [27]$$

A solução analítica, simples e útil, para a determinação de  $f$  foi descrito por Wasscher e confirmado em 1979 por Wieder.

Primeiro obtém-se  $\alpha$  da equação:[29]

$$Q = \frac{\ln \left( \frac{1}{2} - \alpha \right)}{\ln \left( \frac{1}{2} + \alpha \right)} \quad (5.11)$$

E então, calcula-se o fator  $f$  da seguinte equação:

$$f = \frac{\ln \left( \frac{1}{4} \right)}{\ln \left( \frac{1}{2} + \alpha \right) + \ln \left( \frac{1}{2} - \alpha \right)} \quad (5.12)$$

Isso é muito útil para calcular a resistividade média incluindo a permutação dos dois contatos restantes, e também com a inversão do sentido da corrente elétrica para todas as quatro permutações. Então  $\rho$  se torna:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{1}{8} \left[ (R_{21,34} - R_{12,34} + R_{32,41} - R_{23,41}) f_A + (R_{43,12} - R_{34,12} + R_{14,23} - R_{41,23}) f_B \right] \quad (5.13)$$

Onde  $f_A$  e  $f_B$  são determinadas por  $Q_A$  e  $Q_B$  respectivamente, aplicando as equações:

$$Q_A = \frac{R_{21,34} - R_{12,34}}{R_{32,41} - R_{23,41}} \quad (5.14)$$

$$Q_B = \frac{R_{43,12} - R_{34,12}}{R_{14,23} - R_{41,23}} \quad (5.15)$$

Isto é feito para compensar pequenos efeitos de contato e de não homogeneidade da amostra.

## CAPÍTULO 6 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.1 - Preparo do copolímero de enxerto PE-G-HEMA-i-PGLD via radiação ionizante

O preparo do copolímero de enxerto LDPE-gG-HEMA-i-PGLD foi realizado pelo prof. Avaro A.A. de Queiroz (Unifei) nos laboratórios do IPEN/USP. Para a realização da reação de copolimerização por enxertia através da irradiação mútua com raios gama ( $^{60}\text{Co}$ , 12 kGy) foram utilizados o polímero polietileno de baixa densidade (LDPE) e monômero metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA).

Após a obtenção do copolímero de enxerto, dendrímeros de poliglicerol foram acoplados covalentemente ao poliHEMA enxertado utilizando-se carbodiimida como agente promotor de reação de esterificação, levando à formação de domínios altamente hidrofílicos e nanoestruturados na matriz hidrofóbica. Foram preparadas membranas com 0%, 2%, 21%, 25%, 32%, 41% e 50% de enxertia. A Figura 6.1 mostra um esquema do método de obtenção das membranas, onde a matriz polimérica de polietileno de baixa densidade sofre uma cisão homolítica, criando um radical livre. Então, junto com o monômero HEMA foi exposto a radiação gama e este último é enxertado. Após este processo de enxertia, dendrímeros de poliglicerol foram automontados sobre a membrana enxertada para a obtenção de domínios hidrofílicos.

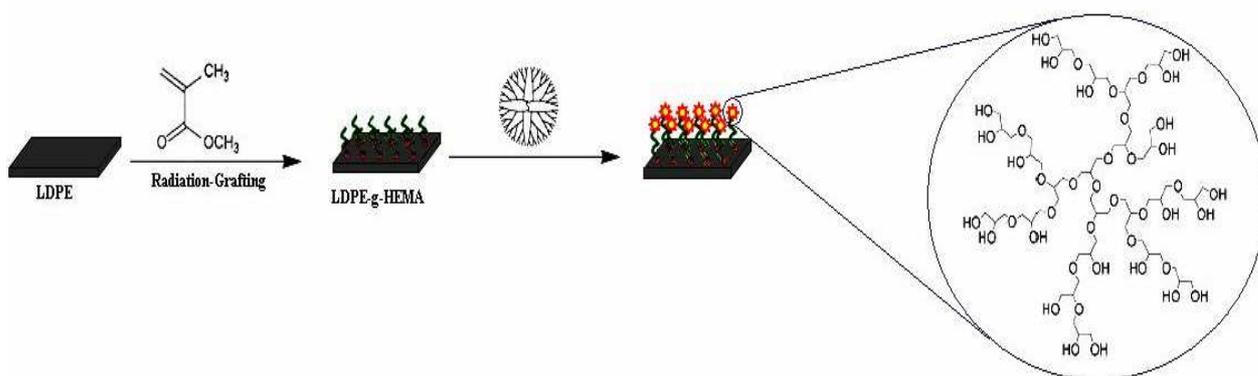


Figura 6.1 – esquema da técnica de copolimerização de enxertia via radiação ionizante



(A)



(B)

Figura 6.2 - (A) Membrana com 0% de domínios hidrofílicos e (B) Membrana com 41% de domínios hidrofílicos

### 6.1.2 – Intumescimento

As medidas do intumescimento do copolímero LDPE-g-HEMA-i-PGLD foram realizadas a pressão atmosférica (1 MPa) nas temperaturas de 4°C, 25°C e 40°C utilizando-se a técnica gravimétrica. Após a imersão em água destilada, as membranas foram pesadas em intervalos de tempo regulares após extração do excesso de água da superfície com auxílio de um papel de filtro. As pesagens foram repetidas até a indicação de um peso constante.

O intumescimento no equilíbrio (I%) foi calculado por:

$$I\% = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100$$

sendo M o peso da membrana intumescido e  $M_0$  seu peso inicial

### 6.2 - Deposição do filme nanoestruturado de Azul da Prússia

A deposição do filme de AzP sobre o copolímero LDPE-g-HEMA-i-PGLD foi efetuado após a imersão dos filmes em solução de ferricianeto de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) na concentração  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  por oito horas até o equilíbrio no intumescimento. Em seguida os filmes foram transferidos para uma solução de cloreto férrico ( $FeCl_3$ )  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  por 12 horas a 25 °C. Após a deposição do AzP a membrana foi seca em dessecador a pressão atmosférica (1 MPa) e temperatura ambiente (25°C) por 24 horas, tempo este onde não se observou variação na massa das membranas obtidas. A Figura 6.3 ilustra o processo de obtenção do nanocompósito neste trabalho.



Figura 6.3 - (A) Membranas após imersão em solução de ferricianeto de potássio e (B) após exposição à solução de cloreto férrico.

## 6.3 - Técnicas de Caracterização

### 6.3.1 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [33]

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A radiação no infravermelho com número de onda inferiores a  $100\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de rotação molecular. Este processo é quantizado e o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas separadas.

A radiação infravermelha com número de onda na faixa aproximada de  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de vibração molecular. Este processo também é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas ao invés de linhas, pois cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo de ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem.

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo elétrico da molécula são observadas no IR convencional.

Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier a radiação, contendo todos os comprimentos de onda de interesse, é separada em dois feixes – um permanece fixo e o outro se move. Variando-se as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma seqüência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo interferômetro. Uma transformada de Fourier converte o interferograma obtido no domínio do tempo em um interferograma no domínio de frequências. A passagem da radiação por uma amostra submete-a a uma larga faixa de energias. A análise dessa faixa de radiação que passa pela amostra dá origem ao espectro completo de infravermelho.

Por usar um interferômetro ao invés de um monocromador a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier possui algumas vantagens como o ganho de tempo e melhor resolução, pois a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra. A desvantagem é que os dados sofrem uma conversão analógico-digital e por isso é necessário a utilização de um computador.

Quando a luz propaga-se de um meio para o outro, sendo o índice de refração do primeiro maior que o segundo, gera-se o fenômeno de reflexão interna.

O desenvolvimento da espectroscopia de reflexão interna com o uso da reflexão total atenuada (ATR) para o estudo de filmes finos foi feito por Harrick. Assim, a luz infravermelha entra no prisma num ângulo de incidência apropriado e é refletido nas superfícies internas do prisma gerando um espectro de profundidade aproximada 1  $\mu\text{m}$ , de alguma espécie absorvedora de infravermelho em contato com a superfície polimérica.

A espectroscopia FTIR/ATR pode ser utilizada na determinação da distribuição de cadeias poliméricas enxertadas em uma dada matriz polimérica.

Os espectros vibracionais dos filmes finos foram realizados no Instituto de Pesquisas Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN-USP), pelo Professor Alvaro.

### **6.3.2 – Medidas de absorção no UV-visível**

A espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) é utilizada para a identificação de materiais, onde a absorção molecular na região do ultravioleta depende da estrutura eletrônica da molécula. A seletividade da absorção no UV-vis é uma vantagem, pois pode-se reconhecer grupos característicos em moléculas de complexidade bastante variável. Um espectro de UV-Vis é um gráfico da absorvância (intensidade de absorção) em função do comprimento de onda da luz.

Os espectros eletrônicos dos filmes finos foram realizados no Instituto de Pesquisas Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN-USP), pelo Professor Alvaro, e foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV/Vis Cary 50 à temperatura ambiente.

### **6.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura**

O estudo da morfologia típica do copolímero de enxerto foi acompanhado por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários realizada no Instituto de Pesquisas Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN-USP). Para esta caracterização foi utilizado o equipamento PHILIPS XL 30, onde, as membranas foram submetidas ao *trimming* a temperatura ambiente e logo após microtomadas criogenicamente (-60°C) em secções ultrafinas (30nm).

### **6.3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão**

O estudo da morfologia típica do copolímero de enxerto foi, também, acompanhado por microscopia eletrônica de transmissão realizada no Instituto de Pesquisas Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN-USP). Para esta caracterização foi utilizado o equipamento CM200 Phillips Holland, 120 kV, onde as secções microtomadas foram expostas ao vapor de tetróxido de Ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) em solução aquosa, 1% por 24 horas.

### **6.3.5 - Medida de resistividade pelo Método de Van der Pauw**

A medida de resistividade das membranas foi realizada no Laboratório de Caracterização Eletro-ótica de Materiais da Universidade Federal de Itajubá utilizando o método de quatro pontas ou método de Van der Pauw.

Para esta medida foi utilizada uma unidade fonte medidora Keithley modelo 237 como fonte de corrente, eletrômetro Keithley modelo 6512, como monitor da corrente elétrica, multímetro Keithley modelo 2001 para as medidas de tensão, CHASSI 7001 com placa Hall 7065 que têm a função de comutar os contatos elétricos e, em especial a placa Hall, de “baixar a impedância do sinal” e permitir a leitura da queda de tensão pelo multímetro Keithley 2001, microcomputador e placa GPIB, software LabVIEW 6.0 para gerenciamento da aquisição de dados e porta amostra com quatro pontas para contato com a amostra.



Figura 6.5 - unidade fonte medidora Keithley modelo 237



Figura 6.6 - eletrômetro Keithley modelo 6512



Figura 6.7 - multímetro Keithley modelo 2001



Figura 6.8 - chassi de controle 7001 com placa Hall 7065

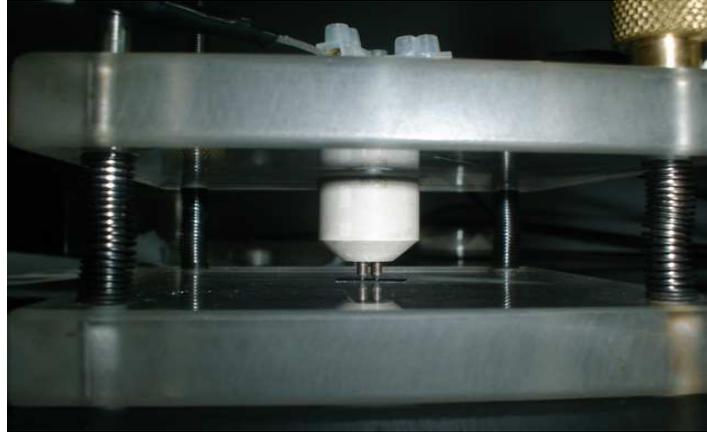


Figura 6.9 - porta amostra com quatro pontas para contato

### 6.3.6 - Medida de resistividade por dois pontos

A medida de resistividade das membranas foi realizada utilizando o método de dois pontos com incidência de luz halógena e foi realizada no Laboratório de Caracterização Eletro-ótica de Materiais da Universidade Federal de Itajubá.

Para a realização dessa medida foram fixados, com cola de prata, dois pequenos fios de cobre, um em cada extremidade da membrana. Após esse procedimento a membrana foi fixada em uma caixa metálica e esta foi ligada a unidade fonte medidora Keithley modelo 237. Para a incidência da luz halógena, fonte GNATUS, foi utilizado um cubo de papel preto como fonte colimadora de 15 cm. As medidas foram realizadas com e sem incidência de luz e com ou sem imersão em água e solução fisiológica. A incidência de luz durou cerca de 30 segundos. A Figura 6.10 mostra o arranjo experimental para a medida de dois pontos.

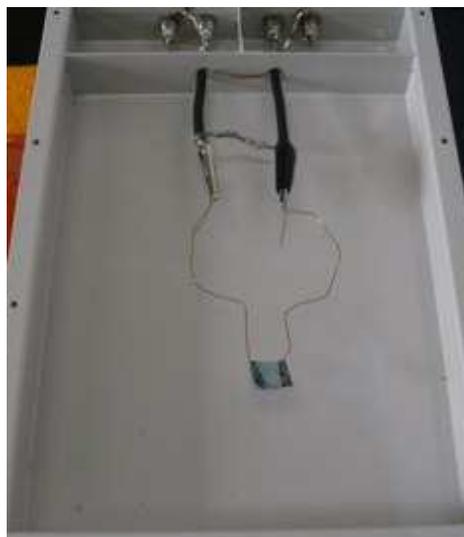


Figura 6.10 – Arranjo experimental para a medida de dois pontos

## Capítulo 7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização morfológica através da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, a determinação da condutividade elétrica  $dc$ , a caracterização espectroscópica e a difusividade dos filmes finos de AzP automontados em substrato polimérico.

### 7.1 – Síntese e caracterização do copolímero de enxerto LDPE-g-HEMA-i-PGLD via radiação ionizante

O processo de copolimerização por enxertia é o método mais comum para a modificação de superfícies hidrofóbicas e obtenção de superfícies hidrofílicas. Neste sentido, a obtenção de um copolímero de enxerto envolve a inserção de uma cadeia hidrofílica na cadeia principal de uma macromolécula originalmente hidrofóbica.

A inserção de uma cadeia hidrofílica, a exemplo do HEMA, em uma matriz hidrofóbica leva à formação, na superfície do polietileno, cadeias de elevado peso molecular, semelhantes a cerdas que se voltam para o meio aquoso. Quando a densidade de enxertia é elevada, as cadeias próximas se repelem, forçando a cadeia macromolecular a se esticar para fora do plano de enxertia (Figura 8.1).

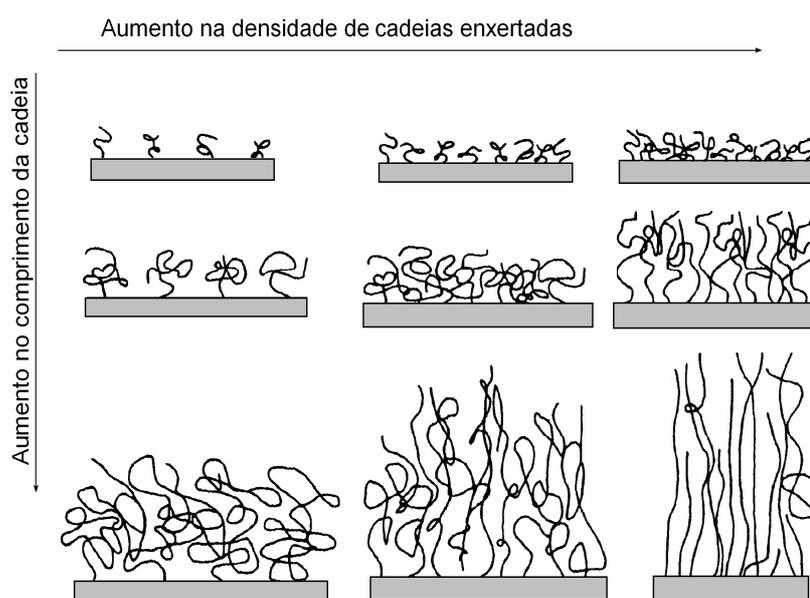


Figura 7.1 - Influência da densidade e comprimento de cadeias enxertadas na estrutura macromolecular do poli(HEMA).

Se o polímero enxertado contém o dendrímero, a estrutura altamente polar do PGLD (Figura 8.2) faz com que a estrutura das cerdas sejam controladas unicamente pela pressão osmótica do meio, produzindo domínios hidrofílicos na superfície do LDPE com força iônica suficientemente elevada para promover a formação de AzP *in situ* em escala nano.

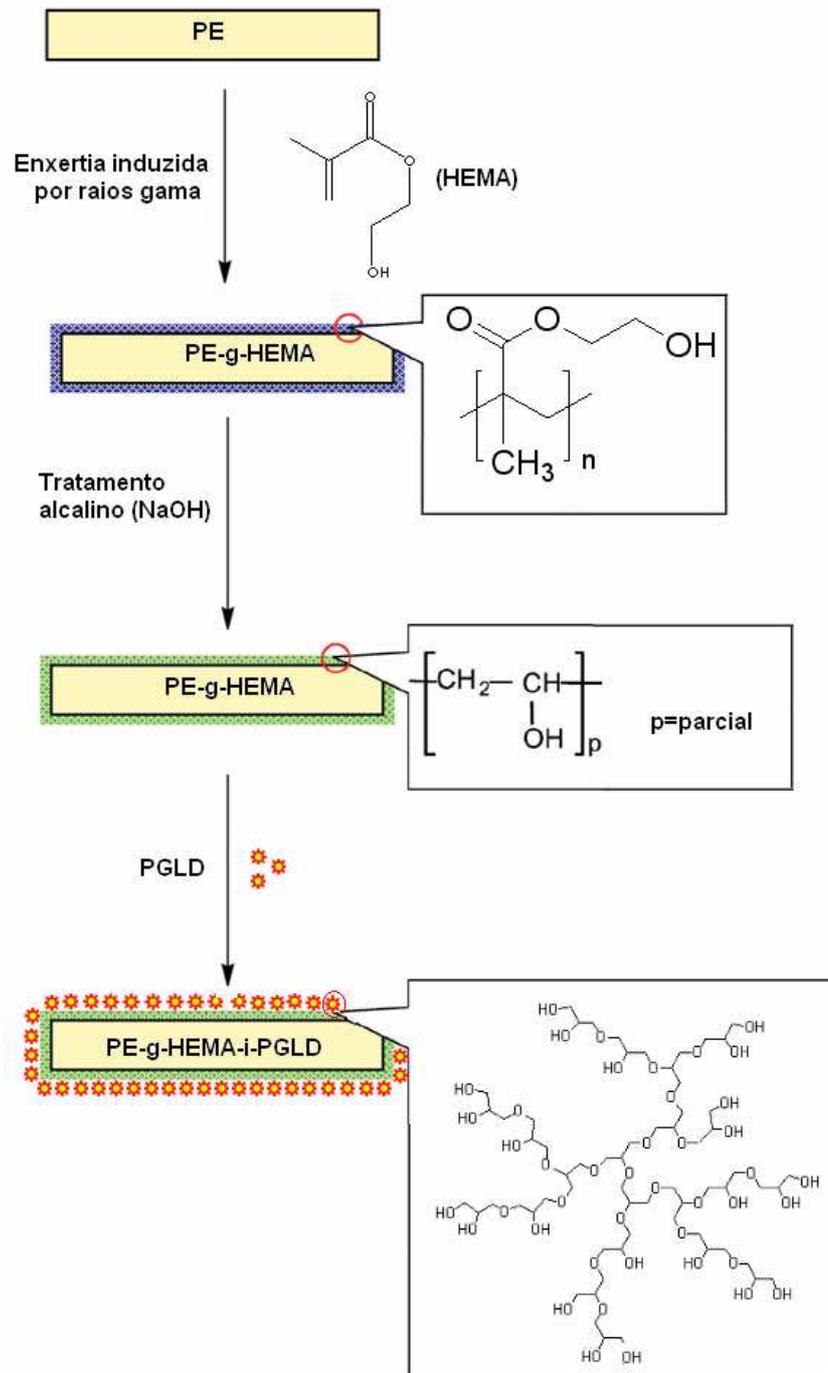


Figura 7.2 - Processo de modificação do polietileno de baixa densidade com a inserção de HEMA, hidrólise e imobilização do dendrímero PGLD.

### 7.1.1 - Análise do mecanismo da difusão de água no PE-g-HEMA-i-PGLD

O estudo do transporte de água através dos copolímeros de enxerto PE-g-HEMA-i-PGLD pode ser tratado quantitativamente utilizando-se a Equação (7.1). [35]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (7.1)$$

sendo  $k$  uma constante cinética que depende da interação entre as cadeias enxertadas e moléculas de água,  $n$  representa o parâmetro de difusão e  $M_t$  e  $M_\infty$  representam o aumento de massa estimada no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente.

Aplicando-se a propriedade dos logaritmos ao produto da Equação (7.2), obtém-se: [35]

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log k + n \log t \quad (7.2)$$

Os valores de  $n \cong 0,5$  indicam que o transporte é do tipo Fickiano, nesse caso, quem controla o mecanismo de difusão é a diferença de concentração. Para  $n=1$  indicam transportes do tipo caso II, onde o mecanismo de difusão é controlado pelo processo de relaxação das cadeias, quando os valores  $n$  encontram-se entre 0,5 e 1, indicam transporte anômalo, onde o mecanismo é controlado pela relaxação das cadeias e pela concentração.

O índice de comportamento, o qual indica o tipo de mecanismo de difusão, é mostrado na Tabela 7.1. Os valores de  $n$  apresentam-se em torno de zero indicando um mecanismo de difusão mais próximo do Fickiano. É interessante notar que os valores de  $n$  apresentam uma tendência de aumentar com o aumento no percentual de enxertia indicando uma tendência para uma mudança no comportamento do mecanismo de transporte. Este comportamento torna-se mais expressivo com o aumento do percentual de enxertia do poli (HEMA) na matriz de PE hidrofóbica.

Tabela 7.1 - Variação dos valores do parâmetro de difusão (n) em função do percentual de enxertia.

Porcentual de Enxertia (%)	Valores de n
2	0,00156
21	0,0486
25	0,01056
32	0,01914
41	0,02695
50	0,02822

Deve-se observar que a análise do expoente de difusão não é completamente suficiente para prever o tipo do mecanismo de difusão. Uma outra condição necessária e importante é a análise do coeficiente de difusão (D).

### 7.1.2 - Determinação do coeficiente de difusão (D) de Fick

A teoria que rege o transporte de água através das cadeias de poli(HEMA) enxertadas na matriz hidrofóbica de PE é baseada na lei de Fick para difusão. De acordo com esta lei, o fluxo difusivo (J) de água é definido como a quantidade de água que passa através de um plano de referência por unidade de tempo e por unidade de área normal à direção do fluxo. Considerando que a hipótese do estado estacionário seja válida, ou seja, independente do tempo, o fluxo difusivo J pode ser determinado pela Equação (7.3):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7.3)$$

sendo J o fluxo difusivo e D é o coeficiente de difusão da água no copolímero PE-g-HEMA-i-PGLD, C é a concentração e x a distância considerada.

O termo  $\partial C/\partial x$  representa a força motriz para que o processo de difusão ocorra espontaneamente e o coeficiente de difusão D representa a dificuldade ou facilidade da água em se difundir para as cadeias de HEMA-i-PGLD, e é uma característica própria da água no meio específico (copolímero de enxerto).

Considerando um fluxo difusivo dependente do tempo, a equação de Fick conhecida como 2ª lei pode ser escrita como:

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7.4)$$

O conhecimento do coeficiente de difusão (D) é de extrema importância no cálculo do fluxo difusivo e no perfil de concentração da água no copolímero de enxerto. Para a determinação dos valores de D, geralmente são utilizados dados experimentais, pois não há nenhuma teoria geral que permite, a priori, sua estimativa com precisão. Neste caso, considerando uma difusão unidimensional de água em uma membrana do copolímero LDPE-g-HEMA-i-PGLD suficientemente fina, tem-se a expressão: [35]

$$\ln \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left( \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D\pi^2 t}{(2h)^2} \quad (7.5)$$

sendo h a espessura da membrana.

O coeficiente de difusão de Fick (D) pode ser calculado através da Equação (7.5) para tempos de difusão suficientemente longos para o sistema atingir o equilíbrio.

A Figura 7.3 mostra a curva correspondente à adsorção de água pelo sistema LDPE-g-HEMA-i-PGLD. A adsorção de água se deve ao fato da existência de grupos altamente hidrofílicos na superfície de PE. A velocidade de absorção de água das amostras aumenta com o incremento no percentual de enxertia. Nota-se que o copolímero de enxerto contendo percentual de enxertia igual a 21% mostrou-se mais sensível em relação ao inchamento quando comparada com a amostra com percentual de enxerto igual a 41%, provavelmente devido à baixa densidade de cadeias enxertadas neste copolímero.

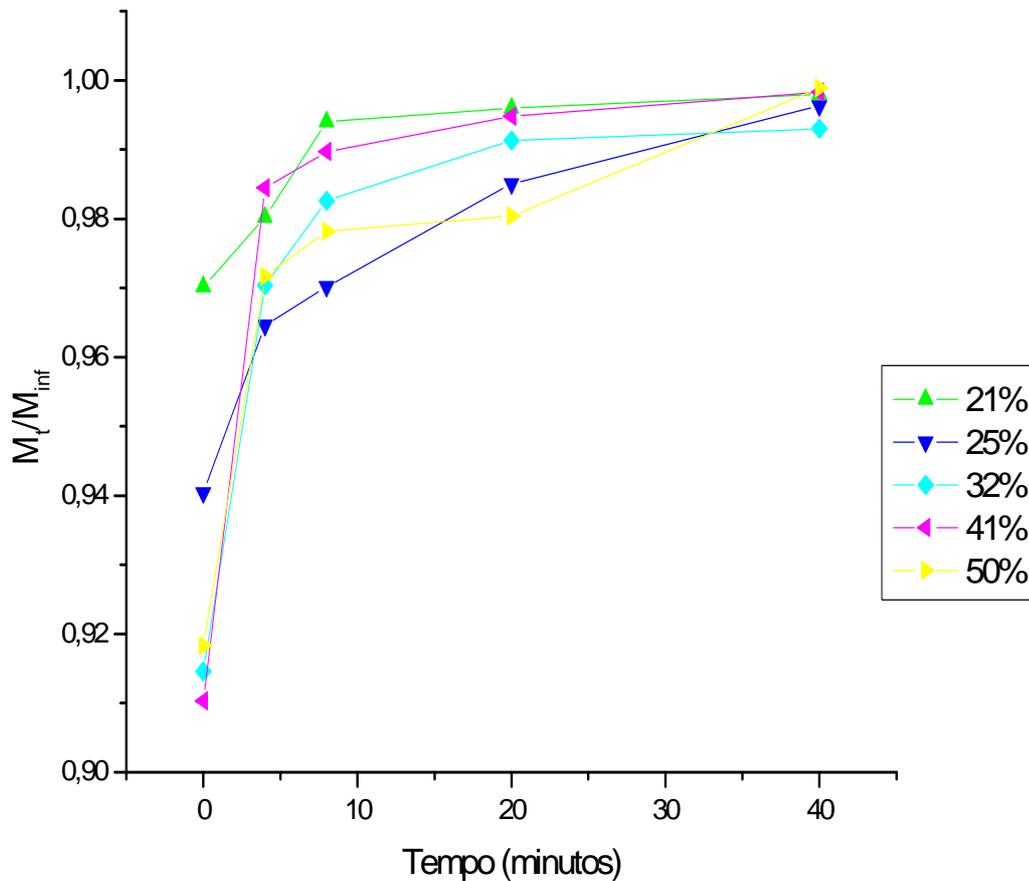


Figura 7.3 – Intumescimento do copolímero PE-G-HEMA-I-PGLD a 25°C em água em função do tempo

A Figura 7.4 ilustra a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura. Observa-se que o coeficiente de difusão aumenta quando a temperatura do ensaio de adsorção de água aumenta para baixos percentuais de enxertia, sugerindo uma maior flexibilidade ou mobilidade das cadeias devido ao aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas na superfície de PE. Entretanto, para elevados percentuais de enxertia, não se observou uma dependência entre o coeficiente de difusão com a temperatura, o que pode ser indicativo de uma diminuição significativa no volume livre entre as cadeias na superfície de PE. A diminuição do volume livre pode ser um indicativo da elevada densidade de cadeias enxertadas na superfície de PE.

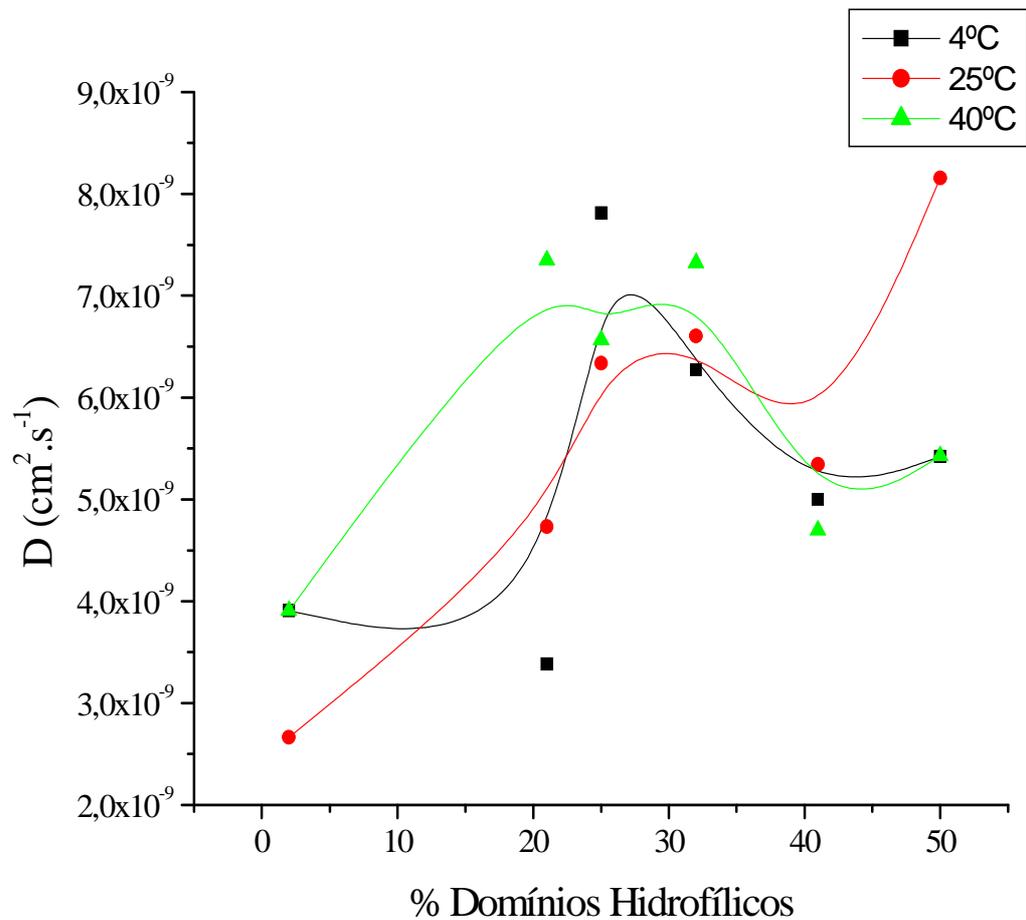


Figura 7.4 - Coeficiente de difusão (D) em função da porcentagem de domínios hidrofílicos.

Com o passar do tempo, mais moléculas se ligam por ligação de hidrogênio ao PE-g-HEMA-i-PGLD, porém a repulsão molecular entre as cadeias a porcentuais de enxertia elevados tornam-se cada vez mais significativo resultando em uma redução da mobilidade da água com conseqüente diminuição de sua difusividade próximo a saturação no processo de adsorção.

Considerando que o processo de adsorção de água pelo sistema PE-g-HEMA-i-PGLD é influenciado pela temperatura, obedecendo à uma equação do tipo de Arrhenius, integrada, o valor da energia de difusão,  $E_d$ , pode ser calculado de acordo com:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \quad (8.6)$$

A Figura 7.5 ilustra a variação de  $E_D$  com o percentual de enxertia. Neste sentido, o valor da energia de difusão ( $E_D$ ) fornece informações adicionais a respeito do mecanismo de transporte. Na Figura 7.5 observa-se que não existe uma dependência clara entre  $E_D$  e o percentual de enxertia indicando um mecanismo de difusão anômalo, provavelmente devido à rigidez das cadeias poliméricas enxertadas e provável elevada densidade de enxertia na superfície de PE.

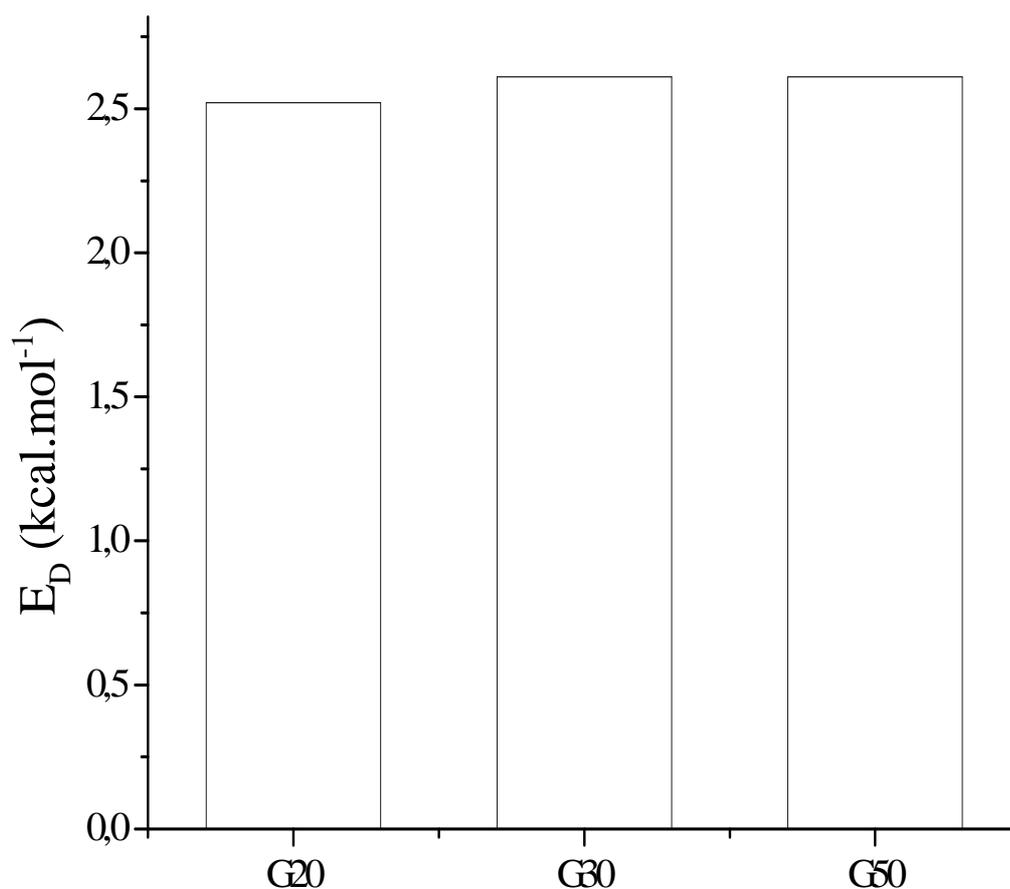


Figura 7.5 - Variação de  $E_D$  com o percentual de enxertia.

## 7.2 – Caracterização microestrutural

### 7.2.1 - Espectroscopia FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) permitiu acompanhar, as alterações químicas causadas na cadeia polimérica do substrato (LDPE) devido a enxertia do polímero poli(HEMA). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 7.6. As bandas de frequência de grupos presentes devido à absorção nas regiões de  $3350\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, aos grupos  $\text{-OH}$  e  $\text{C=O}$  o polímero HEMA e estão de acordo com a literatura. [33]

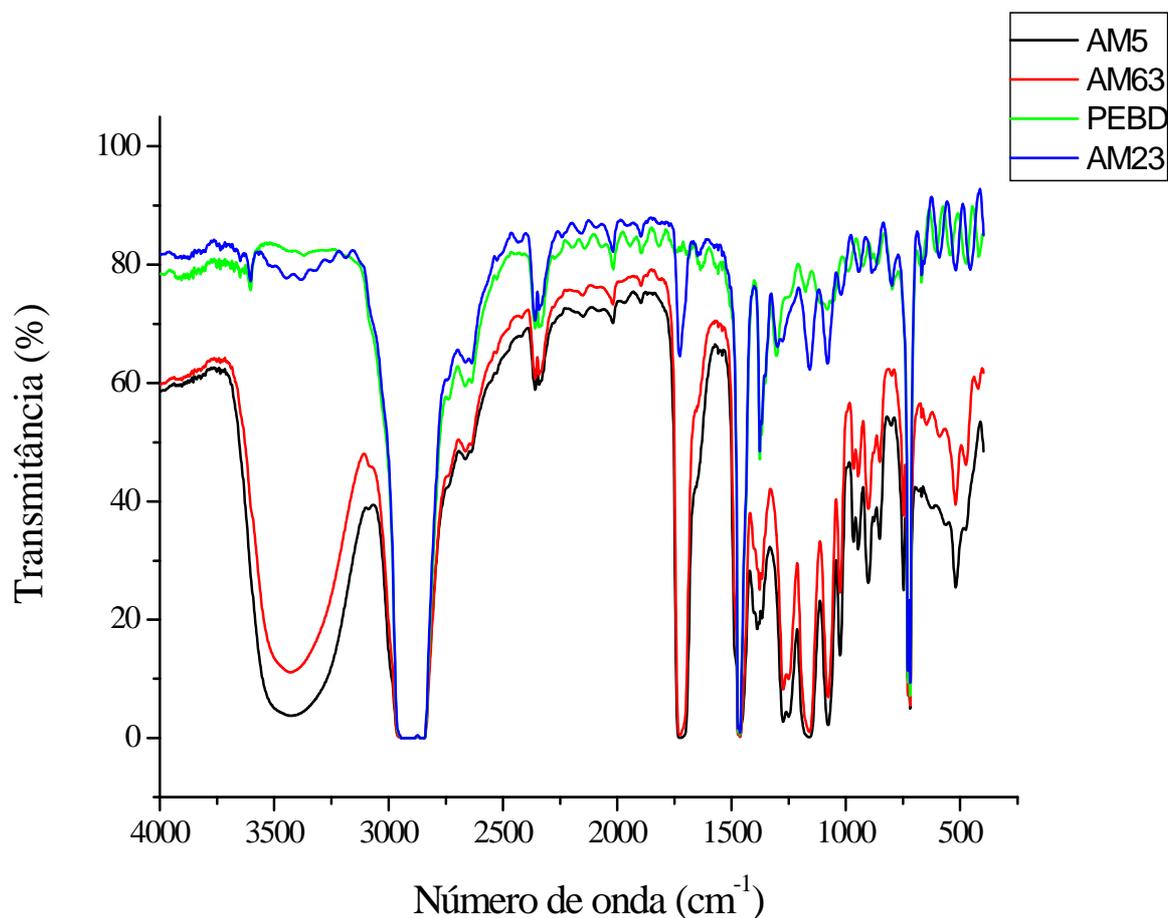


Figura 7.6 – Espectros vibracionais das membranas com 0%, 2%, 25% e 50% de domínios hidrofílicos

### 7.2.2 – Espectroscopia UV-Vis

No espectro eletrônico das membranas orgânicas contendo nanopartículas de AzP depositadas, Figura 7.7, observa-se uma banda de absorção bem definida a 480 nm que corresponde a contribuição dos ligantes ao se coordenarem ao metal, pois estes interferem na diferença entre os níveis de energia eletrônicos do metal, por transições de transferência de carga ligante-metal e por isso tem-se uma mudança na energia equivalente a certas transições eletrônicas.

A outra banda de absorção intensa e bem definida a 680 nm corresponde a transições de intervalência, onde os átomos de ferro(II) apresentam um número maior de elétrons do que os de ferro(III), ligados entre si por meio dos ligantes ciano em ponte, estes átomos de ferro(II) de spin baixo, tendem a transferir um elétron para os átomos de ferro(III) de spin alto, por intermédio destes ligantes em ponte, que conectam os centros metálicos. Trata-se então, de um processo dinâmico. Esta transferência de elétrons entre os átomos de ferro ocorre por meio de diversas transições entre níveis de energia das espécies envolvidas.

A banda de absorção a 680 nm está diretamente relacionada com a intensa cor azul observada neste composto.

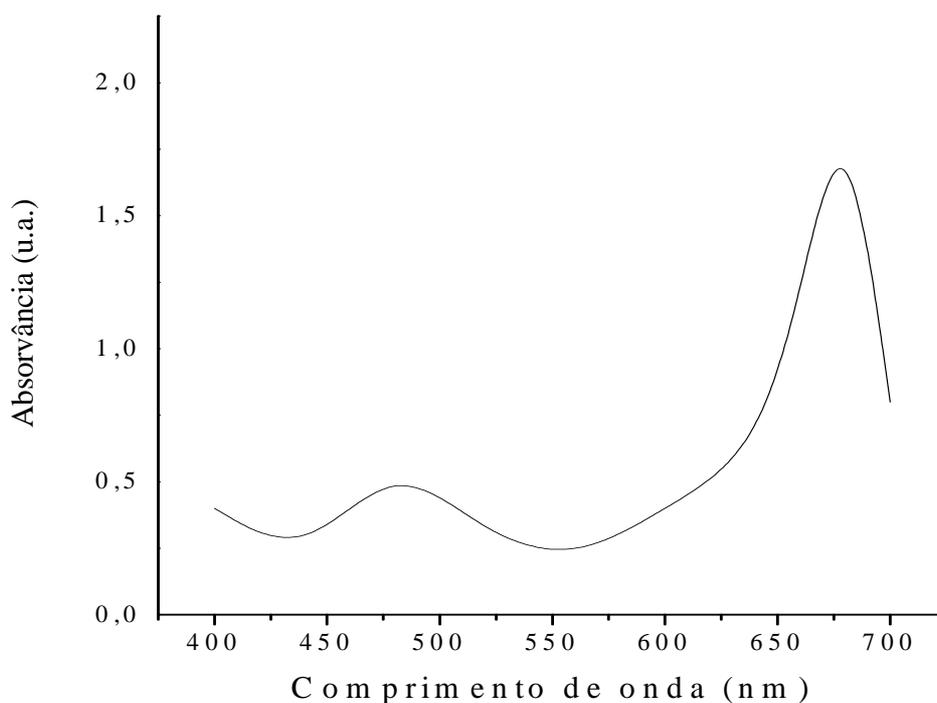


Figura 7.7 - Espectro eletrônico de AzP depositado em matriz orgânica com domínios hidrofílicos nanoestruturados. u.a: unidades arbitrárias. Potencial aplicado: + 0,3 V.

### 7.2.3 - Microscopia eletrônica de varredura e transmissão

A superfície polimérica do Polietileno (PE) após o processo de enxertia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários (MEV); conforme mostra a Figura 7.8.

Observa-se que a rugosidade na superfície da matriz do PE com 41% de domínios hidrofílicos é alterada significativamente após o processo de enxertia do HEMA com a introdução de estruturas globulares na superfície do copolímero conforme Figura 7.9.

Essas estruturas globulares indicam a formação de domínios hidrofílicos nanoestruturados na superfície da membrana conforme o esperado.

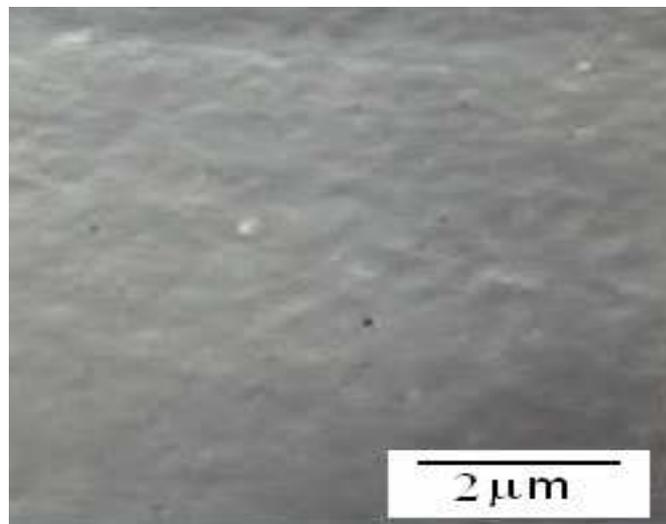


Figura 7.8 - Micrografia obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica da matriz orgânica com 0% de hidrofilicidade.

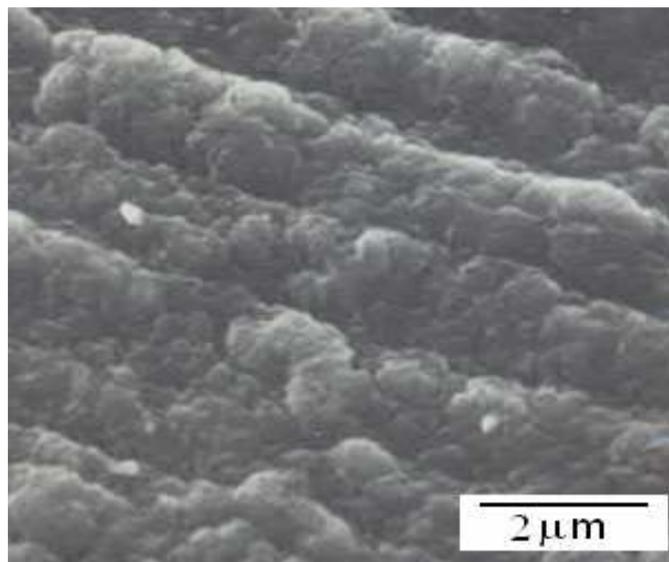


Figura 7.9 - Micrografia obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), típica da matriz orgânica com domínios hidrofílicos nanoestruturados. Porcentual de hidrofilicidade: 41%.

A Figura 7.10 mostra as imagens de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da matriz orgânica contendo 25% de domínios hidrofílicos. Os pontos escuros homogeneamente dispersos na matriz orgânica correspondem aos domínios hidrofílicos contendo complexos de superfície de hexacianoferrato de potássio.

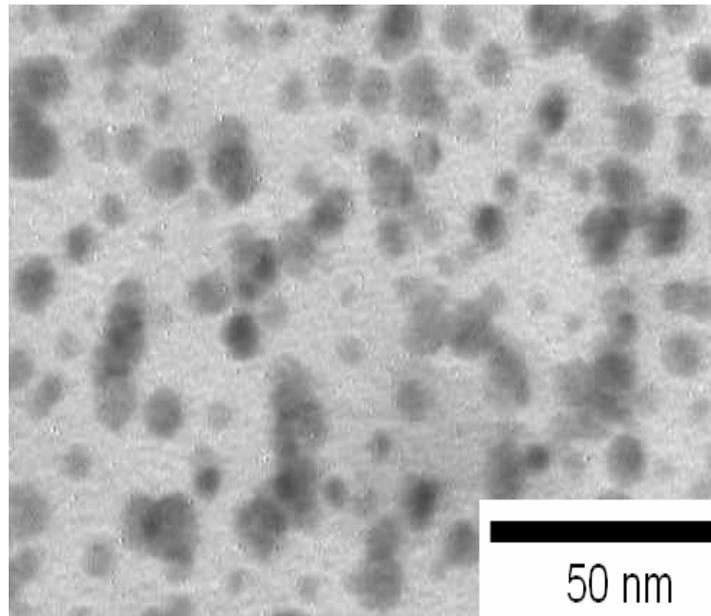


Figura 7.10 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos domínios hidrofílicos na matriz orgânica após coloração com tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ).

### 7.3 – Caracterização da condutividade *dc*

A condutividade dos filmes depositados foi obtida por dois métodos diferentes: o método de quatro pontos ou de Van der Pauw e o método de dois pontos.

Na figura 7.11 é mostrada a dependência da condutividade com o percentual de domínios hidrofílicos presentes no filme, para os dois métodos de medição utilizados. Observa-se que a condutividade aumenta com o aumento da porcentagem de domínios hidrofílicos, pois quanto maior o número de domínios hidrofílicos na membrana, maior a quantidade de cristais de AzP que se depositam sobre ela.

Os dois métodos produziram medidas diferentes, especialmente para as maiores concentrações de domínios hidrofílicos. Várias razões podem justificar tais diferenças, dentre elas citamos:

- nas medidas de quatro pontos utilizaram-se amostras bem maiores que o quadrado definido pelas quatro pontas dos eletrodos, assim estas ficaram longe das bordas da amostra e tal geometria conduz a erros teóricos bem maiores que os avaliados;
- no método de dois pontos utilizou-se cola prata para fixar os eletrodos e definir a superfície do filme de AzP a ser mensurado. Assim obtiveram-se contornos definidos com alguma imprecisão e, além disto, ocorreram dificuldades na fixação dos fios condutores (eletrodos) no filme de prata depositado sobre a amostra.
- inhomogeneidade da amostra. Observa-se que as barras de incertezas são crescentes com a concentração de domínios hidrofílicos, no método de quatro pontos. Isto pode ser atribuído a inhomogeneidade, já que tais medidas foram repetidas dez vezes, em regiões diferentes. O efeito da inhomogeneidade não se apresenta nas medidas de dois pontos, pois estas medições correspondem a áreas mais extensas e o resultado, deve corresponder a um valor médio da condutividade.

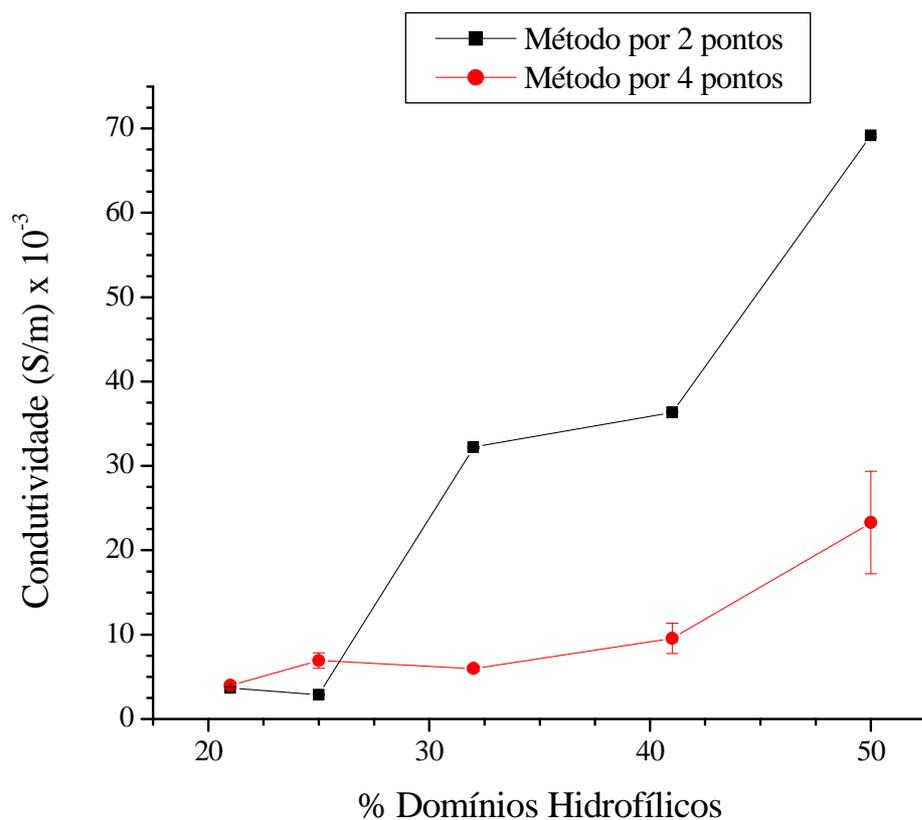


Figura 7.11 – Influência do percentual de domínios hidrofílicos na condutividade dos filmes obtidos no método de dois pontos e quatro pontos.

O gráfico da Figura 7.12 mostra os resultados das condutividades em função da concentração dos domínios hidrofílicos obtidos a partir das medidas da corrente elétrica em função da tensão aplicada, pelo método de dois pontos, realizadas com as membranas imersas em água. Observa-se que o valor da condutividade dos filmes aumenta quatro ordens de grandeza, quando comparada com o valor obtido dessa medida utilizando-se a membrana seca (linha preta da Figura 7.11). Este resultado pode ser compreendido lembrando-se que em água, os domínios hidrofílicos estão menos rígidos e os cristais de AzP apresentam uma maior mobilidade. No gráfico da Figura 7.13 mostrado abaixo se observa que o comportamento da membrana imersa em água é ôhmico, ou seja, a corrente depende linearmente da tensão aplicada. Todas as amostras medidas nestas condições apresentaram este comportamento.

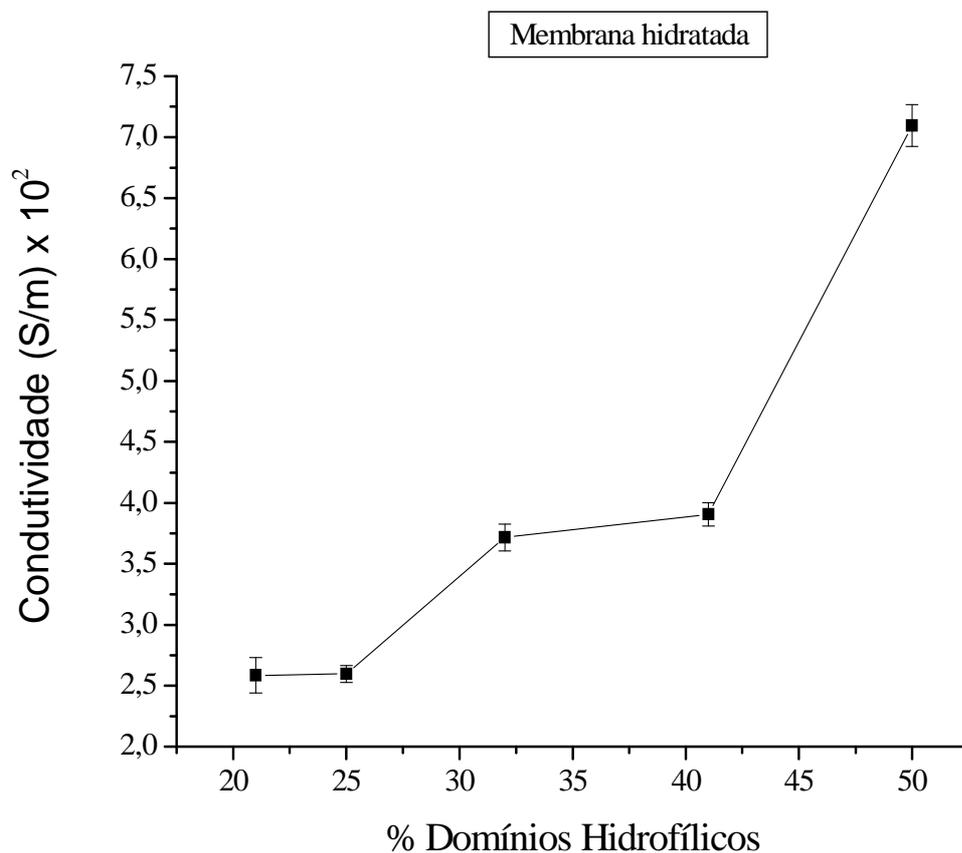


Figura 7.12 – Influência do percentual de domínios hidrofílicos na condutividade dos filmes obtidos no método de dois pontos com a membrana hidratada

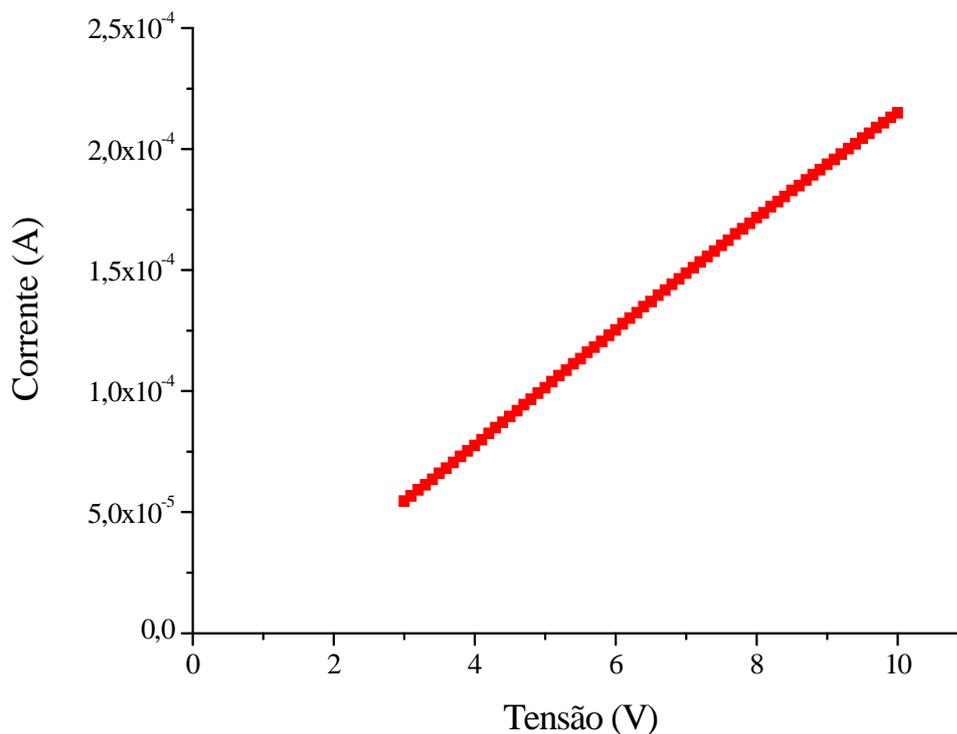


Figura 7.13 – Gráfico da corrente elétrica em função da tensão para a membrana com 41% de domínios hidrofílicos hidratada

Para inferir o tipo de mecanismo de condução que este filme apresenta foi feito um estudo da energia de ativação a partir da Lei de Arrhenius. Para a realização dessa medida colocou-se a membrana imersa em óleo de soja aquecido. Antes de ser colocada no óleo a membrana permaneceu por algumas horas em ambiente úmido. Foram utilizadas quatro temperaturas diferentes para o óleo. A Tabela 7.2 mostra os valores da condutividade obtidos nessa em medida e suas respectivas temperaturas.

Tabela 7.2 – Condutividade e temperatura para a medida da Energia de ativação

Temperatura (°C)	Condutividade (S/m)
303	58,0
316	70,0
328	78,7
346	93,5

A energia de ativação encontrada foi de 1,52 kcal/mol (0,0658eV/molécula). Este é um valor baixo de energia de ativação e corresponde ao mecanismo de condução iônica.

O movimento dos íons cianeto  $(\text{CN})_6^-$  através da rede cristalina é termicamente ativado, pois quanto maior a temperatura, maior vibração da rede cristalina, maior a quantidade de defeitos produzidos no material e, conseqüentemente, mais facilmente os íons  $(\text{CN})_6^-$  passam de uma vacância para outra. Assim a condução iônica depende da mobilidade dos íons e conseqüentemente da temperatura. As altas temperaturas, a condutividade pode chegar a 100S/m, valor que é da mesma magnitude daqueles encontrados para os eletrólitos líquidos. Para que haja a condução, o cristal precisa conter posições atômicas ou sítios desocupados, que são as posições equivalentes dos íons  $(\text{CN})_6^-$  na rede. A barreira de energia para migração de um sítio ocupado para um desocupado deve ser pequena (menor que 1eV).

O comportamento eletrocromico do filme de AzP foi estudado fazendo-se medidas pelo método de dois pontos, com incidência de uma luz halógena na membrana imersa em uma solução fisiológica. Foi possível observar a mudança da coloração azul para a coloração amarela.

Todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes. A membrana com 41% de domínios hidrofílicos, cujo gráfico se observa a dependência da corrente elétrica com a tensão aplicada é mostrado na Figura 7.14, representa este comportamento típico. Nesta figura vêem-se duas curvas, uma sem iluminação e a outra com iluminação. Na curva com iluminação, observam-se três regiões distintas e pode-se supor que os processos envolvidos e seus correspondentes portadores de carga são: *região 1*, elétrons de condução na pseudo banda de condução existente no filme de AzP (sabe-se que tais bandas não correspondem exatamente as bandas de um semiconductor inorgânico cristalino, pois nestas os elétrons são deslocalizados e no AzP as funções de onda eletrônicas estendem-se apenas pelos pequenos cristais de AzP e suas ligações com seus suportes, ou seja os domínios hidrofílicos). *Região 2* elétrons de transferência nas transições de intervalência metal-ligante-metal. Tais portadores também têm mobilidade limitada aos cristais de AzP e vizinhanças. *Região 3* íons de cianeto  $(\text{CN})_6^-$ , que certamente são os terceiros portadores, que devem predominar acima de quatro volts. Estes têm mobilidade menor, pois devem ter massa efetiva maior, por seu número pode permanecer crescente por tensões maiores.

Num semiconductor inorgânico com bandas parabólicas com dois mínimos, um correspondente a uma parábola estreita, com elétrons de pequena massa efetiva e alta mobilidade; o outro mínimo, com energia um pouco acima do primeiro localizado num ponto próximo ao primeiro no espaço dos momenta, mas com parábola mais achatada de modo que

seus portadores de carga tenham massa efetiva maior e mobilidade mais baixa. Assim, ao aplicar uma pequena corrente elétrica na amostra, os elétrons que ocupavam os estados próximos do primeiro mínimo da banda de condução deslocam-se no material com velocidade de deriva proporcional a corrente aplicada. Quando a corrente aumenta e atinge certo valor crítico, os elétrons ganham energia suficiente para passar dos estados de energia do entorno do primeiro mínimo da banda de condução, para o entorno do outro mínimo, onde os portadores terão menor mobilidade. Se a diminuição dessa mobilidade for mais efetiva que o crescimento do número de portadores de carga a medida que cresce a tensão aplicada, a corrente elétrica decrescerá um pouco até voltar a subir, quando o número de portadores atingirem um valor alto bastante. Na figura abaixo se vê que há condutividade diferencial negativa nas regiões 1 e 2, da curva vermelha. Assim as amostras parecem apresentar portadores de carga com três mobilidades diferentes e decrescentes, como descrito acima. Diferentemente dos casos que ocorrem em semicondutores inorgânicos, nos diodos Gunn, por exemplo, onde os portadores são sempre elétrons, com mobilidades decrescentes, propõe-se neste trabalho, que são três portadores de carga distintos cuja presença na condução inicia-se com elétrons de condução na pseudo banda de energia dos cristalitos da AzP e têm sua quantidade saturada; segue-se os elétrons de transferência, que devem competir com os primeiros enquanto a corrente decresce com o aumento da tensão e, quando predominam, a corrente elétrica volta a crescer. Novamente, infere-se que estes portadores também são exauridos e os íons de cianeto começam a predominar (região 3), inicialmente em número pequeno de modo a permitir uma nova diminuição na corrente elétrica, até que passam a ser os portadores mais importantes e a corrente elétrica cresce.

A tabela 7.2 mostra as condutividades do filme obtidas para cada região do gráfico com e sem a incidência de luz.

Tabela 7.2– Condutividades do filme em cada região com e sem a incidência de luz

	Condutividade (S/m) da Região 1	Condutividade (S/m) da Região 2	Condutividade (S/m) da Região 3
Com luz (vermelho)	$13,5 \times 10^3$	$84,2 \times 10^3$	$179 \times 10^3$
Sem luz (preto)	$114 \times 10^3$	$63,2 \times 10^3$	$166 \times 10^3$

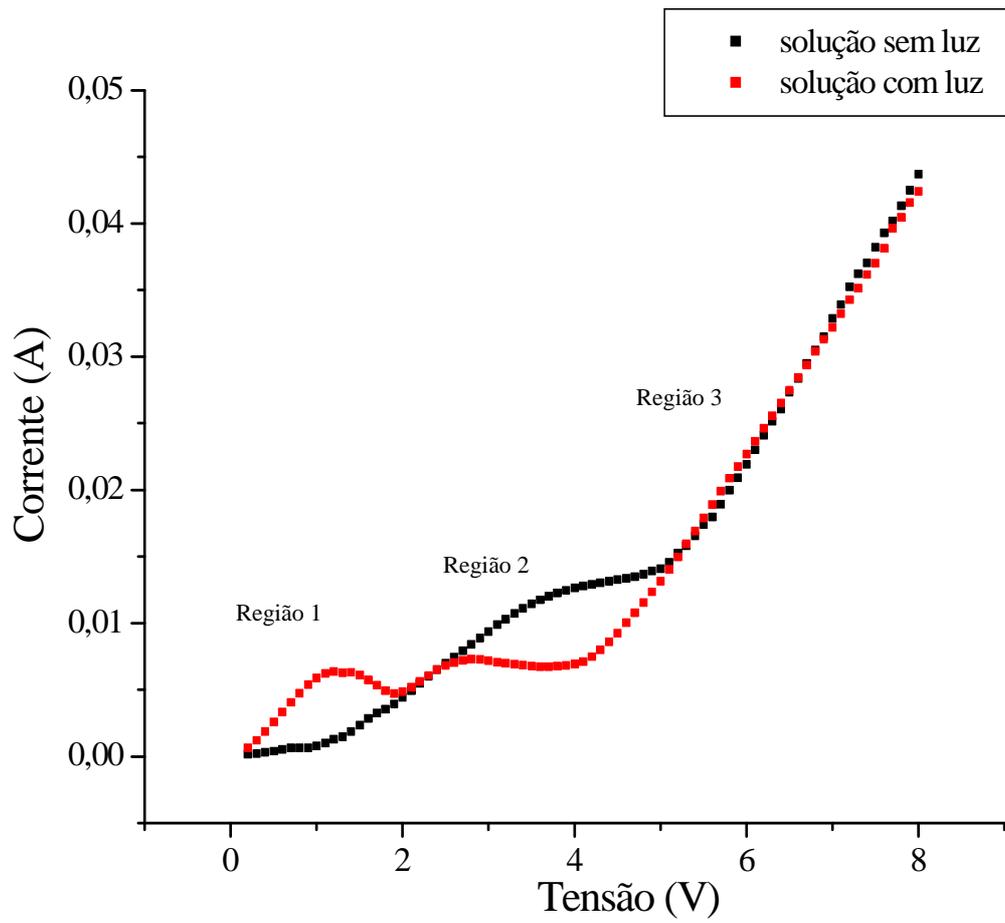


Figura 7.14 – Gráfico IxV com incidência de luz (vermelho) e sem incidência de luz (preto) na membrana com 41% de domínios hidrofílicos

## CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos as seguintes conclusões são apresentadas:

- 1) A espectroscopia vibracional FTIR evidenciou a presença das cadeias de HEMA na superfície de LDPE.
- 2) A caracterização espectroscópica por UV-Vis do nanocompósito evidenciou a presença de duas bandas de absorção bem definidas. Uma a 480 nm, responsável por transições de transferência de carga ligante-metal e outra, intensa, a 680 nm, correspondente as transições de intervalência responsáveis pela coloração azul do filme.
- 3) A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o processo de enxertia do monômero HEMA na matriz polimérica de LDPE induz a formação de uma topologia globular.
- 4) A microscopia eletrônica de transmissão evidenciou que a deposição de AzP ocorre em escala nanométrica.
- 5) A caracterização elétrica do nanocompósito, tanto pelo método de quatro pontos quanto pelo método de dois pontos mostrou que a condutividade  $dc$  é dependente da quantidade de domínios hidrofílicos, ou seja, a condutividade aumenta com o aumento da capacidade do material em absorver água.
- 6) A medida de dois pontos com inserção de luz em solução fisiológica mostrou que existem três tipos diferentes de portadores de carga no nanocompósito. O primeiro tipo de portador são elétrons de condução na pseudo banda de condução do AzP. O segundo tipo de portador são elétrons de transferência nas transições de intervalência metal-ligante-metal; responsáveis pela mudança de coloração da membrana, indicando a propriedade de eletrocromismo. O terceiro tipo de portador parecem ser íons cianeto, responsáveis pelo mecanismo de condução iônica predominante no nanocompósito.

Trabalhos futuros poderão ser realizados com o objetivo de estudar a viabilidade da utilização deste material em biossensores amperométricos para aplicações na medicina clínica e dispositivos eletrocromáticos.

Para a utilização em biossensores é necessário o estudo da imobilização da enzima neste filme e o estudo do parâmetro do tempo de resposta. Sugere-se, também, a deposição de análogos do AzP. Neste caso pode trazer resultados interessantes a substituição do átomo de

ferro por níquel, cobre ou cobalto na estrutura do semicondutor. Neste caso, a caracterização elétrica dos materiais obtidos indicará a composição mais adequada para suas aplicações tecnológicas.

Considerando a aplicação do nanocompósito obtido neste trabalho em dispositivos eletrocromicos tornam-se necessário o estudo dos parâmetros de memória óptica, tempo de resposta, eficiência eletrocromica, contraste óptico e durabilidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REGINALDO C. ROCHA, HENRIQUE E. TOMA. “Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista”. **Química Nova**, v. 25, p. 624-638, 2002.
- [2] D. ZHANG, K. WANG, D. SUN, X. XIA, H. CHEN. “Potentiodynamic deposition of Prussian Blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation”. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, p. 561-566, 2003.
- [3] H.J. BUSER, D. SCHWARZENBACH, W. PETTER, A. LUDI. “The Crystal Structure of Prussian Blue”. **Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 2704-2710, nº 11, 1977.
- [4] C.A. LUNDGREN, R.W. MURRAY. “Observations on the Composition of Prussian Blue Films and Their Electrochemistry”. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 933-939, 1988.
- [5] NEFF, V.D.; ITAYA, K.; UCHIDA, I. “Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues”. **Acc. Chem. Res.**, v. 19, p. 162-168, 1986.
- [6] WOJDEL, C. JACEK, BROMLEY, T. STEFAN. “Efficient calculation of the structural and electronic properties of mixed valence materials: application to Prussian Blue analogues”. **Chemical Physics Letters**, p. 154-159, 2004.
- [7] M.B. ROBIN. “The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue”. **Inorganic Chemistry**, v. 1, p. 337-342, nº 2, 1962.
- [8] F. RICCI, G. PALLESCHI. “Sensor and Biosensor preparation, optimization and applications of Prussian Blue modified electrodes”. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 389-407, 2005.
- [9] G. ROGEZ at all. “A Prussian blue nanomolecule: crystal structure and low-temperature magnetism”. **Inorganic Chemistry**, v. 40, p. 3836-3837, 2001.
- [10] NORMA R. DE TACCONI, KRISHNAN RAJESHWAR. “Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications”. **Chemistry Materials**, v. 15, p. 3046-3062, 2003.
- [11] ITAYA, K.; UCHIDA, I. “Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues”. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p. 389-392, 1986.
- [12] KAINILA P. RAJAN, VERNON D. NEFF. “Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 2. Kinetics of the reduction of ruthenium purple and Prussian blue”. **J. Phys. Chem.**, v. 86, p. 4361-4368, 1982.
- [13] D. ELLIS, M. ECKHOFF, V. D. NEFF. “Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue”. **J. Phys. Chem.**, v. 85, p. 1225-1231, 1981.
- [14] C.A. LUNDGREN, R.W. MURRAY. “Observations on the Composition of

Prussian Blue Films and Their Electrochemistry.” **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 933-939, 1988.

[15] SEONG BAE MOON, YOUNG INN KIM, “Electrochemistry and direct conductivity determination of thin films of prussian blue”. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 16, p. 511-515, 1995.

[16] K. ITAYA, T. ATAKA, S. TOSHIMA. “Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p. 4767-4772, 1982.

[17] Y. TOYODA, N. KATOH, K. KUWABARA. “Dependence of redox characteristics in Prussian Blue modified electrode on pH of electrolytic solution”. **Materials Science and Engineering B**, v. 108, p. 271-277, 2004.

[18] N. IMANISHI, T. MORIKAWA, J. KONDO, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO, N. KINUGASA, T. YAMAGISHI. “Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery”. **Journal of Power Sources**, v. 79, p. 215-219, 1999.

[19] V.R. GONÇALES, M. VIDOTTI, P.A. FIORITO, S.I.C. TORRESI. “Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Azul da Prússia e sua Aplicação na detecção de Peróxido de Hidrogênio”. **XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, p. 1079-1081, 2005.

[20] MANO, E. B. “Polímeros Como Materiais de Engenharia”. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

[21] SOMALI CHATERJI, IL KEUN KWON, KINAM PARK. “Smart polymeric gels: redefining the limits of biomedical devices”. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 1083-1122, 2007.

[22] A. BHATTACHARYA, B.N. MISRA. “Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications”. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 767-814, 2004.

[23] STANNET, V. “Grafting”. **Radiat. Phys. Chem.**, v.8, p.215-222, 1981

[24] GARNETT J. L. “Grafting”. **Radiat. Phys. Chem.**, v.14, p.79-99, 1979

[25] STANNET, V.T. “Co-polymerization and grafting. Radiation grafting – a state of the art”. **J. Rad. Appl. Instrument**, v. 35, p. 82-87, 1990.

[26] EMERSON M. GIROTTO, IVAIR A. SANTOS. “Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetua-las corretamente”. **Química Nova**, v. 25, p. 639-647, 2002.

[27] L.J. van der PAUW. “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape”. **Philips Technical Review**, v. 20, p. 220-224, 1958/59.

[28] L.J. van der PAUW. “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape”. **Philips Technical Review**, v. 13, p. 1-8, 1958.

[29] LOOK, C.D. “Electrical characterization of GaAs materials and devices”. Wright State University, USA. John Wiley and Sons, 1989

[30] OLIVEIRA, S. C., TORRESI, R. M., TORRESI, S. I. C. “Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenho simples”. **Química Nova**, v.23, p. 79-87, 2000.

[31] SOMANI, P.R., RADHAKRISHNAN, S. “Electrochromic materials and devices: present and future”. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 117-133, 2002.

[32] MORTIMER, R. J. “Electrochromic materials”. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 147-156, 1997.

[33] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, Rio de Janeiro, 2007. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro, UFRJ.

[34] DE QUEIROZ, A.A.A. “Obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante e estudo de suas propriedades hemocompatíveis”. SP, Tese de doutoramento apresentada no IPEN/USP, 1993.

[35] SIGNORETTI, V. T. “Utilização de polímeros hidrofílicos em processos biotecnológicos”. MG, Dissertação de mestrado apresentada na UNIFEI, 2003.