



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

VADILSON MALAQUIAS DOS SANTOS

**ESTUDO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILA
MODIFICADOS PELA ADIÇÃO DE CLOROFILAS,
CITOCROMO C, Fe (II) E Fe (III)**

**Vitória
2009**

VADILSON MALAQUIAS DOS SANTOS

**ESTUDO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILA MODIFICADOS
PELA ADIÇÃO DE CLOROFILAS, CITOCROMO-C, Fe(II) E Fe(III)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química** na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho

Vitória
2009

Catálogo na Fonte elaborada pela
Biblioteca da Universidade Federal do Espírito Santo
Bibliotecário: xxxxxx – CRB-0ª/0000

Santos, Vadilson Malaquias dos, 1967- Sa59e
Filmes de Poliacrilonitrila modificados pela adição de Clorofilas, Citocromo-C ,
Fe(II) e Fe(III)
UFES / Vadilson Malaquias dos Santos. -- Vitória, ES : [s.n.], 2009.

Orientador: Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo,
Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Polímeros. 2. Poliacrilonitrila. 3. Clorofilas.
4. Citocromos. 5. Filmes poliméricos. I. Santos, Vadilson
Malaquias dos. II. Universidade Federal do Espírito Santos.
Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

VADILSON MALAQUIAS DOS SANTOS

**ESTUDO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILA MODIFICADOS
PELA ADIÇÃO DE CLOROFILAS, CITOCROMO-C, Fe(II) E Fe(III)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química** na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 25 de Março de 2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Geovane Lopes de Sena
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Vitória
2009

Dedico esta dissertação a todo aquele que deseja obter, difundir e a criar conhecimento e tecnologia, para seu crescimento pessoal e dos que estão a sua volta.

Ao meu pai, Wilson, que é um homem de vibra. A minha mãe, Bela, que é uma grande mulher. Aos meus irmãos e familiares pelo apoio.

A Noemia, pelo amor, dedicação e compreensão...

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho, pela oportunidade de mais uma vez trabalharmos em conjunto e por sua confiança no meu trabalho, e também, pelas idéias dadas durante todo o processo de desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço ao Prof. Dr. Geovane Lopes de Sena, do Departamento de Química da UFES, e ao Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro por aceitarem participar na comissão avaliadora desta dissertação de mestrado.

Agradeço ao Prof. Dr. Evaristo Nunes Filho, pelas análises de espectroscopia Mössbauer realizadas no LEMAG, Prof. Dr. Alfredo Cunha, e os alunos de doutorado Carlos Gilmar, Miguel, Departamento de Física, UFES.

Agradeço ao Wanderson Romão e o Prof. Dr. Italo Mazali Odone do IQ-Unicamp, Vinicius Celante, Renzo Correa, Yonis Fornazier, e outros que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço a secretaria do PPGQUI, e aqueles que direta ou indiretamente, contribuíram e ajudaram-me com suas dicas e seu trabalho durante o processo de pesquisa que fundamentou esta dissertação.

"Dreams come true; without that possibility, nature would not incite us to have them"¹.

John Updike (1932-2009).

¹ *"Os sonhos tornam-se realidade. Sem essa possibilidade, a natureza não nos incentivaria a tê-los."* (tradução livre).
Krieger, R. A. *Civilization's Quotations: Life's Ideal*. New York: Algora Publishing, 2003, p. 155.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a síntese, caracterização e algumas propriedades dos filmes de Poliacrilonitrila (PAN), quando adsorvidas cargas orgânicas de metaloporfirinas naturais, no caso específico moléculas orgânicas de propriedades químicas muito conhecidas, as clorofilas (Chl) e o citocromo c (Cyt-c) e também cargas inorgânicas: sais de Fe (II), Fe (III) e K^+ . Nos experimentos para obtenção dos dados, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR); Ultravioleta-Vísivel (UV-VIS); de fluorescência (EF); Mössbauer (EM); e também difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (TG e DSC), análise elementar, viscosimetria, voltametria, e medidas de resistividade. A síntese da PAN realizada em quatro repetições apresentou um rendimento acima de 77%. A massa molar da PAN foi obtida através de viscosimetria e o grau de cristalinidade foi obtido através de DRX, sendo estes dados comparáveis ao da literatura. No processo de adsorção de citocromo c, clorofilas, e sais de Fe(II), Fe(III) e K^+ foram obtidos produtos com características próprias que foram analisadas através de FTIR, TG, DSC, UV-VIS e EF, o que demonstrou alterações significativas nas propriedades físicas e químicas destes materiais. Além das análises convencionais foram efetuadas análises de Mössbauer e medidas de condutividade dos materiais. As isotermas e a cinética de adsorção foram realizadas para os sais de Fe(III) e citocromo c mostrando resultados da adsorção destes substâncias na PAN.

ABSTRACT

In this work was studied the synthesis, characterization and some properties of the films of polyacrylonitrile (PAN), when adsorbed organic charge of metalporphyrins natural, organic molecules in the specific case of well known chemical properties, the chlorophyll (Chl) and cytochrome c (Cyt-c) and inorganic charges: salts of Fe (II), Fe (III) and K^+ . In experiments to obtain data, were used the techniques of infrared spectroscopy (FTIR) in the ultraviolet-visible (UV-VIS), fluorescence (EF), Mössbauer (MS), X-ray diffraction (XRD), microscopy scanning electron (SEM), thermal analysis (TG and DSC), elemental analysis, viscometer, cyclic voltammetry, and measures of resistivity. The synthesis of PAN in four replicates showed a yield above 77%. The molecular weight of PAN was obtained through the viscometer and the degree of crystallinity was obtained by XRD, are comparable to the literature. In the adsorption of cytochrome c, chlorophyll, and salts of Fe (II), Fe (III) and K^+ were products with characteristics that were analyzed by FTIR, TG, DSC, UV-VIS and EF, which has significant changes in physical and chemical properties of these materials. Besides the analysis of conventional Mössbauer analysis were carried out and measures the conductivity of materials. The adsorption isotherms and kinetics were performed for the salts of Fe (III) and cytochrome c show results of the adsorption of these substances in the PAN.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	Área
A₂	Segundo Coeficiente de Virial
AFM	Microscopia de força atômica
AM	Filmes automontados
AN	Acrilonitrila
ATP	Trifosfato de adenosina
ATRP	Polimerização radicalar por transferência atômica
c	Concentração
Chl	Clorofila
CRP	<i>Controlled Radical Polimerization</i> (polimerização radicalar Controlada)
Cyt-c	Citocromo c
DFIS	Departamento de Física da UFES
dp	Diâmetro de partículas
DMF	N,N dimetil formamida
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DTA	<i>Differentials Thermal Analysis</i> (Análise Térmica diferencial)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
EF	Espectroscopia de Fluorescência
Em	Emissão de fluorescência
EM	Espectroscopia Mössbauer
Em	Potencial médio
E_{pa}	Potencial do pico anódico
E_{pc}	Potencial do pico catódico
Ex	Excitação
FTIR	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
if	Corrente eletrônica no feixe do MEV
IR	<i>Infrared</i> (Infravermelho)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Constante de proporcionalidade
l	Comprimento de correlação do líquido
L	Distância ou espessura
LabPetro	Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo
LB	Filme de Langmuir-Blodgett
LEMAG	Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria - UFES
m	Massa
M_w	Massa molecular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEPAN	<i>Medium electropolymerized acrylonitrile</i>
MHKS	<i>Equação de Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada</i>
MPs	Materiais Poliméricos
n	Número de elétrons
N	Grau de Polimerização
\bar{N}_n	Média do grau de polimerização
OM	<i>Organic Materials</i> (Materiais orgânicos)
P	Pressão
PAN	Poliacrilonitrila
PANi	Polianilina
PAN-TT	Poliacrilonitrila com tratamento térmico
PAN-TTA	Poliacrilonitrila com tratamento térmico e alcalino

PAN-TTAA	Poliacrilonitrila após tratamento térmico alcalino/ácido
PE	Polietileno
Ph	Peróxido de Benzoíla
PICs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PUC	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
R	Constante dos gases ideais ($1,98 \times 10^{-3} \text{ cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
RAFT	Reversível Adição-Fragmentação por Transferência de cadeia
SM	<i>Smart materials</i> (Materiais inteligentes)
t	Tempo
t_M	Tempo médio
T	Temperatura
T₀	Transmitância
T_g	<i>Glass transition temperature</i> (Temperatura de transição vítrea)
T_m	<i>Melting transition temperature</i> (Temperatura de fusão)
TG	Termogravimetria
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultravioleta
UV-VIS	<i>Ultra Violet-visible</i> (Espectroscopia Ultravioleta-Vísivel)
X	Grau de cristalização
α2	Ângulo de convergência do feixe de elétrons do MEV
δG	Derivada da energia livre de Gibbs total do sistema
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação da entalpia
ΔH_c	Calor de Cristalização
ΔS	Variação de entropia
ε	Absortividade molar
χ	Parâmetro De Flory-Huggins
η	Viscosidade Intrínseca (número de viscosidade limite)
Γ	Função gama
2D	Figura em duas dimensões
3D	Figura em Três dimensões

LISTA DE UNIDADES

Å	Angstrom
ATM	Atmosferas
cm	Centímetro (10^{-2} m)
cm²	Centímetro quadrado
°C	Grau Celsius
eV	Elétron volt
g	Gramma
h	Hora
Hz	Hertz
in	Polegadas (0,0254 m)
K	Kelvin
keV	Quilo elétron volt
kHz	Quilohertz
KPa	Quilo Pascal
kV	Quilovolt
m	Metro
m²	Metro quadrado
mbar	Milibar
meV	Milieletronvolt
mL	Mililitro
mm	Milímetro (10^{-3} m)
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
N.m⁻²	Newton por metro quadrado
Pa	Pascal
ppm	Partes por milhão
psi	<i>Pounds per square (Libra-força por polegada)</i>
s	Segundo
μL	Microlitro (10^{-6} L)
μm	Micrômetro (10^{-6} m)
μs	Microsegundo
μN	Micro-Newton
Ω	Ohm
Ωm	Ohm por metro
Ω⁻¹.m⁻¹	O mesmo que (S) Siemens por metro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação de cadeias poliméricas. (A) – Cadeia linear; (B) – Cadeia com ramificações (star polymer); (C) – Cadeia com ramificações; (D) – Cadeia com ligações cruzadas (cross-linked chains).....	25
Figura 1.2	Modelos agregados cristalinos poliméricos: (A) Micela franjada; (B) Lamela de cadeia dobrada com reentrada adjacente; (C) Lamela de cadeia dobrada com reentrada não-adjacente.....	26
Figura 1.3	Modelos de cristalização de cadeias poliméricas. Modelo de cadeias poliméricas. (A) Homopolímero com cadeia de comprimento uniforme. Observe que todas as cadeias tem o mesmo comprimento e no estado cristalino, as pontas de cadeia se justapõem; (B) Representação esquemática de cristalização não-molecular onde as terminações de cadeia encontram-se desordenadas.....	27
Figura 1.4	Representação espacial de seis meros de PAN.....	29
Figura 1.5	Representação da Molécula de Acrilonitrila. (A) Representação espacial da molécula de acrilonitrila em 3D (space-filling model); (B) Representação espacial da molécula de acrilonitrila em 3D (Ball-and-stick model); (C) Fórmula estrutural da acrilonitrila em 2D. A cor azul representa os átomos de nitrogênio, a branca os átomos de hidrogênio e a cinza os átomos de carbono.....	30
Figura 1.6	Possíveis rotas de síntese da poliacrilonitrila. (i) Método comum usado na indústria [Shereve]; (ii) síntese em lama utilizado persulfato de potássio.....	31
Figura 1.7	Estrutura da molécula de peróxido de benzoíla.....	31
Figura 1.8	Mecanismo de Polimerização na Reação de síntese da PAN.....	32
Figura 1.9	Mecanismo de degradação termal da PAN e das reações envolvidas na estabilização das fibras deste polímero.....	33
Figura 1.10	Clorofila a. (A) Formula estrutural da molécula de Chl-a (B) Representação espacial da molécula de Chl-a em 3D.....	35
Figura 1.11	(A) diferença de absorção na região do visível entre a Chl-a (linha cheia, azul) e Chl-d (linha pontilhada vermelha); (B) Representação da molécula de Clorofila d.....	36
Figura 1.12	Molécula de Chl b.....	37
Figura 1.13	Moléculas de citocromo (A) Grupo heme a; (B) Molécula de citocromo-a vista lateralmente; (C) Molécula Citocromo-b visualizada lateralmente; (D) molécula de Citocromo-b visualizada de cima.	38
Figura 1.14	Representação 3D do Grupo Heme da Molécula Cyt-c.	39
Figura 1.15	Espectros de absorção na UV-VIS para o Cyt-c; (A) espectro de absorção da forma oxidada e reduzida do Cyt-c. (B) Diferença entre espectros de absorção na região do UV para o Citocromo c em solução alcalina versus solução neutra.....	41
Figura 1.16	Cuba de Langmuir com a deposição de uma molécula dissolvida em um solvente incompatível com água. O substrato representado movimenta-se para cima e para baixo para que ocorra a deposição da molécula (representada em vermelho com a calda hidrofóbica para cima) sobre ele.....	42
Figura 1.17	Formação do filme LB sobre um substrato. (A) Formação da multicamada do filme devido à imersão e suspensão do substrato na cuba de Langmuir; (B) Representação de um filme multicamada produzido pela técnica LB.	43
Figura 1.18	Representação de um dispositivo emissor de luz produzido pela formação de um filme polimérico modificado pela técnica AM proposto por Onoda e Yoshino.....	44
Figura 1.19	Comparação da condutividade dos polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol.....	45
Figura 2.1	Esquema simplificado da espectrometria Mössbauer.....	51
Figura 2.2	Interações Hiperfinas na espectroscopia Mössbauer e seus respectivos espectros. (A) Núcleo livre; (B) Deslocamento isomérico; (C) Desdobramento quadrupolar; (D) Campo magnético hiperfino	51
Figura 2.3	Efeito da interação elétrica quadripolar e interação magnética na espectroscopia Mössbauer. (A) Quadrupole splitting for a 3/2 to 1/2 transition. The magnitude of	

	quadrupole splitting, Delta, is shown; (B) Magnetic splitting of the nuclear energy levels.....	52
Figura 2.4	Desdobramento do nível de energia causado pelo efeito Zeeman. A absorção do fóton é processada em uma destas linhas de excitação.....	53
Figura 2.5	Modelos de células eletroquímicas da Gamry Instruments.	56
Figura 2.6	Voltamograma cíclico com parâmetros típicos: Epa é o potencial de pico anódico; Epc é o potencial de pico catódico; ipc é a corrente do pico catódico e ipa é a corrente do pico anódico.	57
Figura 3.1	Esquema da síntese de PAN pelo método de emulsão. A Síntese química da PAN produz agregados poliméricos que são apresentados na fotografia em preto e branco do esquema.	61
Figura 3.2	Esquema da extração da clorofila, segundo a literatura.....	63
Figura 3.3	Conjunto usado para obtenção dos filmes de PAN: (A) – Placa de vidro; (B) – Placa de Petri; (C) – Conjunto levado à estufa devidamente coberto com papel alumínio	65
Figura 3.4	Esquema do preparo dos filmes de PAN por evaporação dos solventes.....	65
Figura 3.5	Solução padrão de citocromo C utilizada.....	67
Figura 3.6	Câmara de metalização Shimadzu IC-50 Ion Coater.....	69
Figura 3.7	Cilindro de acrílico utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Detalhe da armação do cilindro com a amostra, pistões e cabos ligados; (B) Detalhe do isolamento do cilindro com placas de teflon®	70
Figura 3.8	Material utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Multímetro e fonte DC modelo 33401 A da Agilent; (B) Multímetro ligado ao cilindro dentro da prensa.	71
Figura 3.9	Material utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Vista lateral da prensa modelo C da Carvel Laboratory Press; (B) Vista frontal da prensa e cilindro com amostra.	72
Figura 4.1	Difratogramas da poliacrilonitrila – (A) DRX PAN literatura [40] (B) DRX PAN-1 pura mostrando curva original (Azul Navy), a linha-base utilizada para o cálculo da área do halo amorfo (vermelho) para a determinação do grau de cristalinidade do polímero.....	77
Figura 4.2	Difratogramas da PAN – (A) DRX PAN-1; (B) DRX PAN-2; (C) DRX PAN-3.....	77
Figura 4.3	Comparação entre os Difratogramas da PAN pura com Fe (III) (A) DRX PAN com 3% de FeCl ₃ ; (B) DRX da PAN com 10 % de FeCl ₃ (B) DRX da PAN.....	78
Figura 4.4	Vários materiais obtidos durante esta dissertação. (A) PAN-TT com adsorção de cty-c; (B) PAN-TT com adsorção de potássio; (C) PAN com adsorção de cty-c; (D) PAN pura pulverizada; (E) PAN-TT; (F) pastilha de PAN com filme de ouro na superfície; (G) e (H) bulk de PAN em DMF (PANcol); (I) Filme de PAN-Cyt-c; (J) Filme de PAN-FeIII.....	79
Figura 4.5	Preparação de Filmes da PAN (A) Deposição de soluções de Cyt-c e Fe(III) em filme de PAN; (B) Comparação entre as deposições de soluções de Chl, Cyt-c e Fe(III); (C) Aspecto das deposições após 20min; (D) Aspecto da solução de Chl (mancha verde marcada) após 30 min.	80
Figura 4.6	Filmes de PAN. (A) Solução de PAN/DMF com 5mL de FeCl ₃ antes de ir a estufa; (B) PANsol-FeIII; (C) PAN-2-FeIII na placa de petri, após sair da estufa; (D) Aspecto do Filme PAN-2-FeIII após ser retirado da placa de petri.....	81
Figura 4.7	PAN dissolvida em DMF: (A) – Colóide formado pelo excesso de PAN em DMF (PANcol); (B) – Mistura de Chl em PANsol (PANsol-Chl); (C) Mistura de Chl em PANcol (PANcol-Chl)...	81
Figura 4.8	Figura 4.8 Espectros de FTIR da PAN – (A) PAN-2; (B) FTIR da MEPAN preparada por Reicha et al [18]; (C) FTIR da PAN-2-TT. (D) Comparação do efeito térmico e tratamento alcalino (TTA) sobre os FTIR da PAN-2.....	82
Figura 4.9	Espectros de Absorção FTIR para PAN sintetizada e da literatura. (A) Comparação dos espectros de FTIR para PAN-2 e PAN-3; (B) FTIR da PAN retirada da literatura.	85
Figura 4.10	Espectros de Absorção FTIR para a PAN-3. (A) Espectro de FTIR da PAN-3-TTAA; (B) Comparação entre a PAN-3 (AZUL), PAN-3-TT (LARANJA) e PAN-3-TTA (VERDE).....	86
Figura 4.11	Espectros de Absorção FTIR (A) Espectro de FTIR comparando as bandas de absorção para o Cyt-c e o filme PAN-3-Cytc; (B) Espectro de FTIR do Cyt-c; (C) FTIR da PAN-3; (D) FTIR do filme PAN-3-TTA-Cytc.	88
Figura 4.12	Curvas de TG-DTG da poliacrilonitrila – (A) PAN-1; (B) PAN-2	90
Figura 4.13	DSC da poliacrilonitrila – (A) Curva DSC PAN-1; (B) Curva DSC PAN-2; (C) Curva DSC da	

	PAN-3; (D) Comparação entre as Curva DSC da PAN-1 e PAN-2.....	91
Figura 4.14	Curvas de DSC para a poliacrilonitrila extraída da literatura.....	92
Figura 4.15	Curvas termogravimétricas de alguns dos materiais obtidos nesta dissertação (A) comparação das curvas de TG para amostras de PAN-1 e PAN-2; (B) Comparação das curvas de TG dos filmes PAN-2-cytc, PAN-2-FeII, PAN-2 e PAN-2Chl.	93
Figura 4.16	Curvas de DSC, TG e DTG para filme de poliacrilonitrila dopado com Fe (II) (A) DSC do Filme PAN-3-FeII; (B) TG e DTG da PAN-3-FeII.	94
Figura 4.17	Curvas de TG (A) e DSC (B) para a Molécula de Citocromo C.....	95
Figura 4.18	Curvas DSC e TG, DTG dos filmes de PAN-cytc (A) DSC do Filme de PAN-2-cytc, 0,085% de cytc (B); Filme de PAN-2-cytc, 0,015% de Cyt-c; (C) TG, DTG do filme PAN-2-cytc com 0,085% de Cyt-c; (D) comparação entre o filme PAN-2-cytc e a PAN-2	96
Figura 4.19	DSC de filmes de PAN-3 obtidos por remoção do solvente por prensagem e evaporação lenta (A) DSC do filme PAN-3-Chl; (B) Comparação entre os DSC da PAN-3 (Azul) e PAN-3-Chl.	97
Figura 4.20	Microscopias da poliacrilonitrila - PAN-2.....	99
Figura 4.21	Microscopia do polímero (A) Estrutura em formato aglomerado de partículas da PAN-2, 5 μm (B) PAN-2-TT após início do tratamento térmico a 90 $^{\circ}\text{C}$, 2 μm (C) PAN-2-TT, 1 μm (D) Detalhe de estrutura da PAN-2-TT, 1 μm	100
Figura 4.22	Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila (A) Efeito da pressão na morfologia da PAN-2, 10 μm ; (B) Detalhe do filme de PAN-2 com 2 μm (C) Detalhe da estrutura alterada com a pressão de 250 psi sobre a PAN-2, com 1 μm	101
Figura 4.23	Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila (A) Filme de PAN-1 com adsorção de Cyt-c em solução aquosa na presença de KCN, 100 μm ; (B) Filme de PAN-1 com KCN adsorvido, 100 μm (C) Filme de PAN-1 com Cyt-c adsorvido - 20 μm (D) Detalhe, Filme de PAN-1 com Cyt-c adsorvido - 10 μm (E) Cristais de Cyt-c - 100 μm (F) Detalhe de cristais de Cyt-c puro - 5 μm	103
Figura 4.24	Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila preparados pela remoção do solvente (DMF) por um não solvente (água). (A) Detalhe da estrutura porosa com 137 nm, imagem com 500 nm para filme produzido com 30% de PAN em DMF; (B) Detalhe da estrutura com 1 μm ; (C) Detalhe da estrutura do filme com 20 μm produzida com 60% de PAN em DMF; (D) defeitos do filme, detalhe com 2 μm m.	105
Figura 4.25	Espectro de absorção na região do UV-VIS da PANsol.	106
Figura 4.26	Espectro de absorção na região do UV-VIS. (A) UV-VIS de solução de Cyt-c em DMF, pH 6,2; (B) UV-VIS de solução de Cyt-c em água, pH 7,0.	107
Figura 4.27	Espectro de absorção na região do UV-VIS. (A) UV-VIS da Chl extraída com DMF. (B) UV-VIS da solução formada por PAN em DMF com adsorção de Chl extraída com DMF da folha de <i>Mangifera indica</i> L.; Anacardiaceae (PANsol-3-Chl).	108
Figura 4.28	Espectro de fluorescência da PAN. (A) Espectro de excitação da PANsol; (B) Espectro de emissão de fluorescência da PANsol.	109
Figura 4.29	Espectros de fluorescência 3D da Chl extraída de folhas de <i>Mangifera indicam</i> L.; <i>Anacardiaceae</i> com DMF.	110
Figura 4.30	Espectros emissão de fluorescência. (A) Emissão da Chl excitada em 300 nm; (B) Emissão da Chl-deg; (C) Emissão da PANsol-1-Chldeg; (D) Comparação entre as intensidades de fluorescência das Chls.	111
Figura 4.31	Espectros de fluorescência da Chl em DMF: (A) Comparação entre os espectros de fluorescência (emissão) da Chl (verde) e da Chl-deg (Laranja); (B) Espectros de fluorescência 3D da Chl-deg.	111
Figura 4.32	Espectros de fluorescência da adsorção de Chl em PANsol: (A) Adsorção de 0,0 a 100 μL de solução de Chl em PANcol; (B) Espectro de florescência 3D relativo a emissão da adsorção de 10, 50 e 100 μL de Chl em PANcol.	112
Figura 4.33	Espectros 3D de fluorescência da adsorção de Chl em PANsol. Comparação do efeito da adsorção de 10, 20, 30, 50, 70, 100 μL de Chl em PANsol com os espectros de fluorescência da Chl e da Chl após degradação.	113
Figura 4.34	Comparação entre os espectros de emissão de fluorescência da Chl e do filme PAN-2-Chl....	114
Figura 4.35	Espectros de fluorescência do Cyt-c em DMF. (A) excitação; (B) emissão.....	114
Figura 4.36	Espectros de fluorescência do Cyt-c em água. (A) excitação; (B) emissão.....	115
Figura 4.37	Comparação entre as intensidades dos Espectros de fluorescência 3D da PANsol, DMF puro, Cyt-c em DMF, pH 6,0 e PAN-cy-c.....	116

Figura 4.38	Espectros de Fluorescência da PANsol-1-Cytc.....	116
Figura 4.39	Espectro Mössbauer dos filmes poliácilonitrila com a adsorção de íons de Fe(II) e Fe(III).] (A) PAN-2-FeII; (B) PAN dopada com 10% de Fe(III)	117
Figura 4.40	Proposta para um provável geometria de dopagem da PAN por Fe(III). (A) PAN sem tratamento térmico dopada com FeCl ₃ ; (B) PAN após tratamento térmico dopada com FeCl ₃	118
Figura 4.41	Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-1-FeII. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão.....	120
Figura 4.42	Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-2-TT-FeIII. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão.....	121
Figura 4.43	Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-2-TT-cytc. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão.....	122
Figura 4.44	Voltametria cíclica dos sistemas Fe(II) e Fe(III) em PANsol (NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ , v = 20 V.s ⁻¹). (A) Voltamograma de solução de Fe(III) com adição de 5 mL de PANsol; (B) Comparação do comportamento do voltamograma de solução de Fe(III) com o aumento de concentração de PANsol; (C) Comparação do voltamograma da PANsol com o aumento da concentração de Fe(II); (D) Voltamogramas de solução de Fe(II) versus o aumento da concentração de PANsol.	123
Figura 4.45	Curvas de concentração do adsorvato em função do tempo. (A) Variação da concentração do Fe(III) adsorvidos pela PAN em função do Tempo (B) Linearização da curva cinética, pseudo 2 ^a ordem para o Fe(III) em PAN. (C) Variação da concentração do Cyt-c adsorvidos pela PAN em função do Tempo (B) Linearização da curva cinética, pseudo 2 ^a ordem para o Cyt-c em PAN.	125
Figura 4.46	Linha de base Concentração versus a absorbância utilizada na construção das isotermas para o Cyt-c e Fe(III)	127
Figura 4.47	Isotermas de Adsorção de Freundlich para o Cyt-c e Fe(III) adsorvidos em PAN....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Algumas propriedades da Poliacrilonitrila.....	34
Tabela 1.2	Formula Molecular, tipo de ligações e substituintes no anel das Clorofilas.....	37
Tabela 1.3	Potenciais de redução de algumas espécies de Cyt, do O ₂ e do H ₂	40
Tabela 1.4	Isotermas de adsorção.....	48
Tabela 2.1	Equações e definições relativas à medida da viscosidade.....	55
Tabela 3.1	Dados das soluções de PAN para medidas da viscosidade.....	62
Tabela 4.1	Rendimentos das sínteses da PAN.....	76
Tabela 4.2	Grau de cristalinidade da poliacrilonitrila sintetizada.....	78
Tabela 4.3	Bandas de absorção no FTIR para a PAN-2.....	83
Tabela 4.4	Bandas de absorção do FTIR da PAN-2-TT.....	84
Tabela 4.5	Bandas de absorção do FTIR da poliacrilonitrila.....	85
Tabela 4.6	Dados dos TG-DTG para as amostras de poliacrilonitrila sintetizadas neste trabalho.....	90
Tabela 4.7	Valores relativos ao comportamento térmico dos filmes de PAN.....	98
Tabela 4.8	EDS da PAN-1.....	102
Tabela 4.9	EDS da Amostra de PAN-1-TT.....	102
Tabela 4.10	Análise elemental CHNSO- PAN-1.....	102
Tabela 4.11	EDS da Amostra de filme de PAN-1- K ⁺	104
Tabela 4.12	Condutividade dos materiais sintetizados nesta pesquisa.....	119
Tabela 4.13	Valores experimentais dos picos e correntes catódicos e anódicos para os sistemas PANsol dopado com Fe(II) e Fe(III)	124
Tabela 4.14	Equações lineares para os três modelos cinéticos e coeficientes de correlação testados para o Cyt-c e o Fe(III) adsorvidos na PAN.....	126

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	20
1 Introdução.....	20
1.1 Objetivos.....	21
1.2 Divisão da dissertação	21
1.3 Polímeros Naturais e Sintéticos.....	22
1.4 Síntese de Polímeros.....	22
1.5 Propriedades Químicas e Físicas dos Materiais Poliméricos.....	23
1.5.1 Estrutura dos Materiais Poliméricos.....	24
1.5.2 Fusão, Cristalização e Solubilização de Materiais Poliméricos.....	25
1.5.2.1 Fusão e Cristalização de Polímeros.....	25
1.5.2.2 Solubilização de Polímeros.....	27
1.6 A Poliacrilonitrila.....	29
1.7 As Clorofilas.....	35
1.8 Os Citocromos.....	38
1.9 Métodos de Produção de Filmes Poliméricos	42
1.10 Condutividade, Resistividade e Dopagem em Polímeros.....	44
1.11 Processos de Adsorção.....	47
Capítulo 2.....	49
2 Introdução Teórica das Técnicas de Caracterização de Materiais Poliméricos Utilizadas Nesta Dissertação	49
2.1 Espectroscopia Mössbauer.....	49
2.2 Difração de Raio X.....	53
2.3 Viscosimetria.....	55
2.4 Medidas Eletroanalíticas.....	56
2.3.1 Voltametria Cíclica.....	56
2.3.2 Medidas de Condutividade Elétrica Sob Compressão.....	58
Capítulo 3.....	60
3 Material e Métodos.....	60
3.1 Síntese da Poliacrilonitrila.....	60
3.2 Medidas de Viscosidade e Determinação da Massa Molar.....	61
3.3 Tratamento Térmico, alcalino e ácido da Poliacrilonitrila.....	62
3.4 Extração da Clorofila.....	63
3.5 Preparo da Solução padrão de Citocromo c.....	64
3.6 Preparo dos Filmes de Poliacrilonitrila.....	64
3.7 Adsorção de Clorofila a Poliacrilonitrila.....	66
3.8 Adsorção de Citocromo C a Poliacrilonitrila.....	66
3.9 Dopagem da Poliacrilonitrila com sais Fe (II) e Fe (III).....	67
3.10 Caracterização dos Materiais por FTIR.....	68
3.11 Caracterização por Espectroscopia Mössbauer.....	68

3.12 Caracterização dos Materiais por Análise Térmica.....	69
3.13 Microscopia.....	69
3.14 Medidas de Resistividade Elétrica dos Materiais Sintetizados.....	70
3.15 Caracterização dos Materiais por Análise Elementar.....	73
3.16 Voltametrias Cíclicas.....	73
3.17 Determinação das Isotermas de Adsorção.....	74
Capítulo 4.....	75
4 Resultados e Discussão.....	75
4.1 Rendimento e Cálculo da Massa Molecular da PAN	75
4.2 Caracterização por DRX.....	76
4.4 Espectroscopias FTIR para os Materiais Sintetizados	82
4.5 Análise Térmica dos Materiais	89
4.5.1 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN	89
4.5.2 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN com Fe(II) e Fe(III)	93
4.5.3 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN com Cyt-c e Chl	94
4.6 Morfologia dos Filmes	98
4.7 Espectros UV - visível e de Fluorescência	106
4.7.1 Espectros UV-VIS	106
4.7.2 Espectros de Fluorescência	109
4.8 Espectros Mössbauer dos filmes de PAN dopados com Fe	117
4.9 Condutividade e Resistividade dos Filmes.....	119
4.10 Resultado das Voltametrias	122
4.11 Cinética e Isotermas de Adsorção	124
4.11.1 Cinética de Adsorção	125
Capítulo 5.....	128
5. Conclusão.....	128
Referências Bibliográficas.....	131

Capítulo 1

1. Introdução

A produção de filmes poliméricos é muito importante para a indústria e para pesquisas na área de materiais. Muitas estratégias interessantes têm sido empregadas para a síntese e modificação de filmes poliméricos. Neste trabalho, foram utilizados métodos da literatura para preparação e estudo das propriedades de filmes de poliacrilonitrila (PAN) utilizando-se moléculas orgânicas, no caso específico o Citocromo c (Cyt-c) e as Clorofilas (Chl), e também, alguns sais inorgânicos contendo Fe (II), Fe (III) e K^+ .

A imobilização de proteínas e outras moléculas sobre um material desempenham um importante fator na produção de biosensores, catálise enzimática, bioeletrônica aplicada, engenharia de tecidos, processos de bioseparação, entre outras áreas. Os processos de fixação de proteínas sobre a superfície, ou a adsorção nos materiais são bem estudados, sendo a contribuição de ligações de *Van der Waals*, ligações iônicas, interações doador-receptor e processos de solvatação fatores determinantes para a adsorção sobre as superfícies poliméricas [1]. O estudo da adsorção de moléculas de Cyt-c e de Chl na PAN podem contribuir no desenvolvimento de novas tecnologias, pois a pesquisa e busca por novos materiais tem grande importância tecnológica [2,3,4], que atualmente são denominados de "materiais inteligentes", em substituição aos materiais comuns [5,6,7,8,9].

A escolha da PAN dentre os polímeros existentes deve-se a fácil obtenção, caracterização e o baixo custo de preparação de filmes prensados ou por remoção de solventes, o que facilita seu uso em pesquisa.

1.1 Objetivos

O objetivo desta dissertação é a síntese, caracterização, preparação dos filmes da Poliacrilonitrila e análise de suas propriedades, quando adicionados cargas de metaloporfirinas, no caso específico moléculas orgânicas de propriedades químicas conhecidas, as clorofilas (Chl) e o citocromo c (Cyt-c), e também cargas de sais de Fe (II), Fe (III) e K⁺.

1.2 Divisão da dissertação

Esta dissertação foi escrita em cinco Capítulos. No Capítulo 1 é realizada uma introdução sobre polímeros de modo geral, divididos em sessões com tópicos sobre constituição e morfologia dos materiais poliméricos, moléculas estudadas (Citocromo c e Clorofila), métodos de preparação de filmes e métodos de adsorção. No Capítulo 2 é feita uma descrição de algumas técnicas experimentais utilizadas para caracterização dos materiais poliméricos tais como análise térmica (TG e DSC), espectroscopia Mössbauer, viscosimetria e condutividade sob pressão.

Os materiais e métodos utilizados nesta dissertação estão dispostos no Capítulo 3 divididos por seções para facilitar o entendimento. Há, neste capítulo, a descrição dos procedimentos experimentais utilizados para obtenção das amostras e para as caracterizações realizadas. Já os resultados e a discussão estão dispostos no Capítulo 4. Finalizando, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e referências bibliográficas.

1.3 Polímeros Naturais e Sintéticos

A etimologia da palavra "polímero" – segundo Marko *et al.* vem do grego "*polumeres*", onde "*poly*" significa "muitas", enquanto "*merous*" significa "partes" [10] – já daria uma pista sobre a complexidade destas moléculas. De fato os materiais poliméricos englobam uma série de propriedades físicas e químicas totalmente dependentes de suas longas cadeias. Seja na literatura ou em cursos básicos na graduação, a definição de polímeros é sempre similar: conjunto de grandes moléculas constituídas por repetidas unidades químicas (*meros*) unidas por ligação covalente.

Os polímeros podem ser naturais, também chamados de biopolímeros, ou sintéticos. Biopolímeros são aqueles presentes na natureza, como por exemplo, os polissacarídeos (celulose, amido e glicogênio); borracha proveniente do coágulo do látex extraído da seringueira e as proteínas. Polímeros sintéticos são aqueles obtidos, normalmente, a partir de reações químicas provenientes da refinação ou *cracking* do petróleo, por exemplo, o *Butadieno* pode originar o polietileno ou o Náilon-8. A variedade de polímeros sintéticos utilizadas pela indústria é muito grande, existindo um grande número de processos para sua produção, sendo um dos grandes problemas causados pelos polímeros sintéticos a questão ambiental, pois como não são naturais, levam anos para serem decompostos. Isso causa um grande custo ao meio ambiente. A Busca por polímeros sintéticos biodegradáveis e a reciclagem são temas constantes de pesquisas [11, 12].

1.4 Síntese de Polímeros

Dentre as várias formas de sintetizar um polímero, as reações de adição e de condensação são as mais discutidas na literatura [13,14,15]. Os polímeros obtidos por reações de adição ocorrem através de mecanismos compostos por três estágios –

iniciação, propagação e terminação, como por exemplo, o Polietileno, Polipropileno e outros.

Os polímeros de condensação são formados através de reações um pouco mais complexas que a dos polímeros de adição. Nas reações de condensação as subunidades monoméricas são unidas através de eliminações intermoleculares de moléculas menores como a água ou alcoóis. As poliamidas e os poliésteres são os exemplos mais comuns de polímeros de condensação [15]. Segundo Mano *et al.* " nas polimerizações por condensação, confundem-se os três estágios de iniciação, propagação e terminação" [16].

Outros métodos de síntese que atualmente vem se destacando na literatura são as de eletropolimerização [16, 17, 18], Técnicas de polimerização radicalar Controlada (CRP), polimerização por transferência de cadeia (adição-fragmentação) reversível (RAFT) e polimerização radicalar por transferência atômica (ATRP) [19, 20, 21, 22].

1.5 Propriedades Químicas e Físicas dos Materiais Poliméricos

As propriedades químicas e físicas de um material polimérico dependem, além do monômero formador do polímero, de sua morfologia. A funcionalização de um polímero depende de suas propriedades físicas (porosidade, grau de cristalinidade, comportamento de solvatação, rugosidade, reologia, comportamento térmico, configuração estereo espacial, peso molecular etc.) e químicas (reatividade química, grupos funcionais, monômeros, estabilidade). Muitas das propriedades atribuídas aos materiais poliméricos não são intrínsecas, mais conferidas por aditivos, tais como pigmentos, aditivos de processos, plastificantes, branqueador ótico, *et al.* [11, 23].

Os polímeros são classificados pela sua estrutura química (poliamidas, poliésteres, etc.); método de síntese (polímeros de adição ou de condensação); fusibilidade –

termoplásticos ou termorrígidos (*thermoset*) – e conforme seu comportamento mecânico (plásticos, fibras ou borrachas (elastômeros) [11, 23].

1.5.1 Estrutura dos Materiais Poliméricos

A estrutura de um material polimérico está intimamente ligada às unidades que fazem parte de sua molécula (meros). O número de meros numa cadeia polimérica é denominado de grau de polimerização, N [24]. Se o polímero for composto por mais de um tipo de monômero, ele é denominado de copolímero. A classificação dos polímeros pode ser dividida pelas suas estruturas: estrutura primária (constituição química, ordenamento dos segmentos, conformações e configurações); estrutura secundária, que se refere à disposição espacial da macromolécula (novelo: solução, no estado fundido e no estado vítreo ou então hélice que são estruturas dobradas em regiões cristalinas) e por fim a estrutura terciária: organização de estruturas secundárias (novelos, esferulitos, etc.) devido a interações iônicas, ligações de hidrogênio, *et al.* [14,15, 23,24].

Quanto às cadeias poliméricas, há a possibilidade de existência de cadeias lineares, sem ramificações, ou conformações mais complexas com várias ramificações. No caso de haver ramificações pode ocorrer a formação de retículos – polímeros reticulados – ou a existência de ligações cruzadas – polímeros tridimensionais [15, 25], portanto são três formas básicas que podem existir: Linear, ramificada ou reticulada. As configurações visualizadas na Figura 1.1 mostram a representação para as cadeias lineares e ramificadas. Quanto às cadeias ramificadas é importante destacar que apenas os polímeros que contêm uma unidade monomérica completa ligada à cadeia principal são considerados como uma ramificação [14].

Os polímeros reticulados podem ser formados pelo controle de ligações cruzadas durante sua síntese. Assim é possível obter polímeros com vários graus de densidade de ligações cruzadas [14].

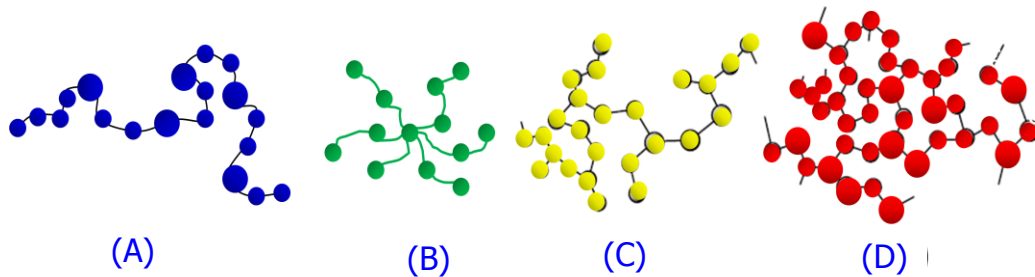


FIGURA 1.1 – Representação de cadeias poliméricas. (A) – Cadeia linear; (B) – Cadeia com ramificações (*star polymer*); (C) – Cadeia com ramificações; (D) – Cadeia com ligações cruzadas (*cross-linked chains*). Adaptado de [15,25].

1.5.2 Fusão, Cristalização e Solubilização de Materiais Poliméricos

1.5.2.1 Fusão e Cristalização de Polímeros

Diferentemente das moléculas de baixo peso molecular, o comportamento dos polímeros quando em estado sólido, fundido ou solubilizado em um solvente requer uma abordagem termodinâmica que leve em consideração a ordem estrutural. Em moléculas pequenas existe ordem estrutural tridimensional a longas distâncias. As moléculas ocupam posições equivalentes na cela cristalina. Nas macromoléculas, as ordens estruturais tridimensionais também existem a longas distâncias, mais neste caso as unidades repetitivas ocupam posições equivalentes na cela cristalina. Normalmente a conexão entre os meros dificulta a cristalização completa, sendo que os polímeros quando em estado sólido apresentam de 30 a 90% de cristalinidade (semicristalino) [14, 26].

Há três modelos básicos propostos para representar a região cristalina de materiais poliméricos: O primeiro modelo foi proposto por *Hermann*. Neste modelo uma parte da macromolécula cristaliza e outra parte permanece no estado amorfo. Este é o modelo denominado "micela franjada", Figura 1.2 (A); O modelo "lamelar com reentrada" foi proposto por *Keller*. Neste modelo as cadeias cristalizam-se se dobrando sobre si mesmas formando lamelas com reentrada na lamela adjacente, Figura 1.11 (B); Por último o modelo de *Flory* mostra a cristalização em lamelas, mais sem a reentrada, Figura 1.2 (C) [27].

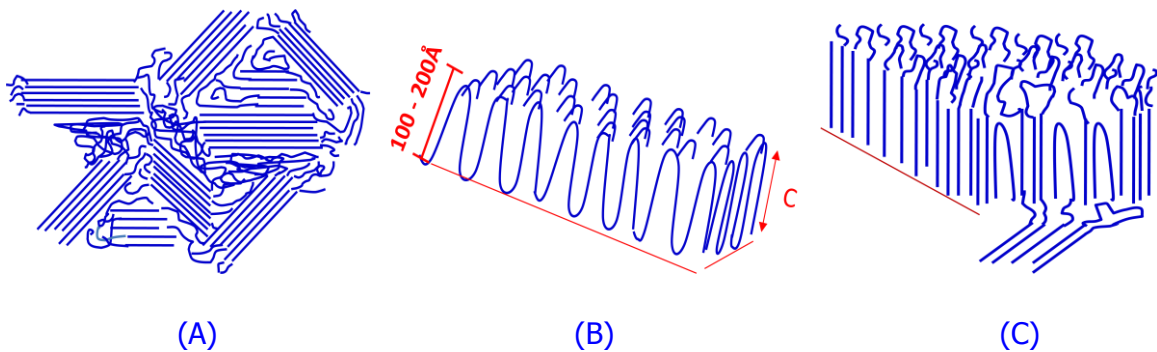


FIGURA 1.2 – Modelos agregados cristalinos poliméricos: (A) Micela franjada; (B) Lamela de cadeia dobrada com reentrada adjacente; (C) Lamela de cadeia dobrada com reentrada não-adjacente. Adaptado de [33].

Os cristalitos são os agregados de cristais presentes no sólido polimérico. A configuração dos cristalitos depende do histórico e condições de cristalização do material. Segundo Canevarolo *et al.* [27], lamelas de cadeia dobrada como a da Figura 1.2 (A) são obtidas devido à solidificação de soluções poliméricas. A fase cristalina pode ter alterações devido a processos térmicos, reorganização ou recristalização [27]:

- **Annealing** - Processo de otimização da fase cristalina por tratamento isotérmico a $T < T_m$;
- **Recristalização** - Fusão de cristais meta-estáveis seguida de cristalização;
- **Reorganização** - Otimização no crescimento inicial dos cristais.

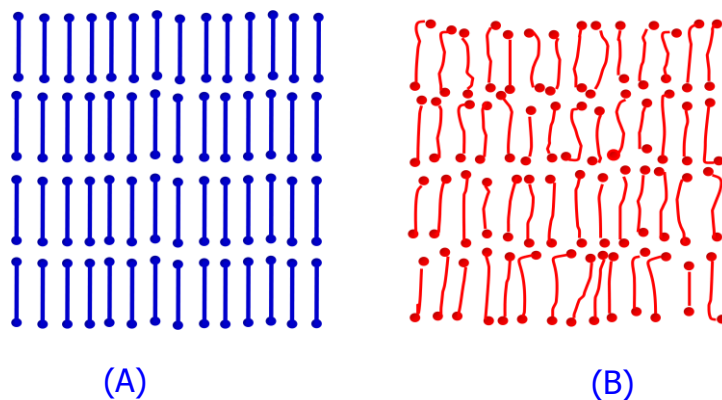


FIGURA 1.3 – Modelos de cristalização de cadeias poliméricas. Modelo de cadeias poliméricas. (A) Homopolímero com cadeia de comprimento uniforme. Observe que todas as cadeias tem o mesmo comprimento e no estado cristalino, as pontas de cadeia se justapõem; (B) Representação esquemática de cristalização não-molecular onde as terminações de cadeia encontram-se desordenadas.

1.5.2.2 Solubilização de Polímeros

A solubilização de macromoléculas por um solvente difere das situações apresentadas no caso da fusão de um material polimérico. As dimensões de uma macromolécula são afetadas por características intrínsecas e extrínsecas. As Dimensões não-perturbadas são aquelas que têm influência do comprimento de ligação e ângulos de ligação. Neste caso as dimensões não-perturbadas ocorrem quando as interações polímero-polímero, polímero-solvente e solvente-solvente são semelhantes, não existindo, portanto interação preferencial. Não é possível definir de forma absoluta as dimensões não-perturbadas de uma macromolécula em solução, devido à forma de novelo molecular altera-se em função de sua interação com o solvente. Esta situação é chamada de condição θ (teta) e tem uma dependência com o sistema polímero-solvente e temperatura. A determinação de dimensões não-perturbadas pode ser efetuada com medidas de viscosidade espalhamento de luz de soluções diluídas de polímeros [28, 29, 30].

Uma macromolécula em solução bem diluída, em um bom solvente, possui a tendência de excluir todas as outras do volume que ocupa. Este fenômeno é definido como volume excluído, pois é resultante da repulsão entre moléculas do polímero devido a impedimentos espaciais [29, 28, 31].

A teoria de Flory-Huggins desenvolvida em 1940 é um dos modelos para a descrição de um sistema polímero-solvente, sendo ponto de partida para teorias mais sofisticadas. Ela é baseada na separação da energia livre da mistura ($\Delta_{\text{mix}}G$) em um termo entálpico ($\Delta_{\text{mix}}H$) e um termo entrópico ($\Delta_{\text{mix}}S$). A equação 1.1 é a equação de Flory-Huggins [29, 28].

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad (1.1)$$

Na equação 1.1, os valores de n_1 e n_2 são os números de moles do solvente e do polímero, e, ϕ_1 e ϕ_2 , representam suas frações volumétricas, respectivamente. O termo χ_{12} é o parâmetro adimensional de interação ou parâmetro de *Flory-Huggins*. Na forma mais simples da teoria de *Flory-Huggins*, este parâmetro é independente da concentração, e também, não depende das frações volumétricas da solução (ϕ_1 e ϕ_2). Termodinamicamente, o parâmetro de *Flory-Huggins* fornece pistas sobre a capacidade de um determinado solvente atuar bem ou mal na solvatação de uma macromolécula. [29, 28, 31]. Outros parâmetros que podem ser usados na avaliação da afinidade entre um polímero e um solvente são o segundo coeficiente virial, A_2 , o parâmetro de solubilidade de *Hildebrand*, δ , a pressão de inchamento e o coeficiente de expansão, α [28, 29, 31].

1.6 A Poliacrilonitrila

A poliacrilonitrila (PAN), Figura 1.4 - registro no *Chemical Abstracts Service*, CAS – 25014-41-9 - é um polímero classificada como um termoplástico. Foi patenteada na década de 20, na Alemanha para ser utilizada no setor têxtil, na produção de tecidos (Orlon[®], Acrilan[®], Dralon[®], etc.), sendo que, o *Orlon[®]* da *DuPont* foi o primeiro a ter produção em escala comercial na década de 40. A PAN é industrializada na forma de resina ou fibra [32, 33].

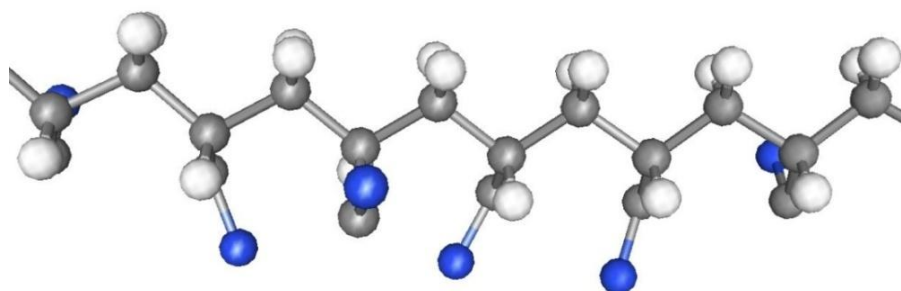


FIGURA 1.4 – Representação espacial de seis meros de PAN [34]

Apesar de ser um polímero muito usado na indústria têxtil, também é utilizada para a produção de novos materiais: semicondutores, nanotubos, nanofibras [35], filmes [36], sensores [37], membranas anisotrópicas [35,38,39] e é um excelente precursor para a produção de fibras de carbono [33,39,40]. A PAN é produzida a partir da polimerização das moléculas de acrilonitrila (AC) [41] Figura 1.5.

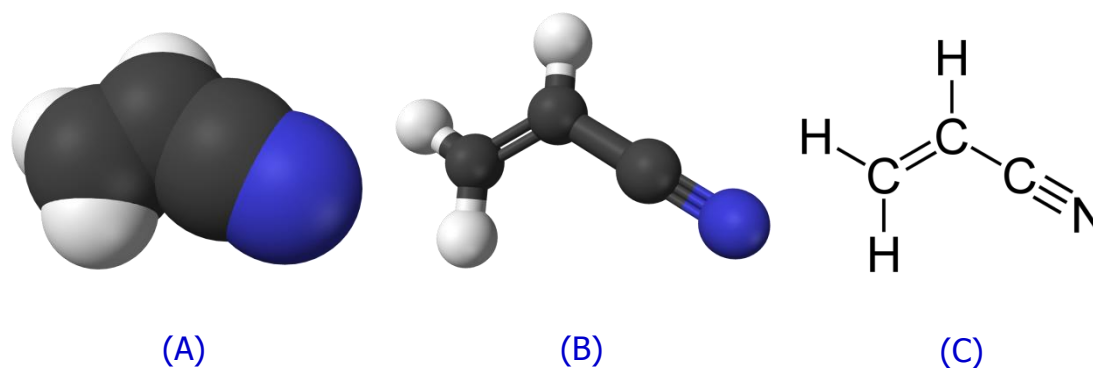


FIGURA 1.5 – Representação da Molécula de Acrilonitrila. (A) Representação espacial da molécula de acrilonitrila em 3D (*space-filling model*); (B) Representação espacial da molécula de acrilonitrila em 3D (*Ball-and-stick model*); (C) Fórmula estrutural da acrilonitrila em 2D. A cor azul representa os átomos de nitrogênio, a branca os átomos de hidrogênio e a cinza os átomos de carbono [34].

Industrialmente a produção da PAN é feita pela mistura de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio que reagem entre si produzindo radicais OH, que atuam como iniciadores de cadeia, Figura 1.6 (i) [41]. Na fabricação do *Orlon*[®], a PAN é dissolvida em dimetilformamida, DMF, e a solução é filtrada e fiada a seco [32]. Neste caso, a PAN é predominante amorfa, adquire alta resistência quando tracionada em uma direção devido à orientação de suas cadeias, por isso pode ser transformada em fios, apresenta boa resistência a solventes [32].

Quanto aos processos de síntese para fins científicos da PAN, existem vários métodos de síntese na literatura [17,18,22,40,41]. Mano *et al.* faz a síntese da PAN usando o processo em emulsão (quando a polimerização ocorre em meio homogêneo, em solução, e o polímero sintetizado é insolúvel ao meio reacional) [36]. A reação geral pode ser vista na Figura 1.6 (ii) [41]. Este método é complexo, em razão da quantidade de reagentes e também o O₂ ser um interferente.

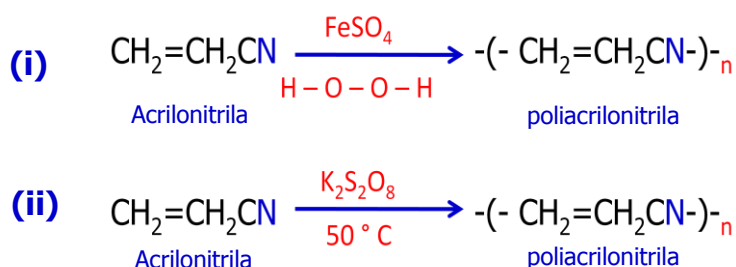


FIGURA 1.6 – Possíveis rotas de síntese da poliacrilonitrila. (i) Método comum usado na indústria [32]; (ii) síntese em lama utilizado persulfato de potássio [41].

No caso da síntese eletroquímica são utilizadas soluções eletrolíticas constituídas por titânio (IV), dimetilglioxima, ácido sulfúrico, metanol (para manter o substrato orgânico numa fase homogênea), acrilonitrila no compartimento catódico. O eletrodo de trabalho pode ser uma placa de cobre, e o eletrodo de referência (Ag/AgCl), sob agitação. No compartimento anódico é utilizado ácido sulfúrico, e acoplado um eletrodo de platina [17, 18].

Sánchez-Soto *et al.* propõem a forma mais simples de síntese da PAN. Neste caso utiliza-se peróxido de benzoíla (Ph) como iniciador, Figura 1.7, e pode-se descrever o processo como uma reação de adição via radical livre [40].

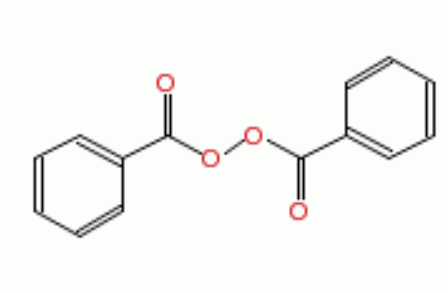


FIGURA 1.7 – Estrutura da molécula de peróxido de benzoíla.

Nesta síntese o monômero e polímero são insolúveis no solvente, que no caso é a água. Isso facilita o processo de separação entre os produtos obtidos e os resíduos reacionais. A reação pode ser vista na Figura 1.8 [40].

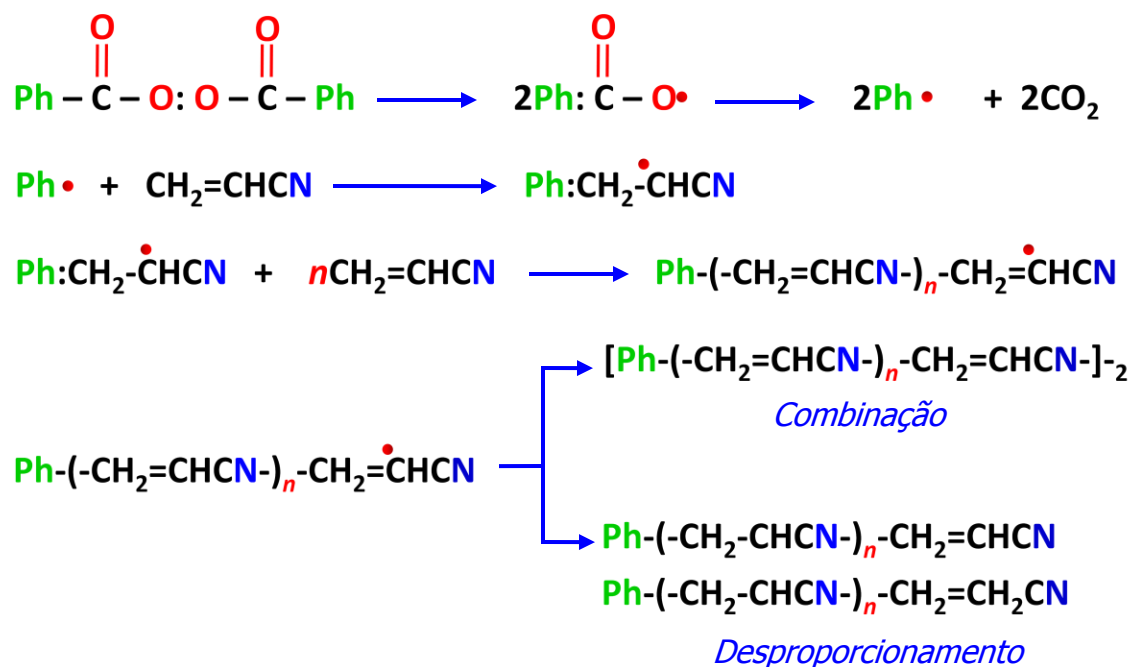


FIGURA 1.8 – Mecanismo de Polimerização na Reação de síntese da PAN [40].

A PAN apresenta modificações conformacionais e estruturais devido ao efeito térmico sobre suas cadeias moleculares. A presença de grupos polares tais como C=O, OH, COOH facilita o processo de ciclização e acelera processos de oxidação da cadeia polimérica, Figura 1.9. O aquecimento leva a perda de moléculas de H₂O de sua estrutura. O processo de desidrogenação leva a ciclização das cadeias da PAN.

O tratamento térmico gerar anéis (heterociclicos) e ligações entre cadeias (*cross-links*), A Figura 1.9 mostra o efeito térmico sobre a PAN [40,43].

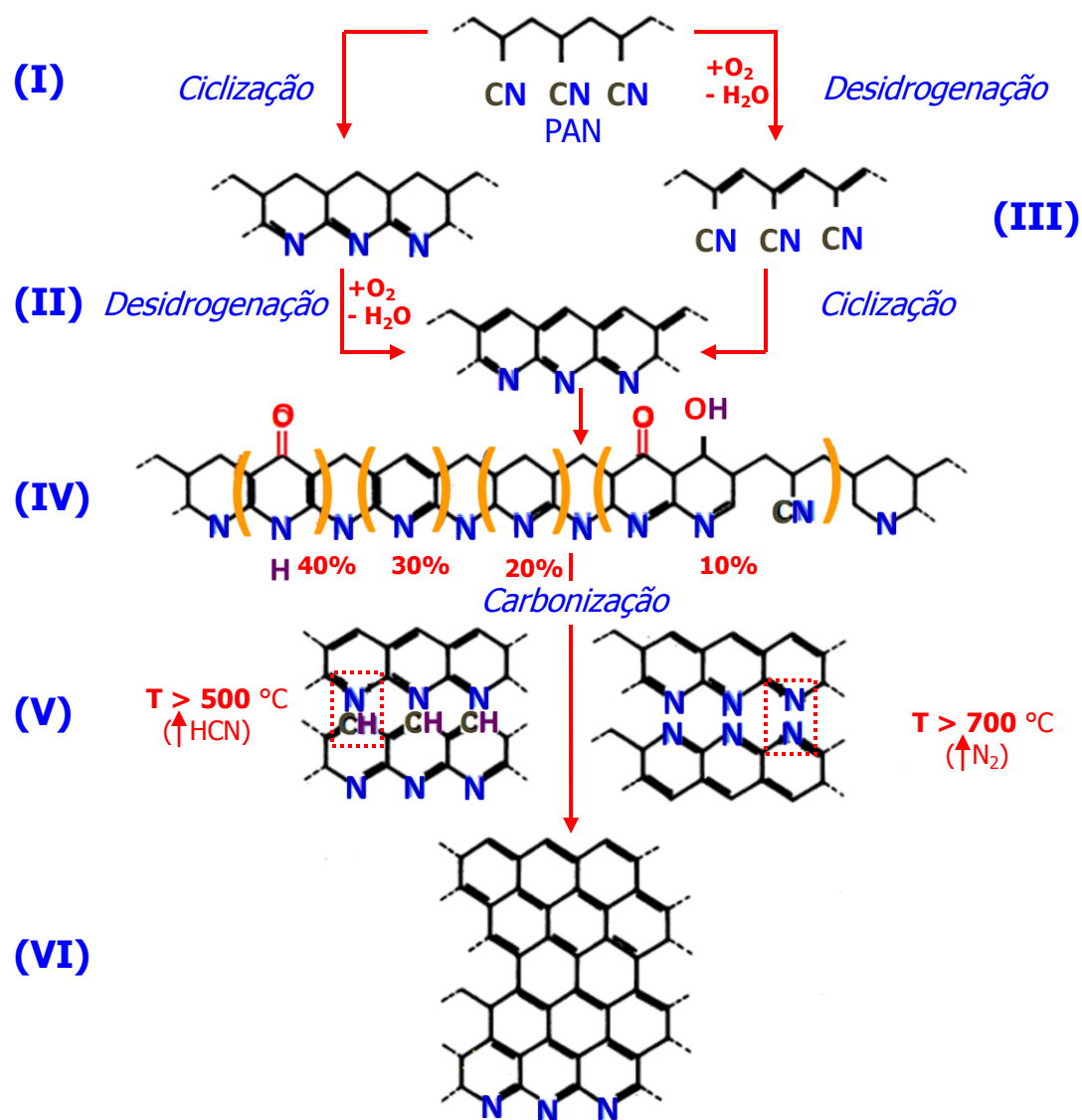


FIGURA 1.9 – Mecanismo de degradação termal da PAN e das reações envolvidas na estabilização das fibras deste polímero. Adaptado de [40, 43].

A presença de grupos CN na estrutura da PAN é essencial para realizar modificações químicas neste polímero, pois ele pode ser oxidado ou reagir com outros grupos, proporcionando estratégias para a produção de novos materiais. Vega *et al.* propõem um mecanismo para a modificação da PAN, utilizando reações direcionadas ao grupo CN [44].

A PAN tem uma elevada polarização devido ao momento dipolar dos grupos nitrila e da estrutura semicristalina. A PAN tem uma propriedade notável de barreira ao O₂ e ao CO₂, mas tem elevada permeabilidade ao hélio. Também tem permeabilidade e adsorção elevada ao vapor de água devido à sua polaridade [33]. A Tabela 1.1 apresenta algumas propriedades da PAN.

Tabela 1.1: Propriedades da Poliacrilonitrila. Adaptado de [33,40,41]

Propriedade	Unidade	Condições	Valor
Parâmetros de <i>Mark-Houwink</i> , K e a	K = mL.g ⁻¹ a = não possui	DMF, 20 °C	K = 30,7×10 ⁻³ a = 0,76
Dimensões das células unitárias	Å	Ortorrômbica	a = 18,1, b = 6,12, c = 5,00
Peso molecular	Mol	Variável	3.000 – 222.000
Densidade ¹	g.cm ⁻¹	-----	1,17
Calor de fusão	KJ.mol ⁻¹	-----	5.021
Entropia de fusão	KJ.mol ⁻¹	-----	8,5×10 ⁻³
Temperatura de Transição vítrea (T _g)	K	Calorimetria dielétrica, 1 Hz	370
Temperatura de fusão cristalina (T _m)	K	Calorimetria	593
Capacidade Calorífica	KJ K ⁻¹ mol ⁻¹	100 °C	0.0302
Constante dielétrica (filme)	-----	Freqüência (Hz) - 10 ⁶	4.2
Condutividade Termal	W m ⁻¹ K ⁻¹	293 °C	0.26
Picos de absorção na região do IV ²	cm ⁻¹	-----	2940 (CH ₂); 2244 (CN); 1454 (CH ₂); 1364 ((CH));1253 ((CH)); 1073 (CN e CH ₂)
Coeficiente de Permeabilidade (P)	m ³ (SPC) ms ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹ (x 10 ⁻⁹)	Filme a 25 °C	O ₂ = 15×10 ⁻⁴ CO ₂ = 60×10 ⁻⁴ H ₂ O = 230

1.7 As Clorofilas

A existência de estruturas especializadas em transporte de elétrons nos organismos vivos é essencial a vida, e tem chamado a atenção de pesquisadores. Dentre estas estruturas as metaloporfirinas têm sido estudadas desde 1912, quando Küster propôs a conformação macrocíclica do tetrapirrol. As metaloporfirinas são moléculas que possuem um anel tetradentado, chamado de anel porfirínico e por um metal que se encontra coordenado no centro do anel, sendo que o diâmetro interno máximo é de 3,7 Å. No anel de uma metaloporfirina há a perda de dois prótons são perdidos pelos átomos de nitrogênio do pirrol, gerando duas cargas negativas que são distribuídas igualmente em todo o anel [45].

De modo geral, as moléculas de clorofilas (Chl) são metaloporfirinas compostas por quatro anéis pirrol, e um quinto anel ausente em outras porfirinas. No centro do anel há um íon de magnésio (Mg^{2+}) coordenado por quatro átomos de nitrogênio. Quando ocorre a remoção do íon magnésio, a Chl se transforma na feofitina. Existem alguns tipos distintos de clorofilas: Chl-a e Chl-b que são as encontradas nas plantas verdes e as Chl-c e Chl-d que são encontradas especialmente em algas e cianobactérias [46].

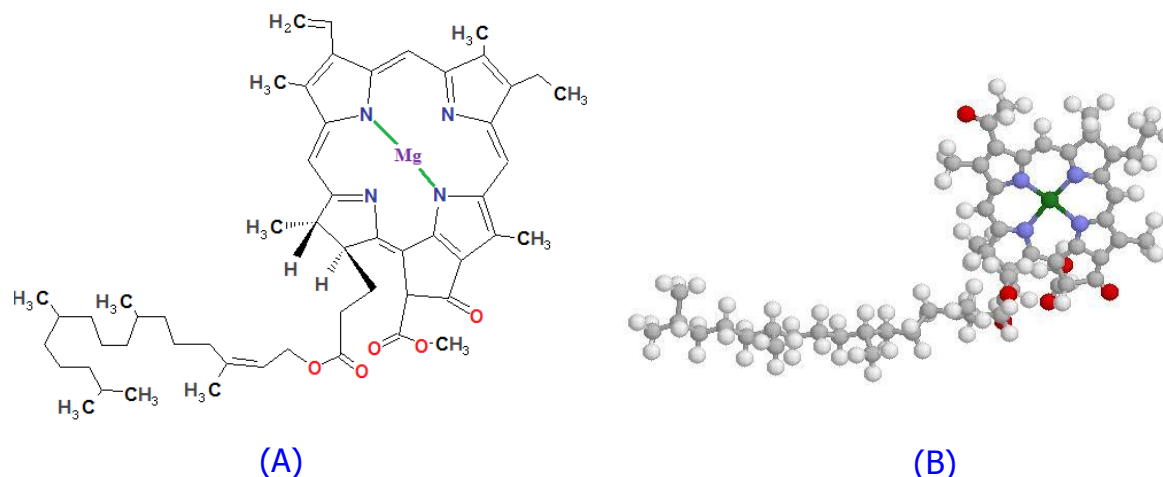


FIGURA 1.10 – Clorofila a. (A) Fórmula estrutural da molécula de Chl-a (B) Representação espacial da molécula de Chl-a em 3D . Adaptado de [46]

A diferença entre as moléculas de Chl é quanto aos grupos substituintes. Por exemplo, a Chl-a apresenta na posição III do grupo *tetrapirrólico* o radical metila (-CH₃) no lugar do grupo aldeído (-CHO) que na mesma posição na molécula de Chl-b. Quanto às cadeias laterais nas diferentes formas de clorofila há variações, mas todas possuem um grupamento *fitol* (um terpeno) ligada por uma ligação éster a uma carboxila do anel IV [46, 47].

A Figura 1.11 (A) mostra os picos de absorção na região do visível para a Chl-a. Esta molécula apresenta picos máximos de absorção em 465 e 665 nm (absortividade molar superior a $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Em solução apresenta fluorescência em 673 nm. Estas características devem-se à presença de diversas ligações conjugadas (ligações químicas simples e duplas alternadas) no sistema de anéis pirrólicos com o magnésio no centro das moléculas de Chl [46, 47].

A clorofila não é solúvel em água, é instável em pH menor que 7,0 e decompõem-se quando extraída e exposta a luz. Apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos como álcool, acetona e DMF [48].

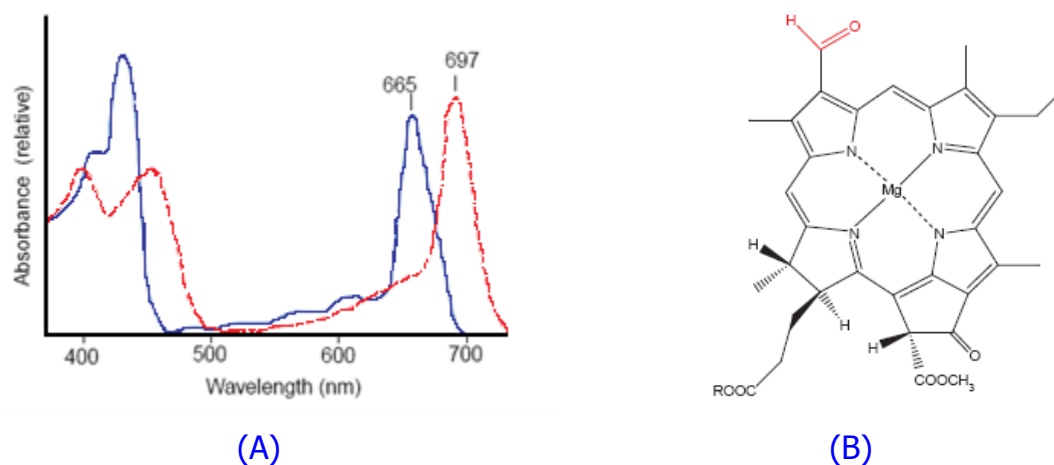


FIGURA 1.11 – (A) diferença de absorção na região do visível entre a Chl-a (linha cheia, azul) e Chl-d (linha pontilhada vermelha); (B) Representação da molécula de Clorofila d. Extraído de [46].

Segundo Lichtenthaler *et al.* [49] a absorção da energia ocorre nos pigmentos fotossintéticos (clorofilas (a + b) e carotenóides), localizados nas membranas dos vegetais. Nas regiões de comprimento de onda entre 428 e 660 nm (Chl-a) e na região de 452 e 641,8 nm (Chl-b), Figura 1.12, estas clorofilas quando extraídas com o solvente éter dietílico, metanol e acetona 80% apresentam picos de absorção máximos [49,50,51].

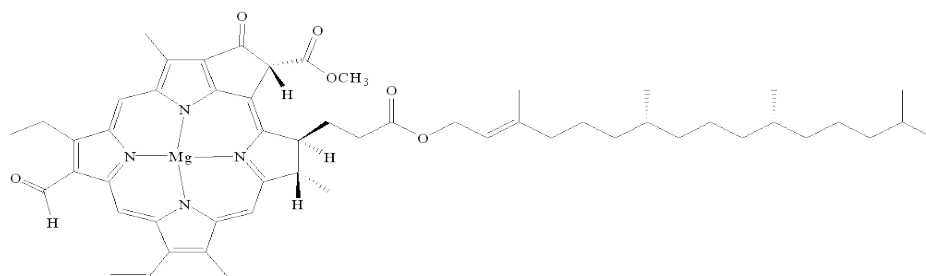


FIGURA 1.12 – Molécula de Chl b [46]

Tabela 1.2: Fórmula Molecular, tipo de ligações e substituintes no anel das Clorofilas [46,47,49,52].

Clorofila	Chl a	Chl b	Chl c1	Chl c2	Chl d
Fórmula	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	$C_{35}H_{30}O_5N_4Mg$	$C_{35}H_{28}O_5N_4Mg$	$C_{54}H_{70}O_6N_4Mg$
Grupo C3	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CH=CH ₂	-CHO
Grupo C7	-CH ₃	-CHO	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
Grupo C8	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₃
Grupo C17	-CH ₂ CH ₂ COO-fitilo	-CH ₂ CH ₂ COO-fitilo	-CH=CHCOOH	-CH=CHCOOH	-CH ₂ CH ₂ COO-fitilo
Ligação C17-C18	Simplex	Simplex	Dupla	Dupla	Simplex

1.8 Os Citocromos

Os Citocromos (cyt) são um importante grupo de proteínas que efetuam o transporte de elétrons nos organismos vivos (proteínas redox). Geralmente estão ligados a uma membrana, e interfere em um grande número de processos metabólicos. São encontrados em animais e vegetais. O centro ativo destas proteínas é o grupo heme, constituído do anel de porfirina coordenado com o íon de ferro, Figura 1.13 [53,54,55, 56].

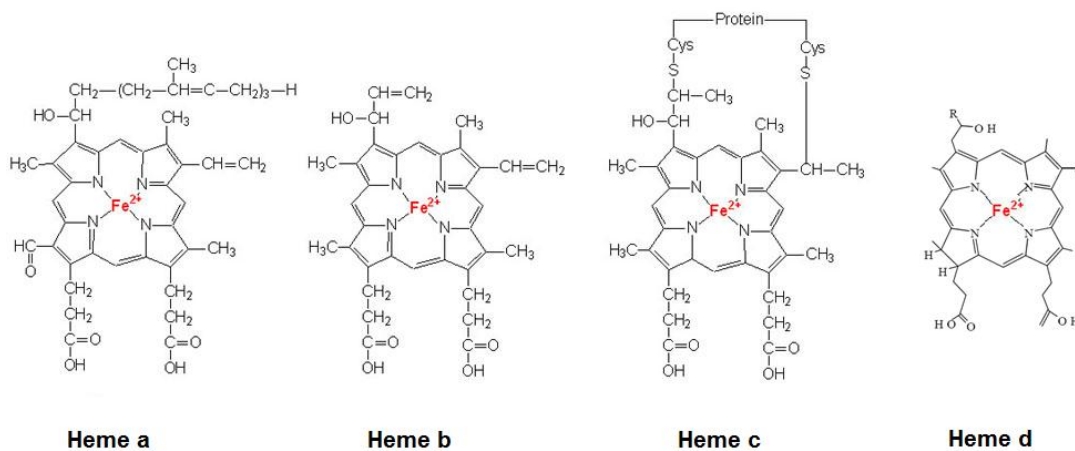


FIGURA 1.13 – Moléculas de citocromo (A) Grupo heme a; (B) Molécula de citocromo-a vista lateralmente; (C) Molécula Citocromo-b visualizada lateralmente; (D) molécula de Citocromo-b visualizada de cima. Adaptado de [57]

O ferro presente no grupo heme dos cyts tem o papel de alterar seu estado de oxidação de Fe^{3+} para Fe^{2+} durante as atividades de oxiredução da proteína [56].

A classificação dos citocromos é feita de acordo com os substituintes no anel porfirínico, e pelo comprimento de onda máximo absorção, sendo a principal divisão em a, b, c e d [53, 56]:

- **Heme a:** Têm uma cadeia lateral de formil na posição 3, e cadeias de ácido propiônico nas posições 13 e 17;
- **Heme b:** A porfirina que o constitui é um proto-heme IX (PPIX), que tem substituintes vinilo nas posições 3 e 8;
- **Heme c:** Apresenta ligações nas posições 3 e 8 com a cisteína da proteína, no lugar dos grupos vinilos do heme b, Figura 1.14;
- **Heme d:** Possui uma dihidro-porfirina.

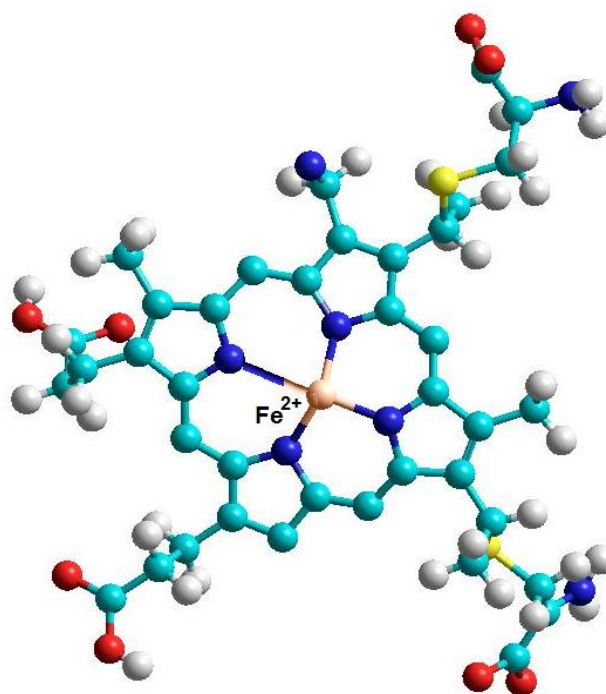


FIGURA 1.14 – Representação 3D do Grupo Heme da Molécula Cyt-c. Adaptado de [57]

O potencial de oxiredução, E° , é uma medida da tendência apresentada pelo Cyt-c para doar elétrons numa reação redox. E° é dado pela força eletromotriz gerada entre a semicélula a pH 0,0 ($[H^+]=1,0 \text{ mol L}^{-1}$) contendo o par redox em concentração de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 25°C , pressão a 1 atm e eletrodo padrão de hidrogênio. O par Cyt-c(Red)/Cyt-c(Oxid) é o par redox do processo. A Tabela 1.3 apresenta alguns valores para os potenciais de redução de alguns Cyts da cadeia respiratória [58].

Tabela 1.3: Potenciais de redução de algumas espécies de Cyt, do O₂ e do H₂. Adaptado de [58].

Reação Redox	E° (V)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,414
$\text{Cyt-b (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt-b (Fe}^{2+})$	0,077
$\text{Cyt-c}_1 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt-c}_1 (\text{Fe}^{2+})$	0,220
$\text{Cyt-c (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt-c (Fe}^{2+})$	0,254
$\text{Cyt-a (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt-a (Fe}^{2+})$	0,290
$\text{Cyt-a}_3 (\text{Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cyt-a}_3 (\text{Fe}^{2+})$	0,550
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,820

No caso de sistemas fora da condição padrão, o potencial redox pode ser determinado pela equação de Nernst (1.2):

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{Cyt}} c_{\text{Oxid}}]}{[a_{\text{Cyt}} c_{\text{Red}}]} \quad (1.2)$$

Onde n é o número de elétrons trocados, T a temperatura absoluta (em K), F a constante de Faraday, R a constante dos gases ideais e $a_{\text{Cyt-c}}$ é a atividade das espécies oxidadas (oxid) e reduzidas (Red) [56, 58,59].

Os citocromos possuem espectros de absorção na região do visível bem característico, chamada de banda de *Soret*, Figura 1.15 (A, B). As duas curvas apresentadas na Figura 1.15 (A) devem-se à reversibilidade oxidativa do grupo heme (capacidade de reduzir ou oxidar passando de Fe³⁺ para Fe²⁺, vice-versa). Há uma dependência dos espectros na região do visível com o pH do meio [56, 58]. A Figura 1.15 (B) apresenta o espectro de absorção de amostras de Cyt-c degradadas por radiação gama. O citocromo apresenta degradação devido a radioatividade, temperatura, presença de peróxidos ou pH [58, 60]. Não apresentam fluorescência em solução neutra (pH 7,0), mais apresentam fluorescência devido ao aminoácido triptofano residual em solução ácida entre 300 – 400 nm [61].

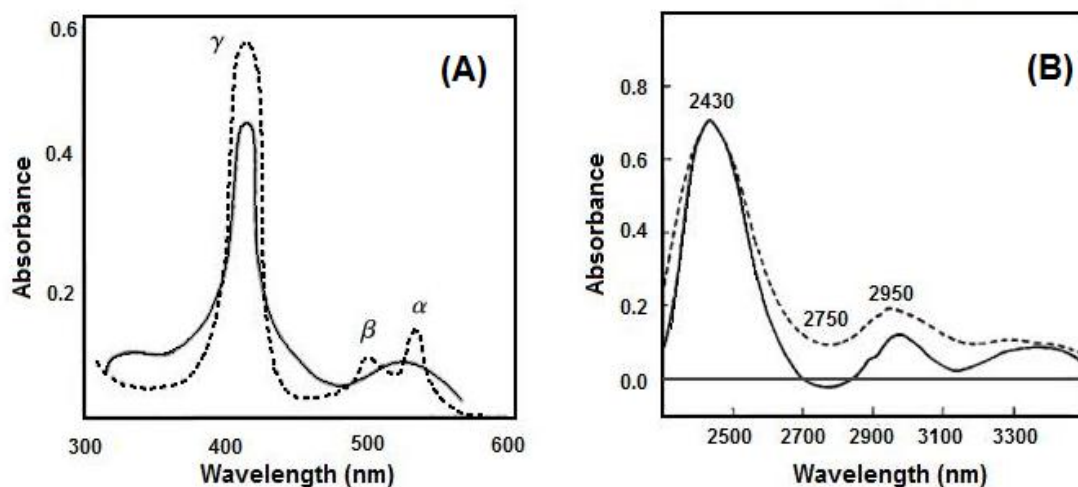


FIGURA 1.15 – Espectros de absorção na UV-VIS para o Cyt-c; (A) espectro de absorção da forma oxidada e reduzida do Cyt-c. (B) Diferença entre espectros de absorção na região do UV para o Citocromo c em solução alcalina versus solução neutra [60].

Nos citocromos o estado de oxidação do Fe^{2+} ($[\text{Ar}]3d^64s^0$) e Fe^{3+} ($[\text{Ar}]3d^54s^0$) tem orbitais 4s, 4p e 3d vazios, disponíveis para ligações coordenadas com moléculas doadoras de elétrons, que se dispõem nos vértices de um octaedro. Os orbitais 3d do íon livre apresenta simetria esférica e estão degenerados, mais com a interação com seu entorno rompe a degeneração e estes se desdobram em um triplete t_{2g} (d_{xy} , d_{zx} , d_{zy}) e um dublete e_g ($d_{x^2 - y^2}$, d_{z^2}). A contribuição do anel porfirínico ao campo cristalino é aproximadamente igual nos citocromos, sendo que o spin total do Fe dependerá da natureza dos ligantes axiais. Em heme proteínas os ligantes aminoácidos histidina, cisteína, lisina e metionina juntamente com os grupos N_3 , CO e CN^- apresentam configurações de baixo *spin* enquanto a H_2O , OH^- , glutamato, aspartato e tirosina apresentam configuração de alto *spin* [56, 62,63].

1.9 Métodos de Produção de Filmes Poliméricos

A grande diversidade de materiais poliméricos e suas aplicações tecnológicas levam a necessidade de fabricação e modificação de filmes das mais variadas espessuras. Segundo Paterno *et al.*, “As primeiras tentativas de produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foram feitas ainda no começo do século XX por Langmuir e mais tarde por Blodgett, o que levou ao nome de técnica de Langmuir-Blodgett (LB)” [64].

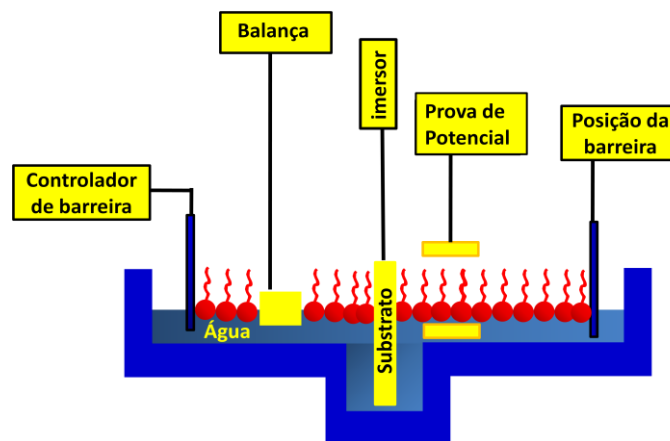


FIGURA 1.16 – Cuba de Langmuir com a deposição de uma molécula dissolvida em um solvente incompatível com água. O substrato representado movimenta-se para cima e para baixo para que ocorra a deposição da molécula (representada em vermelho com a calda hidrofóbica para cima) sobre ele. Adaptado de [64].

A técnica LB consiste na dissolução de moléculas em um solvente orgânico insolúvel em água e, posteriormente, ocorre dispersão sobre a superfície da água contida num aparato conhecido como cuba de *Langmuir*, Figura 1.16. Com a compressão horizontal, as moléculas tomam a conformação mais estável, ou seja, sua porção hidrofílica (cabeça) interage com a superfície da água, enquanto que sua parte hidrofóbica (cauda) é projetada acima dela, formando uma camada monomolecular, que é transferida lentamente para o substrato adequado, Figura 1.17-(A). Imersões e retiradas do mesmo substrato produzem a deposição de várias camadas (filmes multicamadas) altamente organizadas, representado na Figura 1.17-(B) [64].

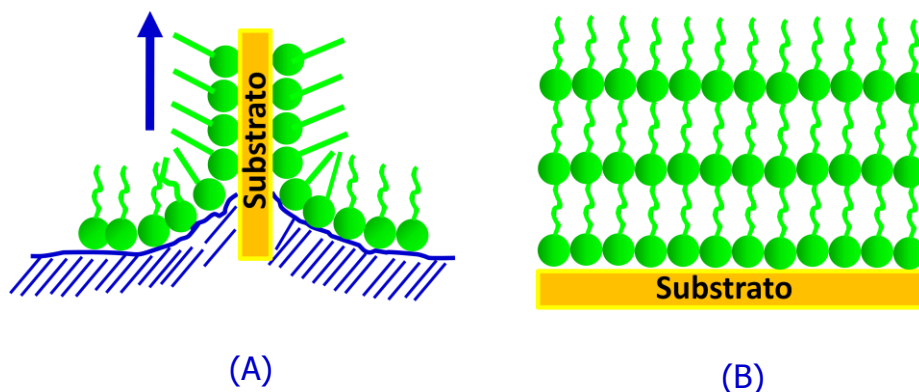


FIGURA 1.17 – Formação do filme LB sobre um substrato. (A) Formação da multicamada do filme devido à imersão e suspensão do substrato na cuba de Langmuir; (B) Representação de um filme multicamada produzido pela técnica LB. Adaptado de [64].

A natureza físico-química dos substratos e os tipos de moléculas utilizadas para formar os filmes possibilitam a formação de filmes diversos com elevada organização estrutural, em escala nanométrica. Estes filmes apresentam as mais diversas aplicações, de dispositivos ópticos não lineares e piezelétricos, sensores químicos e biológicos, fotodiodos, eletrodos, dispositivos termocrômicos a revestimentos de fibras óticas, mais apresenta custo elevado, dificuldade na transferência das monocamadas e limitações relativas à topologia do substrato além de necessitar de ambientes extremamente limpos para serem produzidos [64].

Outra técnica bastante difundida para a produção de filmes ultrafinos é a automontagem (AM), *self – assembly; layer-by-layer*, técnica desenvolvida em 1980 por *Savig*, e aperfeiçoada por *Decher et al.* na década de 90. Neste caso utiliza-se um substrato sólido quimicamente modificado imerso em uma solução composta por moléculas bifuncionais tais quais *fosfonatos* metálicos ou *organossilanos*. As moléculas bifuncionais formam ligações covalentes com o substrato e ficam imobilizadas. As extremidades não ligadas ao substrato servem de ancoragem para a formação de uma nova multicamada, conforme pode ser observado na Figura 1.17 [64].

Segundo Paterno et al., dentre as várias possibilidades de utilização de filmes AM esta a de produção de dispositivos eletroluminescentes (LEDs), Figura 1.18 pela deposição de poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) [64, 65].

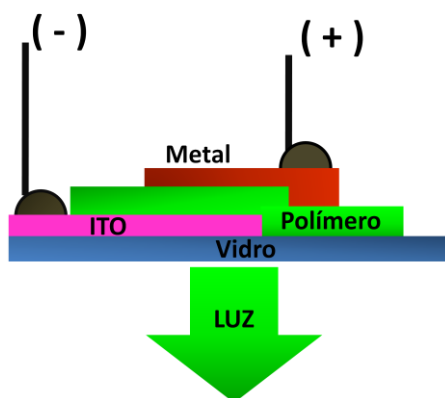


FIGURA 1.18 – Representação de um dispositivo emissor de luz produzido pela formação de um filme polimérico modificado pela técnica AM proposto por *Onoda e Yoshino*. Adaptado de [64, 65].

Também é possível produzir filmes poliméricos através de técnicas menos sofisticadas que a LB e AM. O método de pervaporação empregado nesta dissertação é bastante simples. Ele consiste na dissolução do polímero em um solvente volátil, deposição sobre uma placa de vidro e posterior evaporação do solvente, este método é conhecido como *casting*; ou ainda é possível mergulhar o substrato em um não-solvente, fazendo com que o polímero forme um filme sobre ele, como ocorre com a PAN solubilizada em DMF quando é mergulhada em água [38, 66, 67, 68].

1.10 Condutividade, Resistividade e Dopagem em Polímeros

A condutividade em materiais poliméricos é um fenômeno estudado há alguns anos, apesar de que uma das principais características desses materiais serem a sua capacidade isolante de altas frequências e de voltagens (alta resistividade). Uma das características dos polímeros condutores, também chamados de “metais sintéticos” é a existência em suas estruturas de longos sistemas π conjugados (alternância de ligações

simples e duplas ao longo da cadeia) que devidamente tratados possibilitam o aumento da condutividade, Figura 1.19 [69, 70,71].

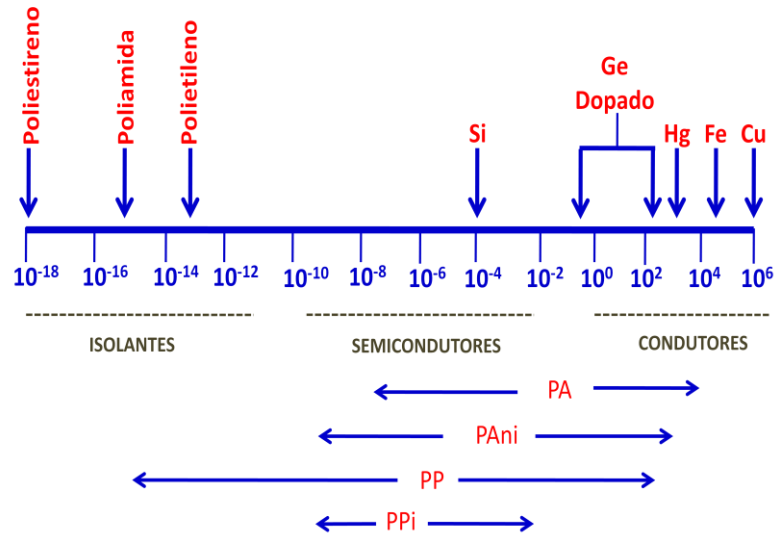


FIGURA 1.19 – Comparação da condutividade dos polímeros condutores com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPI = Polipirrol. Adaptado de [27,69].

A baixa condutividade dos materiais poliméricos é alterada mediante a dopagem. O termo “dopagem” surgiu após a síntese de filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno por Shirakawa *et al.* [72,73]. Estes materiais apresentam propriedades semicondutoras, sendo que, quando tratados com ácido ou base de Lewis, ocorre o aumento expressivo de condutividade [47]. Este processo envolvendo a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica foi denominado “dopagem” por analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores [74,75].

A condutividade dos polímeros pode variar com fatores como a temperatura [70]; microestrutura e morfologia - Polímeros mais ordenados contêm poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica, pois tem maior ordenamento molecular, possuem maior grau de cristalização, etc [76,77,78]; dissolução em um solvente, como por exemplo, nos eletrólitos poliméricos gelificados de Li/PAN/Solvente [79,80,81].

Para explicar o fenômeno de condutividade nos polímeros poder-se-ia recorrer a Teoria das Bandas, ou seja, materiais isolantes possuem uma banda gap muito grande a separar a banda de Valência da banda de condução, e os condutores teriam uma banda gap de menor energia que permitiria a transferência de elétrons da banda de Valência para a de condução. Estudos de *Su, Schriffer e Heeger* com poliacetileno mostram que este modelo não era o mais adequado para explicar a condutividade nos polímeros. Eles geraram modelos computacionais, que recebeu o nome de modelo SSH, na qual se descreve o polímero constituído por cadeias finitas com defeitos estruturais que aparecem durante o processo de polimerização, com a formação de radicais livres. Esse defeito seria móvel ao longo da cadeia, e recebe o nome de "*Soliton*", onda solitária que se propaga num meio sem dispersão. O processo de dopagem (p ou n) faz com que o *Soliton* se torne carregado, e o sistema, então, apresenta portadores de cargas livres que possuem influência do campo elétrico [82,83,84].

Polímeros que possuem o estado fundamental não degenerado não apresentam *Solitons* livres. O processo de dopagem, neste caso, leva a formação de *Polarons* e *Bipolarons*. O *Polaron* é um "cátion radical" que é associado a uma distorção ou relaxação do retículo polimérico. A ele esta associada à presença de estados eletrônicos dentro do *gap*. A banda de valência se mantém cheia, e a banda de condução vazia [81,84,85]. O *Bipolaron* ocorre pela remoção de mais um elétron do *Polaron*. O *Bipolaron* pode ser definido como um *dicátion*, ou seja, um par de cargas associada a uma forte distorção do retículo polimérico [81,84,85].

De maneira geral, polímeros condutores apresentam diversas propriedades (condutividade eletrônica e iônica, eletroatividade, eletrocromismo) sendo muito importantes nas aplicações tecnológicas, mais, ainda há poucos estudos sobre o impacto ambiental, apesar de em sua grande maioria serem estáveis ambientalmente [86,87,88].

1.11 Processos de Adsorção

A adsorção é um processo pela qual uma substância fica aderida em uma superfície devido a interações químicas, também chamada de quimissorção, ou interações físicas que é conhecido como fisissorção. No processo de adsorção química ocorre uma reação entre o adsorvato e a superfície, havendo saturação da superfície e seletividade nas ligações. Já no processo de adsorção física o adsorvato fica aderido à superfície do adsorvente devido à força de *Van der Waals*. Neste processo o adsorvato encontra-se fracamente ligado à superfície, sem qualquer organização e os calores de adsorção são relativamente baixos. Todo o processo é influenciado pela temperatura, pois há uma diminuição notável na quantidade adsorvida há temperaturas mais altas [89,90,91].

Processos de adsorção são complexos, e há alguns modelos que tentam reproduzir-los teoricamente. Fatores como o pH, temperatura, concentração, quantidade de adsorvente, tempo de contato podem influenciar a adsorção de uma substância. Uma curva experimental ou teórica do tipo $n = f(p)$ a uma temperatura constante e no estado de equilíbrio de adsorção é uma isoterma. Isotermas teóricas obtidas segundo diferentes modelos têm sido utilizadas, Tabela 1.4, sendo as isotermas de Langmuir e Freundlich os mais utilizados [89,92,93]. A isoterma de adsorção de Langmuir prevê a independência do calor de adsorção em relação à fração da superfície coberta no equilíbrio, representado por θ . A isoterma mais simples está baseada teoricamente em três hipóteses: A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme; A capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. No caso da isoterma de Freundlich, ela corresponde a uma variação logarítmica e leva em consideração a influência das interações substrato-substrato existentes na superfície, mais falha quando a concentração do adsorvato é muito alta [89,94].

Tabela 1.4: Isotermas de adsorção.

Isoterma	Equação	Notação
Langmuir (1.3)	$\frac{C_{eqe}}{q_0} = \frac{1}{q_0 K} + \frac{C_e}{q_0}$	C_e é a concentração de equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida; q_0 é capacidade máxima de adsorção K é a constante de adsorção de Langmuir
Brunauer, Emmet e Teller – BET (1.4)	$q_b = \frac{q_p a C_e}{(C_s - C_e)[C_s - C_e(1 - a)]}$	q_b é a quantidade de soluto adsorvido; C_e a concentração da solução no equilíbrio; C_s a concentração para formar uma monocamada na superfície do adsorvente; a e q_p são constantes,
Freundlich (1.5)	$\log q_e = \log K_f + p \log C_e$	C_e é a concentração; K_f e p são constantes.

Brunauer, Emmet e Teller trabalharam um modelo para adsorção em camadas múltiplas, conhecida como a isoterma BET. BET é uma forma de isoterma de Langmuir que pode ser considerada para adsorção em multicamada. Todas as suposições relacionadas à uniformidade da superfície, distribuição dos sítios, e influências desprezadas dos sítios ocupados em sítios vizinhos são as mesmas da adsorção em monocamada de Langmuir [95].

Capítulo 2

2. Introdução Teórica as Técnicas de Caracterização de Materiais Poliméricos Utilizadas Nesta Dissertação

São muitas as técnicas disponíveis para a caracterização e análise de polímeros, o que muitas vezes pode levar a dúvidas quanto a mais adequada para alcançar os objetivos propostos [27]. As técnicas mais comuns, segundo a literatura, são as aplicadas também em outros campos da química, como por exemplo, o uso de espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR); a difração de raios-X (DRX); cromatografias; microscopias (óptica, eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TM) e de força atômica (FA); análise térmica (TG e DSC); viscosimetria e voltametria entre outras.

Nesta dissertação foram utilizadas as técnicas experimentais muito comuns na literatura: FTIR [27,96,97], DRX [27], viscosimetria [27], termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) [14,27,98,99,100]. Como análise complementar foi usada as técnicas de espectroscopia no Ultravioleta-Vísivel (UV-VIS) [101], espectroscopia de fluorescência (EF) [101, 102], espectroscopia Mössbauer (EM) [103], MEV [27,104], voltametria e medidas de resistividade [105,106]. A seguir é feito um resumo somente de algumas das técnicas experimentais utilizada nesta pesquisa.

2.1 Espectroscopia Mössbauer

O Efeito *Mössbauer* foi proposto em 1957 por *Rudolph L. Mössbauer* quando realizava seu trabalho de doutoramento em amostra sólida de ^{191}Ir . A espectroscopia Mössbauer (EM), Figura 2.1, é um processo nuclear que permite a emissão e absorção ressonante de raios gama (γ) sem a criação ou aniquilação de fônons da rede. A EM permite

observar características da interação do núcleo com sua vizinhança, e possui dependência com fatores externos, tais como temperatura, pressão, tensão, forma de preparo, aplicação de campo, etc. A EM é uma técnica que fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada [103, 107].

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer pode ser visto na Figura 2.1. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. A Figura 2.2 traz as principais interações MB [103, 107].

Não é uma técnica a ser aplicada diretamente no estudo de materiais poliméricos puros, mais é bastante eficiente no estudo de polímeros com carga inorgânica de composto que contenham átomos de K, Fe, Ru, W, Ir, Au, Sn, Sb, Te, I, Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Np [103,108,109,110].

O EM ocorre devido a transições nucleares decorrentes de absorção de raios γ sem recuo do núcleo, sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. O processo ressonante consiste na emissão de radiação γ por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Quanto o átomo fonte emite um fóton, o momento do fóton fornece um impulso de recuo para o átomo emissor. Neste caso há o movimento do átomo emissor no sentido contrário à trajetória do fóton. O mesmo ocorre com o átomo que recebe um fóton. Neste processo de emissão e absorção, a energia total δE é perdida, Figura 2.2 [103,107].

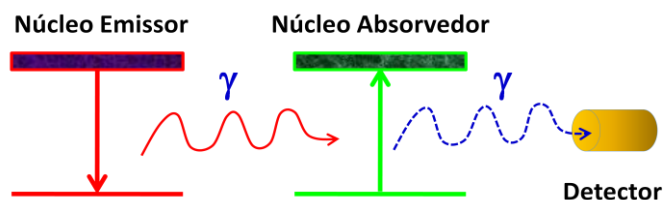


FIGURA 2.1 – Esquema simplificado da espectrometria Mössbauer.

O recuo causa um sério problema para se obter o espectro MB, pois, um fóton emitido por um nível de energia E_0 de um átomo não é absorvido por outro átomo o qual tem energia E_0 de absorção. A solução para este problema foi colocar os átomos num cristal. Com isso o processo de recuo devido ao fóton é para a rede inteira do cristal, logo a energia $2\delta E$ é completamente desprezível [103, 107].

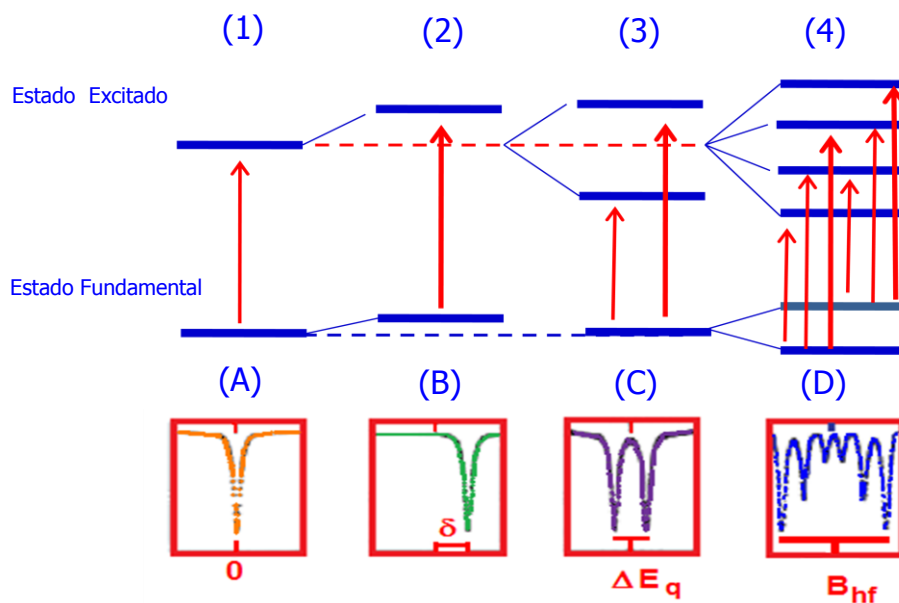


FIGURA 2.2 – Interações Hiperfinas na espectroscopia Mössbauer e seus respectivos espectros. (A) Núcleo livre; (B) Deslocamento isomérico; (C) Desdobramento quadrupolar; (D) Campo magnético hiperfino [107].

A compensação de eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos é feita colocando o emissor em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação γ seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito *Doppler* [103,107].

Das análises dos espectros Mössbauer resultam os parâmetros:

- **Deslocamento isomérico** - *Isomer-Shift* - (δ): parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra;
- **Desdobramento quadrupolar** (DEQ): parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;

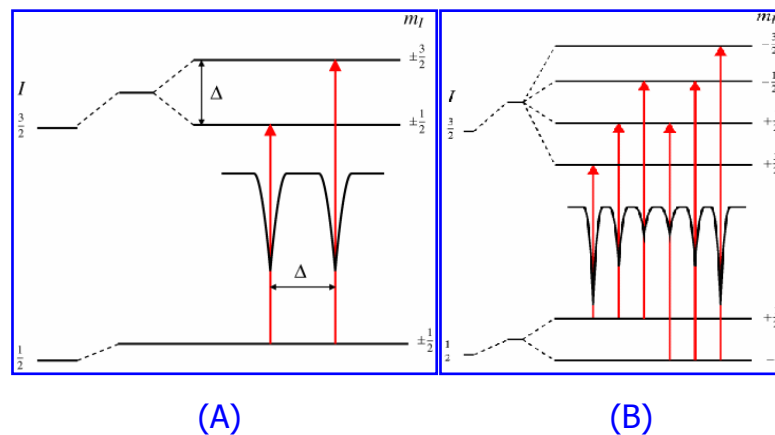


FIGURA 2.3 – Efeito da interação elétrica quadrupolar e interação magnética na espectroscopia Mössbauer. (A) *Quadrupole splitting for a 3/2 to 1/2 transition. The magnitude of quadrupole splitting, Delta, is shown;* (B) *Magnetic splitting of the nuclear energy levels* [107].

- **Campo Hiperfino**: parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

A Figura 2.4, mostra a interação corresponde ao efeito Zeeman nuclear devido a interação entre núcleos com momento magnético e um campo magnético efetivo (H) originado pelo próprio átomo Mössbauer, por sua vizinhança ou por algum agente

externo. Este campo pode ser originado por um desequilíbrio na densidade de spins de elétrons (H_s); interação dipolar entre o núcleo e momentos de spin atômicos (H_b); momento eletrônico orbital (H_L); e por um campo externo (H_{ex}).

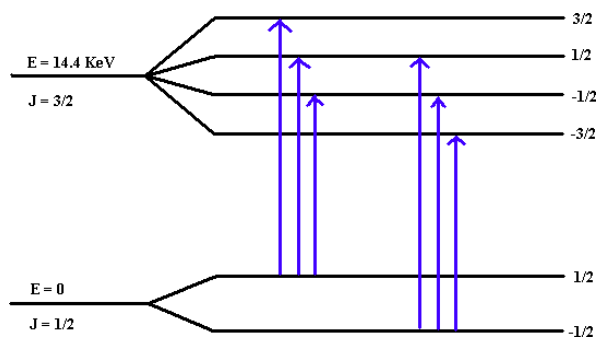


FIGURA 2.4 – Desdobramento do nível de energia causado pelo efeito Zeeman. A absorção do fóton é processada em uma destas linhas de excitação [107].

2.2 Difração de Raio X

Polímeros normalmente apresentam estrutura semicristalina ou amorfa, sendo o uso de DRX útil para a determinação do grau de cristalinidade de um material polimérico. A cristalinidade, juntamente com o peso molecular e a distribuição são parâmetros importantes para a determinação das propriedades químicas e físicas dos materiais poliméricos. Desde a década de 60 utiliza-se a difração de raios-X para o estudo da cristalinidade de polímeros [27,42].

Segundo *Canevarolo et al.* [27], o responsável pelo desenvolvimento da base de cálculo para interpretação dos dados do DRX em estruturas cristalinas foi *W. Ruland*, sendo que as condições necessárias para tal são:

- Os cristais devem apresentar poucas imperfeições;

- A organização dos cristais deve ser tridimensional;
- A distribuição dos cristais deve ser aleatória, ou seja, sem uma orientação preferencial;
- Devem-se usar métodos que permitam a separação dos picos cristalinos do espalhamento amorfo nos difratogramas.

Existem vários métodos para a determinação da cristalinidade de um polímero, como o DSC ou densidade, mais apenas com o uso de DRX se consegue a determinação da célula unitária do material [27].

A técnica de DRX se baseia no fato de uma fonte ao ser bombardeado por elétrons de alta energia emitem fótons de raios-X. Monocromadores fazem com que o feixe de radiação seja monocromático (faixas estreitas de comprimento de onda incidem sobre a amostra). Os detectores utilizados podem ser filmes fotográficos, ionização de sólidos ou gases e de cintilação. O grau de cristalização (C) e a largura de um cristal (L) podem ser determinados pelas equações 2.1 e 2.2 respectivamente, onde S_t é a área do total dos picos, S_a é a área do halo amorfo e S_c é a área do pico cristalino [27,42].

$$C = \frac{S_c}{S_t} \cdot 100 = \frac{S_c}{(S_c + S_a)} \cdot 100 \quad (2.1) \quad \text{e} \quad L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

Segundo Dong *et al.*, K é uma constante de *Scherrer*, que usualmente vale 0,89 para a PAN, β é o pico (em radianos), λ é o comprimento de onda dos raios-X e L é o tamanho do cristalito. O parâmetro $\hat{\alpha}(\text{arc})$ representa a área abaixo do pico $2\theta = 17^\circ$ [42].

2.3 Viscosimetria

Uma das formas de se determinar a massa molecular de um material polimérico é através da medida de viscosidade. Dentre as várias formas de determinação da viscosidade de um polímero, conforme pode ser visto na Tabela 2.1, a determinação da viscosidade intrínseca é a utilizada neste trabalho.

A relação entre a viscosidade intrínseca (η) e as massas moleculares viscosimétricas médias (M_n) pode ser descritas pela equação 2.2, Tabela 2.1, também conhecida como equação de *Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada* (MHKS), onde pode ser observada a equação 2.3 com os valores de **K** e **a** para a PAN. **K** e **a** são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura. A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da reta obtida entre a viscosidade reduzida (η_{red}) e a concentração da solução polimérica. A unidade é cm^3/g (CGI) ou m^3/kg (SI) [43, 111].

Tabela 2.1: Equações e definições relativas à medida da viscosidade.

Nome	Equação	Observações
A Mark-Houwink	$[\eta] = KM^a$ (2.2)	$[\eta] = 2,86 \times 10^{-4} M_n^{0,733}$ (2.3)
B Viscosidade Intrínseca	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$ (2.4)	Definição de viscosidade intrínseca
C Viscosidade Relativa (η_{rel})	$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0}$ (2.4)	η_{sol} é a viscosidade da solução polimérica η_0 é a viscosidade do solvente puro
D Viscosidade Específica (η_{sp})	$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$ (2.6)	É a razão, entre a diferença da viscosidade da solução e a do solvente puro.
E Viscosidade Inerente (η_{iner})	$\eta_{iner} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{C}$ (2.7)	É a razão logarítmica da viscosidade relativa e a concentração da solução.

2.4 Medidas Eletroanalíticas

As propriedades elétricas dos materiais têm grande importância no uso tecnológico, para o desenvolvimento, obtenção e caracterização de novos materiais. O comportamento elétrico dos sistemas é dependente de uma série de processos [112]. Para o estudo das propriedades elétricas da PAN foram utilizadas duas técnicas de medidas nesta dissertação: A voltametria cíclica e medidas de condutividade sob pressão. Abaixo, uma breve apresentação das duas técnicas.

2.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície de um eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a sua superfície. É classificada como uma técnica dinâmica devido à cela eletroquímica ser operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$), que é medida em função da aplicação controlada de um potencial (E). Esta técnica é baseada na medida da corrente em uma célula eletroquímica, Figura 2.5, sob condições de completa polarização de concentração, onde a velocidade de transferência de massa para a superfície do eletrodo limita a velocidade de oxidação ou redução da amostra. Todas as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar [101, 105].



FIGURA 2.5 - Modelos de células eletroquímicas da *Gamry Instruments*.

O eletrodo atrai espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir em sua superfície. As Espécies neutras também podem interagir com o eletrodo via adsorção. A reação eletródica é composta por uma série de etapas e para se descrever qualquer processo eletródico deve ser considerado primeiro, o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo, a reação que ocorre no eletrodo [105].

O registro de i versus E , é denominado voltamograma, Figura 2.6 [101,105].

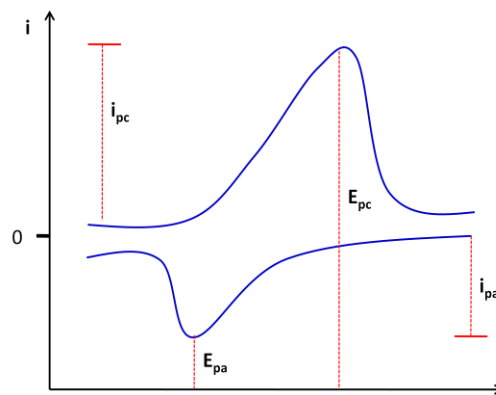
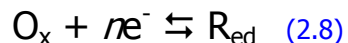


FIGURA 2.6 - Voltamograma cíclico com parâmetros típicos: E_{pa} é o potencial de pico anódico; E_{pc} é o potencial de pico catódico; i_{pc} é a corrente do pico catódico e i_{pa} é a corrente do pico anódico. Extraído de [105].

A passagem de corrente elétrica numa célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, onde há reações nos eletrodos (transferência de carga), movimentação de espécies na solução eletroanalítica e surgimento da polarização eletródica, ou seja, deslocamento do potencial dos eletrodos. O modelo de reação eletroquímica para a voltametria cíclica pode ser representado pela equação 2.8 [105].



A voltametria cíclica ocorre quando a partir de um potencial inicial (E_i) há a variação do potencial do eletrodo com uma velocidade de varredura (v) constante até um potencial catódico final (E_f) e então se retorna à mesma velocidade ao potencial inicial [101, 105].

A voltametria cíclica inicia-se com a aplicação do potencial em um determinado valor onde nenhuma redução ocorre e vai se aumentando o valor para regiões mais negativas (catódica) ocorrendo à redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração. Quando o potencial atingir um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre faz-se o ciclo no sentido inverso, até o valor inicial, e no caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. Como o voltamograma depende do mecanismo redox que o composto pode apresentar num dado tipo de eletrodo, a voltametria cíclica torna-se uma ferramenta imprescindível no estudo de mecanismos de reação [105].

2.3.2 Medidas de Condutividade Elétrica Sob Pressão

A condutividade elétrica (σ) de um material esta diretamente relacionada à sua resistividade (ρ , *electrical resistivity*). A resistividade é uma grandeza física que esta relacionada ao impedimento sofrido pelos portadores de cargas, sujeitos a ação de um campo elétrico, ao atravessarem o "material". A resistividade, diferentemente da resistência elétrica (R , *electrical resistance*), é uma propriedade intrínseca da matéria, não tendo dependência com as dimensões do corpo [112].

A resistência entre dois pontos de um material isotrópico, equação x.x, é dependente do potencial aplicado (V) e da corrente elétrica (i) e sua unidade é o Ω (ohm). A resistividade elétrica e relacionada à R através da equação 2.9, e sua unidade é Ωm (ohm por metro) [112].

$$R = \frac{V}{i} \quad (2.9) \quad \text{e} \quad R = \frac{\rho L}{A} \quad (2.10)$$

Os métodos mais utilizados para a medida da resistividade em sólidos são o método de duas pontas, também conhecido como de dois terminais que é um padrão recomendado

pela ASTM (D257-99) para materiais com resistência elétrica acima de $10^6\Omega$ e o método da sonda de quatro pontas [27,112].

O método de quatro pontas é uma recomendação padrão ASTM (F43-99) para medida de resistividade em materiais semicondutores. A utilização do método de quatro pontas esta relacionada à geometria da amostra e os fatores de correção necessários à obtenção do valor correto da resistividade [112].

A medição da condutividade elétrica do polímero macerado (em grãos) até a formação dos filmes devido à pressão é uma adaptação do método descrito por Gilmar *et al*. A técnica esta baseada no uso de um cilindro isolante (célula de carga) com furo central axial de área (A) onde as extremidades são seladas por eletrodos que pressionam o pó pela aplicação de uma força externa exercida por uma prensa. Em cada um dos eletrodos é instalado uma ponta de prova ligada a um ohmímetro que faz a medida da resistência elétrica (R), o cilindro e os eletrodos são montados de forma que é possível medir a distância que separa os eletrodos (L) [106]. A montagem do aparato utilizado esta descrita no Capítulo 3.

A condutividade (σ) é calculada utilizando a equação 2.10, onde L é a distância que separa os eletrodos, R a resistência e A é área do material, que corresponde à área do furo central do cilindro [106, 27].

$$\sigma = \left(\frac{A.R}{L}\right)^{-1} \quad (2.10)$$

A condutividade elétrica no material é dependente da combinação de fatores relativos à morfologia do material, da quantidade de contato entre as partículas, do tipo de empacotamento, do dopante, da umidade [69,112].

Capítulo 3

3 Material e Métodos

O Capítulo 3 corresponde à parte experimental realizada no desenvolvimento desta dissertação. Desta forma, estão descritos todos os materiais e métodos utilizados para a síntese da PAN e preparação dos filmes.

3.1 Síntese da Poliacrilonitrila

Todas as amostras de PAN utilizadas nesta dissertação foram sintetizadas pelo método de emulsão descrito por Sánchez-Soto *et al.* [40], conforme pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3.1. A síntese foi realizada pela adição de 50 mL de água deionizada, 0,5g de peróxido de benzoíla (Merck) e 25 mL de acrilonitrila como monômero (Vetec) em um erlenmeyer, com agitação, à temperatura de 60°C por um período de 2h. Após 2h de aquecimento pôde-se observar a formação de um polímero de cor branca. O material polimérico foi lavado cinco vezes em água destilada e separado da solução por filtração a vácuo. Em seguida, o sólido foi colocado numa estufa à temperatura de 60°C para secar por um período de duas horas e após a secagem o mesmo foi pulverizado. Obteve-se a massa de 9,4636g de PAN na síntese 1 (PAN-1).

Outras amostras de PAN foram sintetizadas da mesma forma (PAN-3, PAN-4), com exceção da síntese 2 (PAN-2), onde a temperatura da síntese foi variada até 80 °C. A massa de PAN-2 obtida foi de 11,7547g. A massa de PAN-3 e PAN-4 foram de 10,0514g e 10,0623g respectivamente. Os rendimentos com as respectivas massas desta síntese são apresentados no Capítulo 4.

Todas as amostras tiveram alíquotas separadas para caracterização com as técnicas de viscosimetria, TG, DSC, DRX e FTIR.

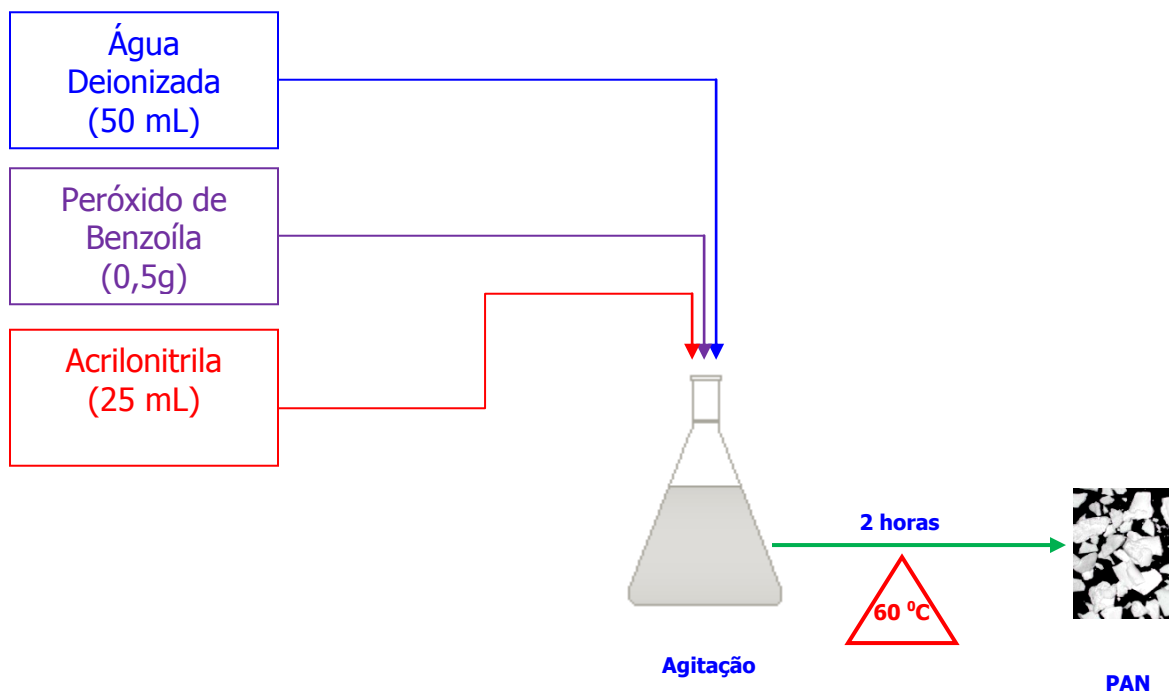


FIGURA 3.1 – Esquema da síntese de PAN pelo método de emulsão. A Síntese química da PAN produz agregados poliméricos que são apresentados na fotografia em preto e branco do esquema.

3.2 Medidas de Viscosidade e Determinação da Massa Molar

Nas medidas das viscosidades foram utilizadas oito soluções de PAN em dimetilformamida (DMF), conforme as massas (g) de PAN, volume (mL) de DMF e densidade (g/mL), apresentada na Tabela 3.1. A PAN foi pulverizada, pesada e diluída em balões de 25,00 mL, colocada em banho de ultra-som – aparelho Thornton – T.14 – por cinco horas a temperatura de 27°C. Para cada amostra foi medida a densidade. A

viscosidade foi medida no viscosímetro Schott CT-52 acoplado ao banho termostático da Nova Ética a temperatura de 20°C.

Tabela 3.1: Dados das soluções de PAN para medidas da viscosidade

Nº Balão	1	2	3	4	5	6	7	8
Volume de DMF (mL ± 0,02)	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Massa de PAN (g ± 0,0001)	0,0087	0,0222	0,0229	0,0924	0,1501	0,2064	0,2803	0,4510
Concentração (g/L ± 0,01)	0,35	0,89	0,92	3,69	6,00	8,26	11,21	18,04
Densidade (g/mL)	9,4089	9,4515	9,4569	9,4625	9,4799	9,8256	9,9012	9,4480

Foram medidos cinco tempos de corrida para cada uma das alíquotas de 11,00 mL de cada um dos balões (t em segundos) e calculado o tempo médio (t_M em segundos) usando capilar número 513 (10/100) e com a constante do capilar igual a 0,01535 mm².s⁻².

3.3 Tratamento Térmico, alcalino e ácido da Poliacrilonitrila

No tratamento térmico da PAN foram usados 8,0 g do material sintetizado, que foram adicionadas a um béquer, aquecido a 170°C por um período de 2 horas em banho de óleo mineral. O material recebeu o nome de PAN-N-TT, onde N é o número da síntese. Após o tratamento térmico uma alíquota 1,0 g foi separada para análise e caracterização. Ao restante da PAN adicionou-se 20 mL de uma solução concentrada de NaOH (Vetec) e o sistema foi aquecido por um período de 30 minutos a temperatura de 100°C, o resultado foi chamado de PAN-N-TTA. Outra alíquota de 1,0g foi separada para análise e caracterização. Ao final do aquecimento, adicionou-se 25 mL de HCl concentrado (Vetec) ao produto do tratamento alcalino. Obteve-se um material com características elásticas e bem fibroso de cor escura. O material recebeu o nome de PAN-N-TTAA.

3.4 Extração da Clorofila

A extração de clorofila foi realizada de acordo com o método descrito na literatura [48] Figura 3.2. Foram utilizadas folhas de mangueira (*Mangifera indica L.; Anacardiaceae*) coletadas na região de Vitória – ES. Para cada extração foram utilizados aproximadamente 10,0g de folhas novas, que foram lavadas com água destilada, cortadas em pedaços menores, mergulhadas em água morna de 1 a 2 minutos, secas e colocadas em um erlenmeyer, onde foram adicionados 25,0 mL de DMF. O conjunto foi coberto com papel alumínio e colocado na geladeira, a temperatura média de 8°C, para extração por 72 horas.

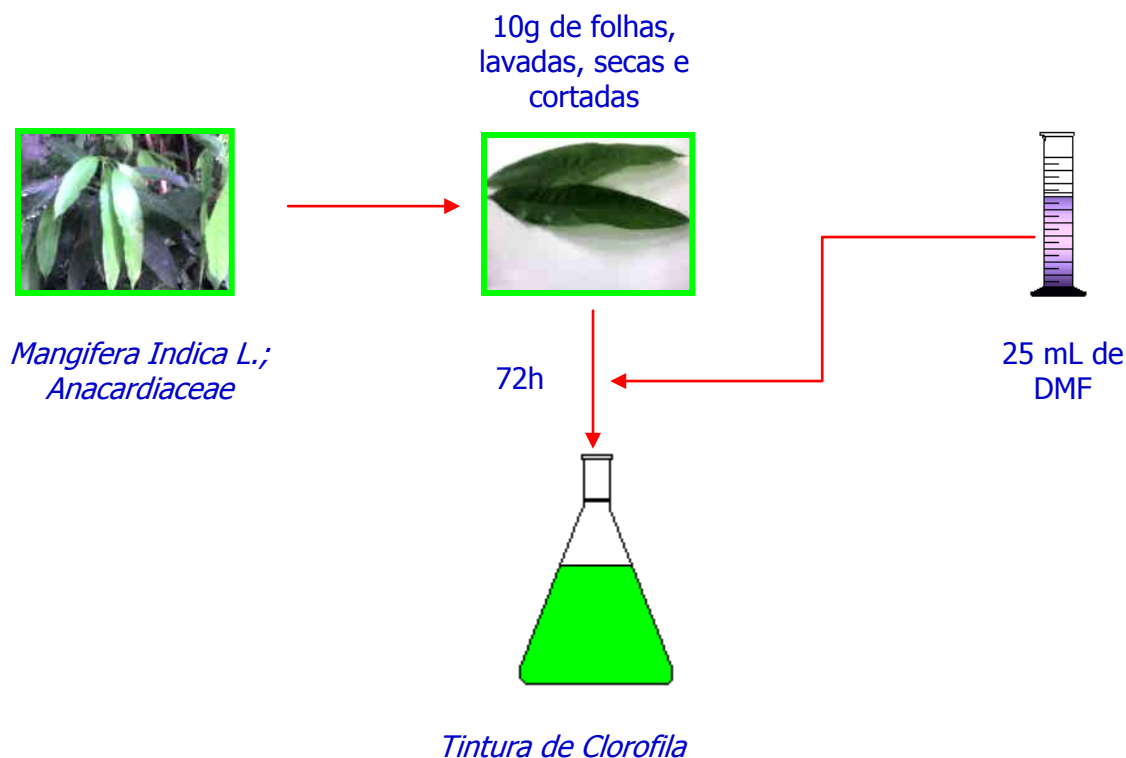


FIGURA 3.2 – Esquema da extração da clorofila, segundo método descrito na literatura [48].

Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10,0 mL para caracterização usando espectroscopia no UV- VIS e de fluorescência. Outra alíquota foi separada para o teste de degradação na presença de luz, onde 5,0 mL de Clorofila foram colocadas em um tubo de ensaio deixado fora da refrigeração, sob luz natural. Após a degradação a amostra foi caracterizada usando espectroscopia UV- VIS e de fluorescência.

3.5 Preparo da Solução padrão de Citocromo C

Para o preparo das soluções de Cyt-c foi utilizado o citocromo C de coração de cavalo, sem previa purificação (*Cytochrome C, Horse Heart Muscule, 90%*) da *Acrós Organics* (New Jersey, USA), M_w 12.360 g/Mol. O Cyt-c foi diluído em 5,0 mL de água bidestilada com pH neutro (pH 7,0) ou em água acidificada HCl (Vetec) (pH 6,0) a temperatura ambiente, medido em um pHmetro modelo 330i/SGT da WTW - *Wissenschaftlich Technische Werstätten*. Para o preparo do Cyt-c em DMF foram utilizados 5,0 mL de DMF com HCl (Vetec) (pH 6,2). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS.

3.6 Preparo dos Filmes de Poliacrilonitrila

Os filmes de PAN foram produzidos de três formas:

- Pela adição de não solvente;
- Por compressão da PAN;
- Por remoção do solvente por evaporação.

Para preparação dos filmes de PAN, foram utilizados 10,00 mL de PAN previamente dissolvida em DMF, espalhada sobre placas de Petri. Em seguida o conjunto foi mergulhado em água destilada, obtendo-se um filme rugoso de PAN. Os filmes mais grossos (pastilhas) foram obtidos por compressão de 0,01 a 1,0g de PAN sob uma pressão de 400 psi em uma prensa da marca *Carvel Laboratory Press*, modelo C.

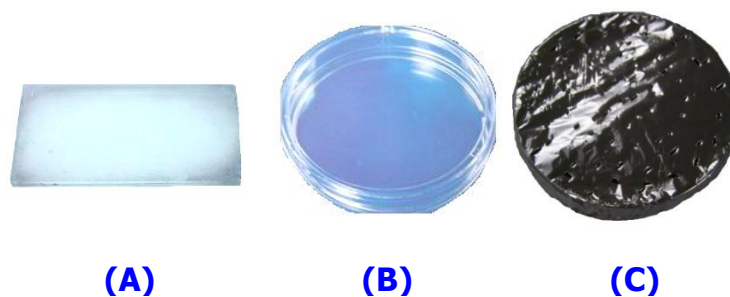


FIGURA 3.3 – Conjunto usado para obtenção dos filmes de PAN: (A) – Placa de vidro; (B) – Placa de Petri; (C) – Conjunto levado à estufa devidamente coberto com papel alumínio

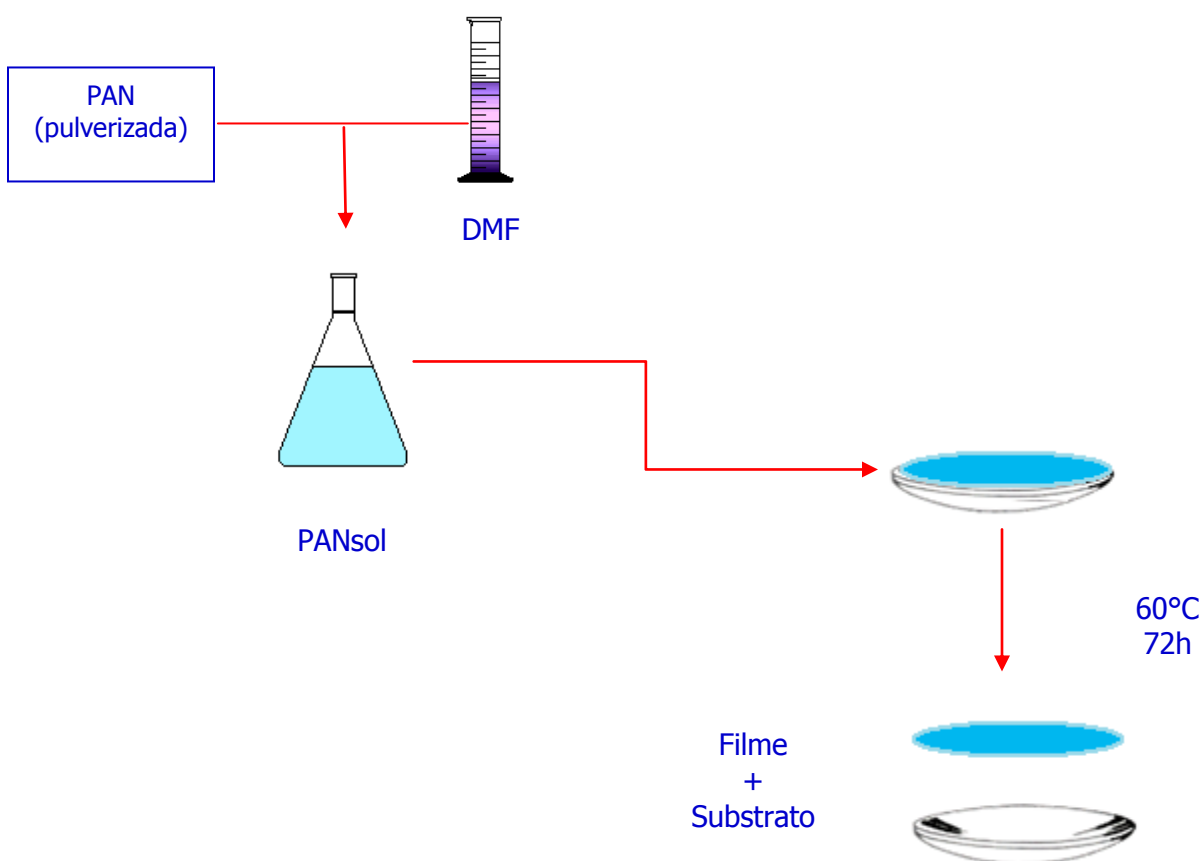


FIGURA 3.4 – Esquema do preparo dos filmes de PAN por evaporação dos solventes.

No processo de remoção do solvente, foram obtidos os filmes ultrafinos e médios sobre placas de vidro, Figura 3.3(A), e placas de *petri*, Figura 3.3(B). Para isso foi utilizado entre 2 a 10 mL da solução padrão de PAN (dependendo da espessura que se desejava do filme) despejada diretamente sobre a placa, de forma a se espalhar completamente sobre o substrato. O conjunto foi coberto com papel alumínio com pequenos furos, Figura 3.3 (C), e levado a estufa por 24 horas a 60°C. A Figura 3.4 mostra o esquema de obtenção dos filmes por remoção do solvente.

3.7 Adsorção de Clorofila a Poliacrilonitrila

Na adsorção da Chl aos filmes ultrafinos, 5,0 mL de solução PANsol foram espalhadas sobre placas de vidro. O filme formado foi resfriado e 50,0 µL de Clorofila em DMF foi colocada sobre ele com uma micropipeta. O conjunto foi mantido a temperatura 10°C, protegido da luz até a evaporação do solvente. Outros filmes foram preparados com volumes de 60 µL a 300 µL de Chl.

Para adsorção da Chl nas pastilhas de PAN, 1,0 mL de clorofila extraída em DMF foram depositadas sobre 0,20 g de PAN devidamente pulverizada e mantido na temperatura de 10°C, protegido da luz até a evaporação do solvente. Após o conjunto foi prensado a uma pressão de 400 psi. Para produção das pastilhas foram usadas PAN, PAN-TT, e PAN-TTA. No caso da adsorção à PANsol ou a PANcol, 1,0 mL de clorofila foram depositadas com o uso de uma pipeta diretamente sobre 5,0 mL de solução PANsol.

3.8 Adsorção de Citocromo c a Poliacrilonitrila

As soluções de Cyt-c foram preparadas usando 0,0114g de citocromo C em 10,0 mL de água destilada levemente acidificada, Figura 3.5. Esta solução foi guardada sob refrigeração, 5°C. Para a adsorção de Cyt-c aos filmes ultrafinos, 5,0 mL de PANsol foram espalhadas sobre placas de vidro e colocadas na estufa por 24 h a 60°C. O filme

formado foi resfriado e volumes de 10,00 μL a 300 μL de solução de Cyt-c em DMF foram colocadas adicionados com uma micropipeta. Os conjuntos foram aquecidos a 55°C em uma estufa por 72 h, até a evaporação do solvente.

Para adsorção de Cyt-c as pastilhas de PAN, 300,00 μL de solução de Cyt-c foram depositadas sobre 0,20g de PAN devidamente pulverizada. O conjunto foi aquecido a 55°C por 72 h, até a evaporação do solvente. Após, o conjunto foi prensado a uma pressão de 250 psi. Para produção das pastilhas foram usadas PAN pura, PAN tratada termicamente, PAN-TT e PAN-TTAA.



FIGURA 3.5 – Solução padrão de citocromo C utilizada

No caso da adsorção à PANsol ou a PANcol, 100,00 μL de solução de Cyt-c foram depositadas com o uso de uma pipeta diretamente sobre 5,0 mL de PANsol.

3.9 Dopagem da Poliacrilonitrila com sais Fe (II) e Fe (III) e K^+

Na dopagem das pastilhas de PAN com Fe (II), 0,22g de PAN pura foram misturadas a 0,164g de cloreto de ferro (II), FeCl_2 , (Vetec). O conjunto foi prensado a uma pressão de 400 psi (2,76 MPa) em uma prensa da marca *Carvel Laboratory Press*, modelo C. Para a dopagem das pastilhas de PAN com Fe (III), 0,2251g de PAN pura foram misturadas a 0,164g de cloreto de ferro (III) P.A, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Neo Comercial). O conjunto foi prensado a uma pressão de 2,76 MPa. O mesmo procedimento foi realizado para a PAN-TT, PAN-TTA e PAN-TTAA em solução alcoólica e em DMF.

Para dopagem dos filmes de PAN, com remoção do solvente, foram utilizados 5,0 mL de solução padrão de PAN em DMF colocadas sobre placas de petri. Em seguida, 0,5 mL de soluções previamente preparadas, 0,1 mol/L de Fe (II) e Fe (III) com FeCl₂ (Vetec) e FeCl₃.6H₂O (Neon Comercial) respectivamente, foram misturadas a 5,0 mL de PANsol ou PANcol e colocadas sobre placas de petri. O conjunto foi coberto com papel alumínio igual à Figura 3.3(C), e secados a estufa por 72 h a 60°C. As pastilhas de PAN dopadas com Fe (II) ou Fe (III) foram obtidas pela adição de 0,5 mL de soluções 0,1 mol/L de Fe (II) e Fe (III) sobre a PAN pura, PAN-TT e PAN-TTA.

Para a adsorção de K⁺ na PAN foi adotado os mesmos procedimentos relatados anteriormente, utilizando KCN (Vetec) como dopante.

3.10 Caracterização dos Materiais por FTIR

As amostras de PAN, filmes e o Cyt-c foram caracterizadas por FTIR, utilizando os espectrofotômetros FTIR da marca *Prospect-IR* e *Parkin Elmer*. Todas as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (INSTRUMENT LABS) prensadas sob pressão de 2,76 MPa utilizando uma prensa Modelo C da *Carvel Laboratory Press*.

3.11 Caracterização por Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura de 300K, num ciclo fechado de He da marca APD/Cryogenics, após 24h, no Espectrômetro Mössbauer do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria do Departamento de Física, UFES (LEMAG).

3.12 Caracterização dos Materiais por Análise Térmica

Os DSC das amostras de PAN foram obtidos no *equipamento Differential Scanning Calorimeters Q200 da TA Instruments*, em atmosfera de N_2 , 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10,0 mL/min de 0 a 500°C. Os DSC dos filmes PAN-Cyt-c, PAN-FeII e PAN-ChI foram obtidos nas mesmas condições, no intervalo de 0 a 300°C e 0 a 350°C respectivamente. O equipamento pertence ao LabPetro.

As curvas TG foram obtidas no aparelho *Thermogravimetric Analysis Q600 da TA Instruments*, em atmosfera de N_2 , 10 mL/min, com taxa de aquecimento de 20,0 mL/min para todas as amostras. A PAN foi aquecida no intervalo de 0 – 1000°C, enquanto os filmes foram aquecidos no intervalo de 0 – 700°C.

3.13 Microscopia

As microscopias foram obtidas no equipamento Shimadzu SSX-550 *Scanning Electron Microscope*, do departamento de Física da UFES. As microscopias foram realizadas sem tratamento prévio das amostras ou dos filmes sintetizados. No caso das amostras com baixa visualização na microscopia, foi realizada a deposição de ouro. As metalizações ocorreram num vácuo de plasma 20,0 Pa, com 6,0 mA corrente por um período de 3,0 min, realizadas em uma câmara de metalização a vácuo da marca *Shimadzu IC-50 Ion Coater*, Figura 3.6.



FIGURA 3.6 – Câmara de metalização *Shimadzu IC-50 Ion Coater*

3.14 Medidas de Resistividade Elétrica dos Materiais Sintetizados

Para as medidas de resistividade elétrica DC foi utilizado um cilindro de acrílico com 7,5 cm de altura, perfurado internamente com um diâmetro de 6,5 mm onde se encaixam dois pistões de cobre que servem de contato do material a ter sua resistividade medida. Cada pino tem cabeça circular com diâmetro de 5,0 cm que se encaixa no cilindro de acrílico.

A base de cada pistão possui encaixes para as duas sondas, onde é efetuada a condução de corrente, Figura 3.7. O pistão maior tem 6,0 cm de altura com base de 1,0 cm. O pistão menor tem 1,5 cm de altura com base de 1,0 cm. O peso total do conjunto vazio é de $(601,572 \pm 0,001)$ g. Todo o conjunto foi isolado de contato com a prensa por duas placas de teflon[®].

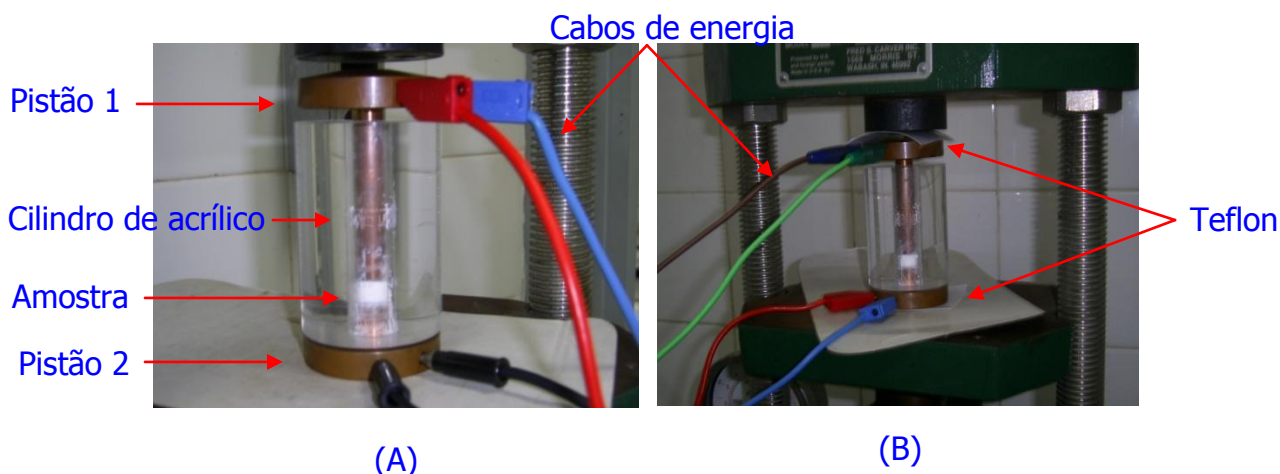


FIGURA 3.7 – Cilindro de acrílico utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Detalhe da armação do cilindro com a amostra, pistões e cabos ligados; (B) Detalhe do isolamento do cilindro com placas de teflon[®].

Como fonte de tensão DC e para a medida de resistência foi utilizado um Multímetro Digital 3440 A1 *Digital Multimeter* da Agilent. Para realização de pressão sobre o sistema foi utilizado uma prensa Modelo C da *Carvel Laboratory Press*, Figura 3.8.

A medida de resistência da PAN-FeIII em solução alcoólica foi utilizado filme com massa de 0,23g com largura de $(6,4 \pm 0,01)$ mm e espessura (L) inicial de $(3,9 \pm 0,01)$ mm. O material foi colocado dentro do tubo de acrílico, fechado com os pinos ligados ao multímetro por quatro cabos, após foi passada uma corrente DC e procedeu-se a medida da resistência em kilo ohm ($K\Omega$). O multímetro estava regulado para medida de resistência com a função 4W ativada. A medida inicial foi feita a pressão atmosférica (1,0 atm que equivale a 14,69 psi). Após a primeira medida foi efetuado um aumento gradual de pressão a 50, 200, 300, 350, 450, 500 e 550 psi respectivamente. Para cada intervalo de aumento de pressão foi efetuado três medidas de resistência (três leituras) no intervalo de um em um minuto.



FIGURA 3.8 – Material utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Multímetro e fonte DC modelo 33401 A da Agilent; (B) Multímetro ligado ao cilindro dentro da prensa.

A resistividade da PAN-FeII após tratamento térmico e químico foi feita em filme com massa de 0,1777g com diâmetro de $(6,4 \pm 0,01)$ mm e espessura inicial de $(5,6 \pm 0,01)$ mm. O procedimento foi idêntico ao anterior, sendo que os intervalos de pressão foram de 50, 250, 450 e 750 psi e as leituras da resistência de três em três minutos. A resistência foi medida em mega ohm ($M\Omega$). A espessura final do filme foi de $(1,9 \pm 0,01)$ mm.

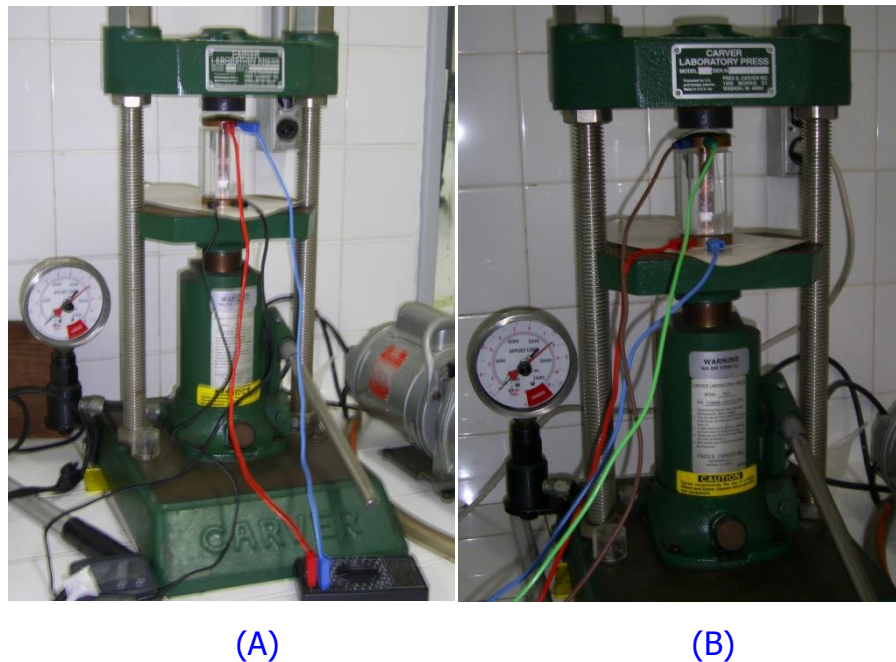


FIGURA 3.9 – Material utilizado para medidas de resistividade elétrica DC das amostras sintetizadas. (A) Vista lateral da prensa modelo C da *Carvel Laboratory Press*, (B) Vista frontal da prensa e cilindro com amostra.

Também foram efetuadas as medidas de resistência de outras amostras conforme os dados:

- Amostra de PAN dopada com Fe (III) após tratamento alcalino e ácido – massa de 0,3455g, L_{inicial} de $(4,4 \pm 0,01)$ mm, intervalo de tempo de três em três minutos e variação de pressão de 50, 250, 450 e 750 psi. O valor de L_{final} do filme foi de $(2,1 \pm 0,01)$ mm. A resistência foi medida em $K\Omega$.
- Amostra de PAN dopada com 1,0 mL de solução de FeCl_3 0,1 mol.L⁻¹ e solvente removido por aquecimento em estufa a 60 °C – massa de 0,1327g, $L_{\text{inicial}} = (6,4 \pm 0,01)$ mm; intervalo de tempo de três em três minutos e variação de pressão de 50, 250, 350, 500 e 550 psi. O valor de L_{final} do filme foi de $(0,03 \pm 0,01)$ mm. A resistência foi medida em $M\Omega$.
- Amostra prensada de PAN-2-TT com massa de 0,2151g dopada com 300 μL de solução padrão de Cyt-c, com $L_{\text{inicial}} = (3,10 \pm 0,01)$ mm.

- Amostra prensada de PAN dopada com 100 μL solução KCN $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, 100 μL de solução KOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 300 μL de solução padrão de Cyt-c, com $L_{\text{inicial}} = (4,90 \pm 0,01) \text{ mm}$.

A medida da espessura e largura dos filmes foi efetuada com paquímetro. A umidade do ambiente estava controlada e a temperatura em 25°C . Todos os filmes tinham área de $3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

3.15 Caracterização dos Materiais por Análise Elementar

As medidas de análise elementar foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos, LabPetro, UFES. Foi utilizado o equipamento Flash EA1112 CHNSO da *Thermo Electron Corporation*. Todas as medidas foram feitas em duplicatas.

3.16 Voltametrias Cíclicas

As voltametrias cíclicas foram realizadas usando o analisador eletroquímico e potenciostato modelo MQPG0-1 da Microquímica com celas eletroquímicas de vidro convencional de 70 mL de três eletrodos interfaciado a um microcomputador.

Para a realização das voltametrias foram utilizadas soluções $0,0222 \text{ g/L}$ de PAN em $25,0 \text{ mL}$ de DMF (PANsol) e soluções $0,01 \text{ mol/L}$ de FeCl_2 e $0,01 \text{ mol/L}$ de FeCl_3 (Merck); foram utilizados eletrodos de Pt e como auxiliar de trabalho e para referência calomelano e em celas eletroquímicas convencionais. Para solução do eletrólito de suporte foi utilizado NaCl (Vetec) $0,5 \text{ mol/L}$. Em todos os procedimentos foram adicionados à cela aproximadamente 35 mL de solução de NaCl $0,5 \text{ mol/L}$ e 15 mL de Fe(II) ou Fe(III) respectivamente, sendo medido o potencial de repouso para cada solução.

Para a solução de Fe(II), o potencial de repouso foi determinado em $-0,022\text{V}$, sendo realizado a voltametria cíclica até $1,0\text{V}$ a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Foram adicionados $5,0\text{ mL}$ de PANsol e realizado novo ciclo. Após foram adicionados mais $5,0\text{ mL}$ e realizados novos ciclos até completar a adição de $15,0\text{ mL}$ do polímero. A solução de Fe(III), o potencial de repouso foi de $+0,12\text{V}$, sendo realizado a voltametria cíclica até $1,0\text{V}$ a $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Foram adicionados $5,0\text{ mL}$ de PANsol e realizado novo ciclo. Após, foram adicionados mais $5,0\text{ mL}$ e realizados novos ciclos até completar a adição de $15,0\text{ mL}$ do polímero.

3.17 Determinação das Isotermas de Adsorção

Foram construídas curvas padrões utilizando soluções de FeCl_3 e Cyt-c em concentrações de $0,1\text{ mol/L}$ e diluídas para medidas da absorção no UV-VIS. Para a determinação das Isotermas de adsorção, foram preparadas diferentes massas de PAN colocadas na presença de diferentes concentrações dos adsorventes em banho termostático sob agitação (modelo TE-093 da *Tecna*) a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ por 72h. A cada 3h foram realizadas medidas da absorção no UV-VIS.

Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

Os resultados deste trabalho e sua discussão estão agrupados por itens de acordo com cada procedimento utilizado visando facilitar o entendimento dos resultados, pois as caracterizações dos materiais foram realizadas através do uso de muitas técnicas. As caracterizações dos materiais obtidos foram feitas por DRX, espectroscopia de absorção UV-VIS, TG, DSC e FTIR. Os filmes, colóides e as soluções obtidas foram caracterizados pelas técnicas já mencionadas e ainda por espectroscopia Mössbauer, voltametria e medidas de condutividade conforme a possibilidade de cada amostra. Alguns dos resultados foram comparados com os da literatura, outros são inéditos e assim poderão fornecer novas informações para o enriquecimento experimental nesta área de pesquisa, contribuindo para uma melhor compreensão na obtenção de filmes da PAN.

4.1 Rendimento e Cálculo da Massa Molecular da PAN

A síntese da PAN é uma reação de adição, que ocorre conforme a reação mostrada no item 1.6 do Capítulo 1 (Figura 1.8, pg. 32). Neste trabalho foram realizadas quatro sínteses do polímero, com o objetivo de se obter um material com rendimento acima de 77%. Na Tabela 4.1 são apresentados dados do rendimento das sínteses, demonstrando que foram obtidos de acordo com o esperado. Na comparação dos rendimentos obtidos com os da literatura observou-se que o resultado está de acordo com o de *Sherigara et al.* [17] que obteve um rendimento na faixa de 44 a 86 % usando o método de eletropolimerização.

Tabela 4.1: Rendimentos das sínteses da PAN

Síntese PAN	Vol AN (mL) ($\pm 0,01$)	Massa de AN(g) ($\pm 0,01$)	Massa de Peróxido de Benzoíla (g) ($\pm 0,0001$)	Massa de PAN obtida (g) ($\pm 0,02$)	Rendimento (%)
PAN-1	25,00	12,15	0,5003	9,46	77,86
PAN-2	25,00	12,15	0,5008	11,75	96,71
PAN-3	25,00	12,15	0,5001	10,05	82,72
PAN-4	25,00	12,15	0,5004	10,06	82,80

A massa média da PAN determinada por medidas de viscosidade (Tabela 3.1, pg. 62), calculada pela equação 2.1, pg. 32, forneceu o valor médio de $140,24 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a PAN-1 e PAN-2 sendo concordante com o valor da literatura que está na faixa de 3 a $220 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ [111].

4.2 Caracterização por DRX

Na caracterização da PAN por DRX foram utilizadas amostras de PAN-1, PAN-2 e PAN-3. A amostra PAN-1 apresenta três picos de difração em 2θ igual a $17,02^\circ$; $27,67^\circ$ e $29,67^\circ$, Figura 4.1(B). Em todas as outras amostras há um pico intenso em $0,5 \text{ nm}$ ($2\theta=17^\circ$) correspondente ao plano (100), e a aproximadamente $0,3 \text{ nm}$ ($2\theta=29^\circ$) correspondente ao plano (101). Tanto as amostras de PAN-2 quanto as de PAN-3 apresentaram difratogramas com picos de difração em 2θ igual a $16,9^\circ$, $27,48^\circ$ e $29,48^\circ$, Figura 4.2(B) e (C) respectivamente. A forma dos picos por volta de $2\theta = 17^\circ$ e $2\theta = 27^\circ$ mostra que as amostras do polímero sintetizado apresentam estrutura semicristalina e possuem cristalinidade idêntica a encontrada na literatura [40, 42].

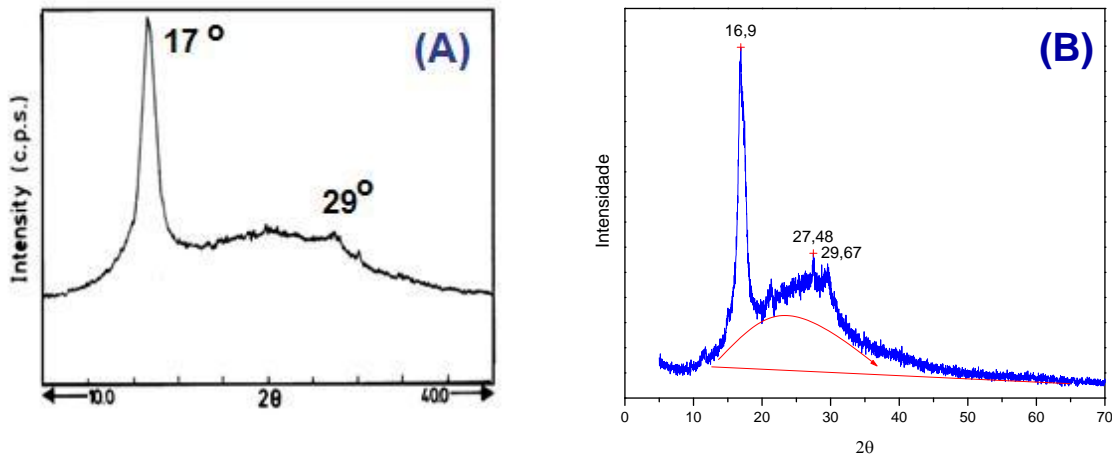


FIGURA 4.1 – Difratogramas da poliacrilonitrila – (A) DRX PAN literatura [40] (B) DRX PAN-1 pura mostrando curva original (Azul Navy), a linha-base utilizada para o cálculo da área do halo amorpho (vermelho) para a determinação do grau de cristalinidade do polímero.

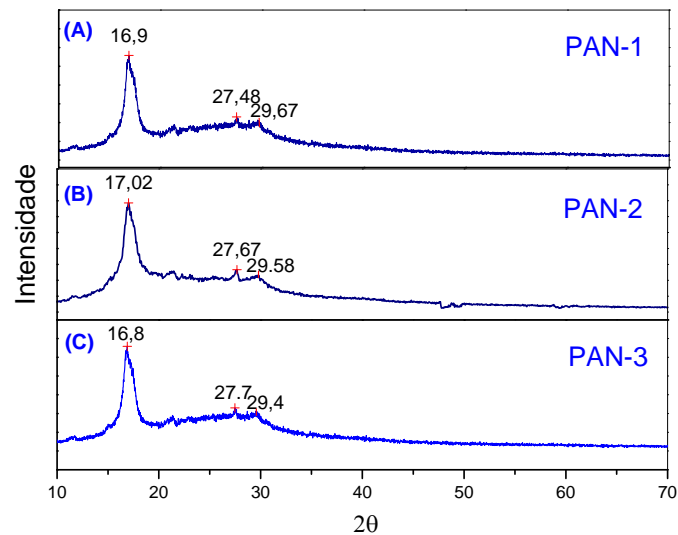


FIGURA 4.2 – Difratogramas da PAN – (A) DRX PAN-1; (B) DRX PAN-2; (C) DRX PAN-3.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado pela equação 2.1, pg.54 conforme já discutido no item 2.2, Capítulo 2, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Grau de cristalinidade da poliacrilonitrila sintetizada

Polímero	Área do halo amorfo (nm) - S_a	Área do pico cristalino $2\theta = 17^\circ$ (nm) - S_c	Área do pico cristalino $2\theta = 27^\circ$ (nm) - S_c	Grau de cristalinidade (C%)
PAN-1	17296,84	1682,93	74,71	10,16
PAN-2	11865,38	2674,05	55,89	23,00
PAN-3	11638,06	1243,80	24,38	10,89

Os dados obtidos na Tabela 4.2 para o grau de cristalinidade da poliacrilonitrila sintetizada mostraram uma característica semicristalina e que são confirmados por outros pesquisadores que realizaram estudos semelhantes [18,40].

Os difratogramas na Figura 4.3 apresentam uma grande influência da taxa de cristalização, quando é adsorvida uma carga no filme polimérico, onde o efeito da mistura de 3% de $FeCl_3$ (A) e 10% (B) na PAN pode ser observado através do aumento do número de picos. Este maior número de picos é devido ao sal misturado ao polímero, conforme dados da literatura [113].

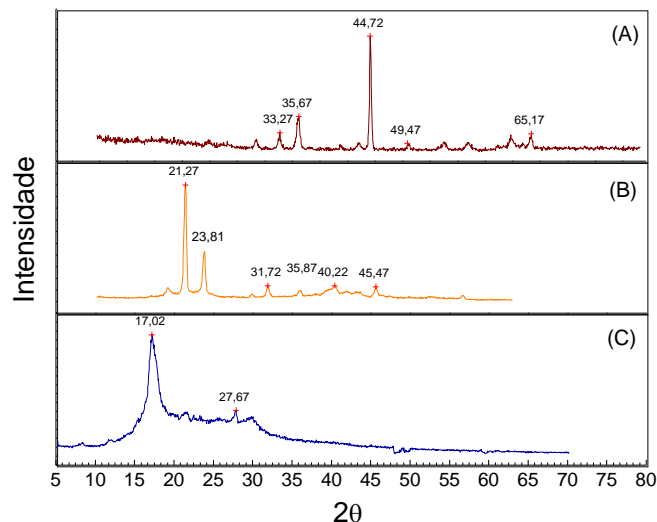


FIGURA 4.3 – Comparação entre os Difratogramas da PAN pura com Fe (III) (A) DRX PAN com 3% de $FeCl_3$; (B) DRX da PAN com 10 % de $FeCl_3$ (B) DRX da PAN [113].

4.3 Obtenção dos filmes da PAN

O resultado da adsorção de Fe(II), Fe(III), Cyt-c e Chl na PAN, juntamente com os tratamentos químicos e térmicos gerou a obtenção de materiais com características distintas do polímero original, como é observado na Figura 4.4 numa representação visual, pois as características destes materiais serão discutidas ao longo deste Capítulo. Na Figura 4.4 observam-se os materiais sintetizados (filmes, pó ou coloidal). A Figura 4.4(D) mostra a PAN após ser pulverizada, formando um pó branco finamente dividido. O polímero após tratamento térmico (PAN-TT) apresenta coloração bege, Figura 4.4(E). Todos os materiais apresentam colorações características, dependendo da substância adsorvida, Figura 4.4 – (A), (B), (I) e (J). A PAN no estado coloidal, obtido pela dissolução de excesso do polímero em DMF com posterior envelhecimento (60 dias) apresenta coloração característica, Figura 4.4(G) e (H).



FIGURA 4.4 – Vários materiais obtidos durante esta dissertação. (A) PAN-TT com adsorção de cty-c; (B) PAN-TT com adsorção de potássio; (C) PAN com adsorção de cty-c; (D) PAN pura pulverizada; (E) PAN-TT; (F) pastilha de PAN com filme de ouro na superfície; (G) e (H) bulk de PAN em DMF (PANcol); (I) Filme de PAN-Cyt-c; (J) Filme de PAN-FeIII.

A Figura 4.5 mostra detalhes sobre a produção dos filmes de PAN. Nela é possível observar o processo de deposição de soluções de Chl, Cyt-c e Fe(III) sobre um filme de PAN pré-preparado. Com o passar do tempo a Chl é a primeira a se misturar ao filme. Isso ocorre devido a Chl ter sido preparada em DMF que é um bom solvente para a PAN. Com a secagem do solvente, a Chl estará dissolvida no filme. Quanto ao Cyt-c e o Fe(III), estes demoram mais a se depositar sobre o filme devido terem sido preparados em solução aquosa. A Figura 4.6 mostra detalhes da produção de filmes de Fe(II) e Fe(III). A Figura 4.6(A) mostra a PAN em DMF, com a dissolução de 5mL de solução de FeCl_3 antes da secagem em estufa. A Figura 4.7(B) mostra o aspecto e um filme de PAN preparado pela dissolução de 10mL de Fe(III), seco em estufa a 60°C . As Figuras 4.6(C) e (D) apresentam os filmes preparados com Fe(II). Os filmes de PAN-FeII obtidos sobre as placas de petri, apresentaram cor amarela clara, são quebradiços a qualquer esforço, conforme pode ser observado na Figura 4.6(B).

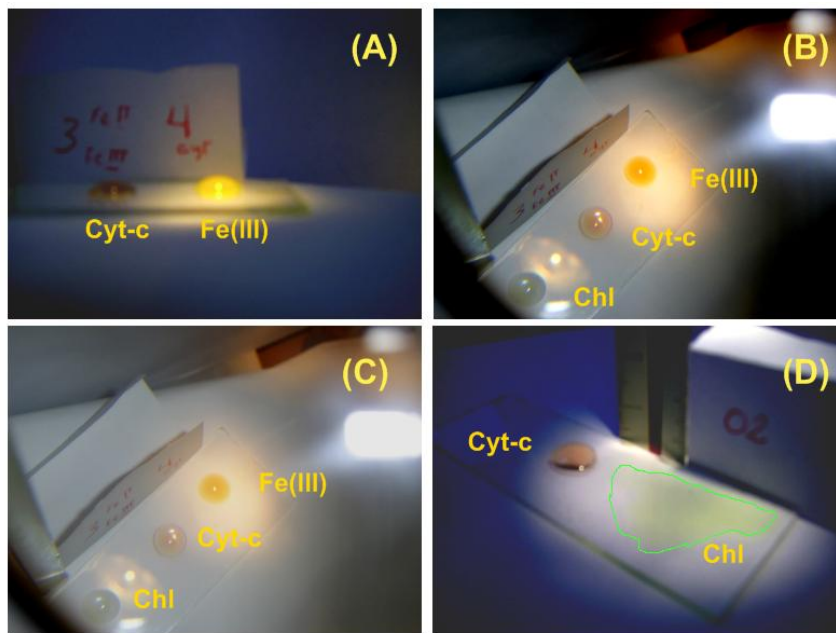


FIGURA 4.5 – Preparação de Filmes da PAN (A) Deposição de soluções de Cyt-c e Fe(III) em filme de PAN; (B) Comparação entre as deposições de soluções de Chl, Cyt-c e Fe(III); (C) Aspecto das deposições após 20min; (D) Aspecto da solução de Chl (mancha verde marcada) após 30 min.

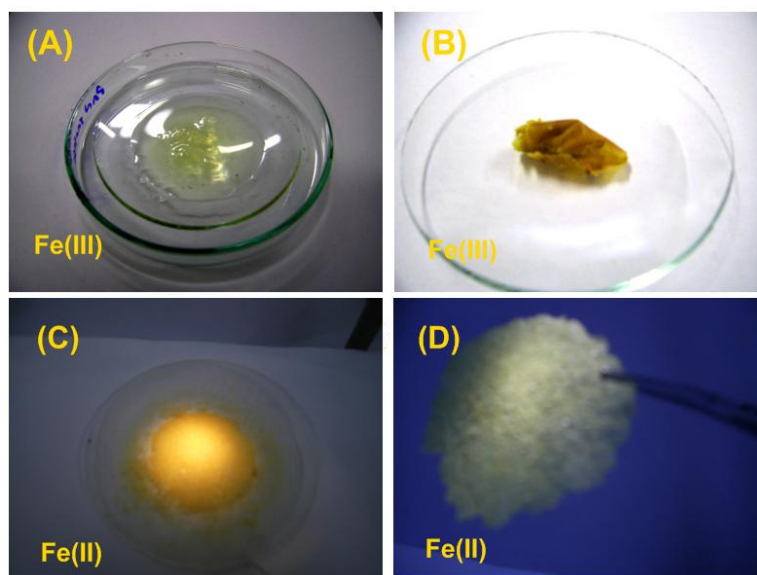


FIGURA 4.6 – Filmes de PAN. (A) Solução de PAN/DMF com 5mL de FeCl_3 antes de ir a estufa; (B) PANsol-FeIII; (C) PAN-2-FeIII na placa de petri, após sair da estufa; (D) Aspecto do Filme PAN-2-FeIII após ser retirado da placa de petri.

Os filmes de PAN-FeIII apresentaram cor amarelada escura como pode ser observado na Figura 4.6(B).

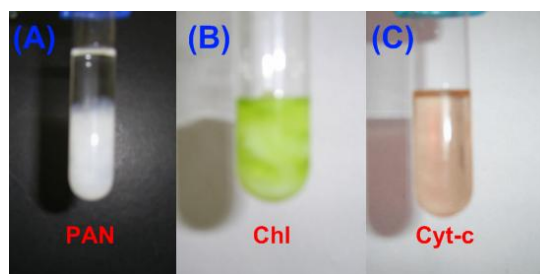


FIGURA 4.7 – PAN dissolvida em DMF: (A) – Colóide formado pelo excesso de PAN em DMF (PANcol); (B) – Mistura de Chl em PANsol (PANsol-Chl); (C) Mistura de Chl em PANcol (PANcol-Chl).

A Figura 4.7(A) apresenta a aparência da PAN em solução de DMF. A aparência, coloração e viscosidade das soluções dependem da quantidade de PAN dissolvida e do adsorvente, no caso Chl, Figura 4.7(B), ou Cyt-c, Figura 4.7(D). As soluções mais diluídas são chamadas de PANsol, e as que foram soluções coloidal de PANcol

4.4 Espectroscopias FTIR para os Materiais Sintetizados

Os resultados de FTIR obtidos para os materiais sintetizados apresentaram, para a PAN-1, bandas de absorção nas regiões de $2244,33 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=N), $2919,32 \text{ cm}^{-1}$ (deformação axial C-H), $1624,03 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C), $1454,39 \text{ cm}^{-1}$ (Deformação CH_2) e $1227,90 \text{ cm}^{-1}$ (deformação CH_2). Os valores comprovam que a síntese foi realizada com êxito e os dados coerentes aos da literatura [17,18,114]. O espectro de FTIR da PAN-2 é mostrado na Figura 4.8 (A).

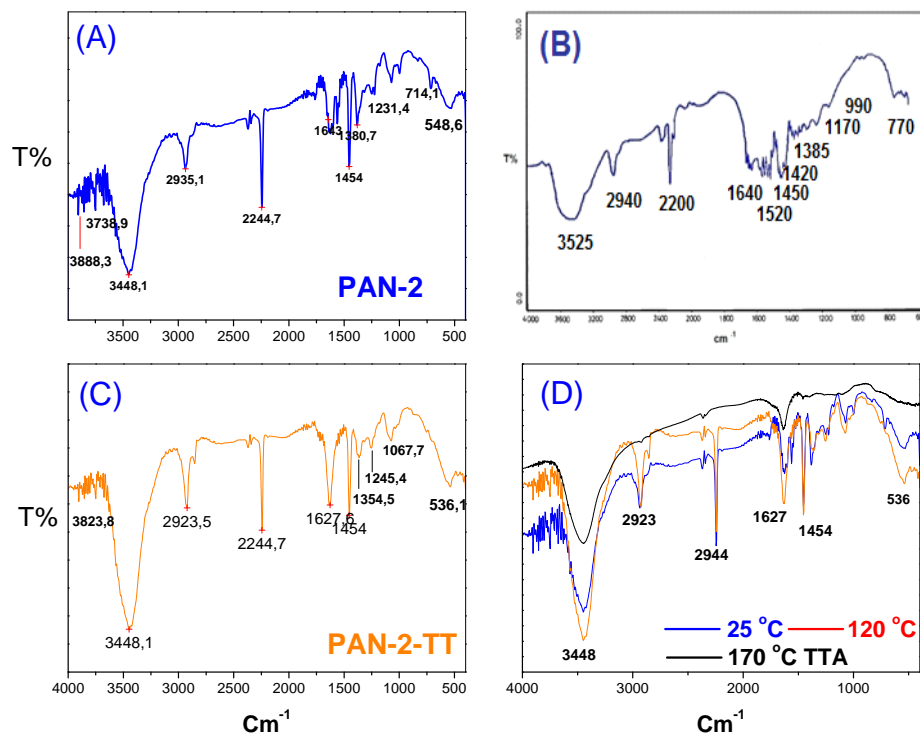


FIGURA 4.8 – Espectros de FTIR da PAN – (A) PAN-2; (B) FTIR da MEPAN preparada por Reicha *et al.* [18]; (C) FTIR da PAN-2-TT. (D) Comparação do efeito térmico e tratamento alcalino (TTA) sobre os FTIR da PAN-2

A Tabela 4.3 traz as atribuições para as bandas do FTIR da PAN-2. As principais bandas de absorção que caracterizam o sucesso da síntese 2 são as observadas em $34848,1$ (estiramento NH); $2244,7 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=N); 1643 cm^{-1} (estiramento C=C); 1454

cm^{-1} (deformação CH_2) e $1231,4 \text{ cm}^{-1}$ (deformação CH). Há de se observar a similaridade do espectro de FTIR da PAN-2, Figura 4.8(B) com o espectro de FTIR da MEPAN (*Medium electropolymerized acrylonitrile*) sintetizada por Reicha *et al.* [18], Figura 4.8(B), apesar algumas bandas estarem deslocadas, sendo as atribuições das bandas em $3525\text{-}3360 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento NH , 2240 cm^{-1} ao estiramento CN , 1640 cm^{-1} ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ e 1450 cm^{-1} a torção do CH_2 para a MEPAN. Outras técnicas de caracterização como o TG, DSC e DRX comprovaram a estrutura molecular da PAN-2.

Tabela 4.3: Bandas de absorção no FTIR para a PAN-2.

Banda IR	Freqüência de absorção (cm^{-1})	Modo de Absorção
A	3888,3	Estiramento -H
B	3738,9	Estiramento -H
C	3448,1	Estiramento N-H
D	2935,1	Deformação axial C-H
E	2244,7	Estiramento $\text{C}=\text{N}$
F	1643,0	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
G	1454,0	Deformação CH_2
H	1380,7	Deformação CH_3
I	1231,4	Deformação CH_2
J	1067,08	Estiramento angular fora do plano -H
K	714,1	Estiramento $\text{C}-\text{C}$
L	548,6	Dobra da estrutura

A poliacrilonitrila apresenta mudanças estruturais com o tratamento térmico, conforme pode ser observado nos espectros de FTIR da Figura 4.8(C) e (D). O espectro de FTIR da PAN-2-TT é apresentado na Figura 4.8(C). A Figura 4.8(D) mostra efeito térmico na PAN-2, quando ela é aquecida de 25°C a 120°C e, quando além do aquecimento a 170°C , é também com tratamento químico alcalino. Pode-se observar que há um aumento da intensidade dos picos entre $3000\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$; há um estreitamento do pico em $2920\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$ para a PAN-2-TT; os picos entre $1640\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde à

deformação dos grupos C=C nas extremidades das cadeias da poliacrilonitrila apresentam uma leve alteração com relação a PAN-2. Neste caso, o tratamento térmico está induzindo a um crescimento longitudinal das cadeias carbônicas no polímero, pois esta insaturação faz parte dos grupos terminais do polímero; o pico com valor próximo a 2243 cm^{-1} relativo à deformação do grupo CN fica bem intenso, o que mostra que é possível hidrolisá-lo utilizando tratamento alcalino, o que ocorreu em etapa posterior. A Tabela 4.4 traz um resumo das atribuições das bandas de absorção para a PAN-2-TT.

Tabela 4.4: Bandas de absorção do FTIR da PAN-2-TT

Banda IR	Frequência de absorção (cm^{-1})	Modo de Absorção
A	3823	Estiramento -H
B	3737	Estiramento -H
C	3448	Estiramento N-H
D	2923	Deformação axial C-H
E	2244	Estiramento C=N
F	1627	Estiramento C=C
G	1454	Deformação CH_2
H	1354	Deformação C-O
I	1245	Deformação C-O
J	1067	Deformação fora do plano -H
K	536	Dobra da estrutura

Uma parte das amostras do polímero sintetizado foi submetida a um o processo de hidrólise alcalina conforme descrito no Capítulo 3 (tratamento alcalino) dos grupos CN presentes em suas estruturas, após serem tratadas termicamente. O espectro de FTIR para este material pode ser observado na Figura 4.8(D). No FTIR da PAN-2-TTA é possível observar que apenas dois picos se sobressaem, $3448,4$ e $1637,4\text{ cm}^{-1}$. O primeiro está relacionado ao estiramento NH e o segundo ao estiramento da dupla ligação C=C.

A Figura 4.9(A) compara os FTIR da PAN-2 e PAN-3 com o FTIR da literatura, Figura 4.9(B) e Tabela 4.5 [114].

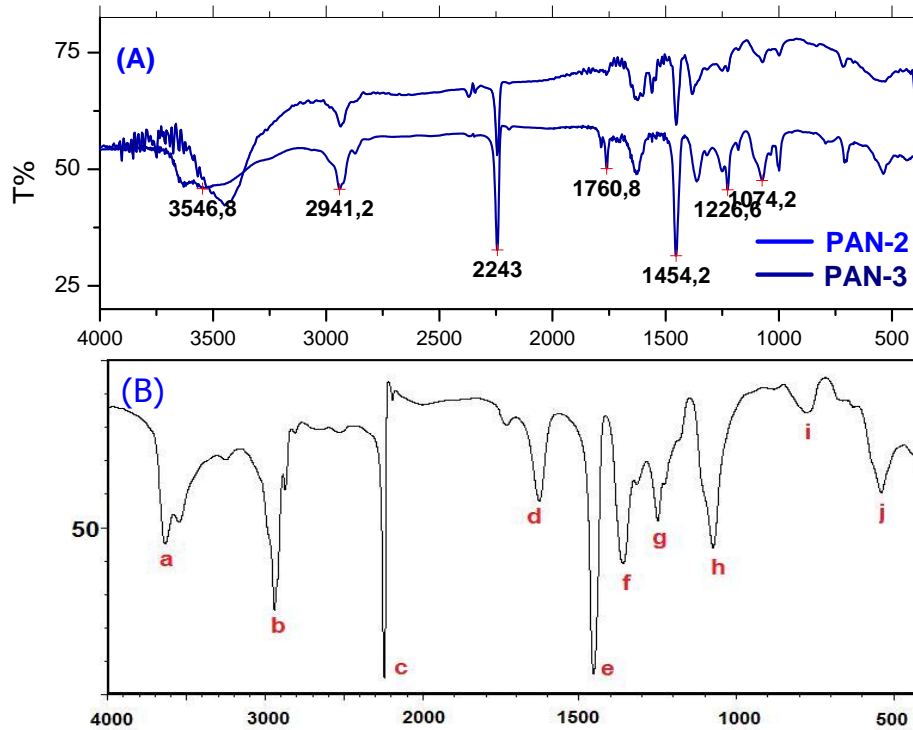


FIGURA 4.9 – Espectros de Absorção FTIR para PAN sintetizada e da literatura. (A) Comparação dos espectros de FTIR para PAN-2 e PAN-3; (B) FTIR da PAN retirada da literatura [114]

Tabela 4.5: Bandas de absorção do FTIR da poliacrilonitrila [114]

Banda IR	Frequência de absorção (cm ⁻¹)	Modo de Absorção
a	3636	Estiramento -H
b	2920	Deformação axial ass C-H
c	2855	Deformação axial sim C-H
d	2244	Estiramento C=N
e	2200	Estiramento C=NH
f	1624	Estiramento C=C
g	1455	Deformação CH ₂
h	1370	Deformação angular C-H

Apesar das pequenas diferenças entre os espectros do polímero sintetizado e o apresentado na literatura, as atribuições das bandas confirma a estrutura da PAN.

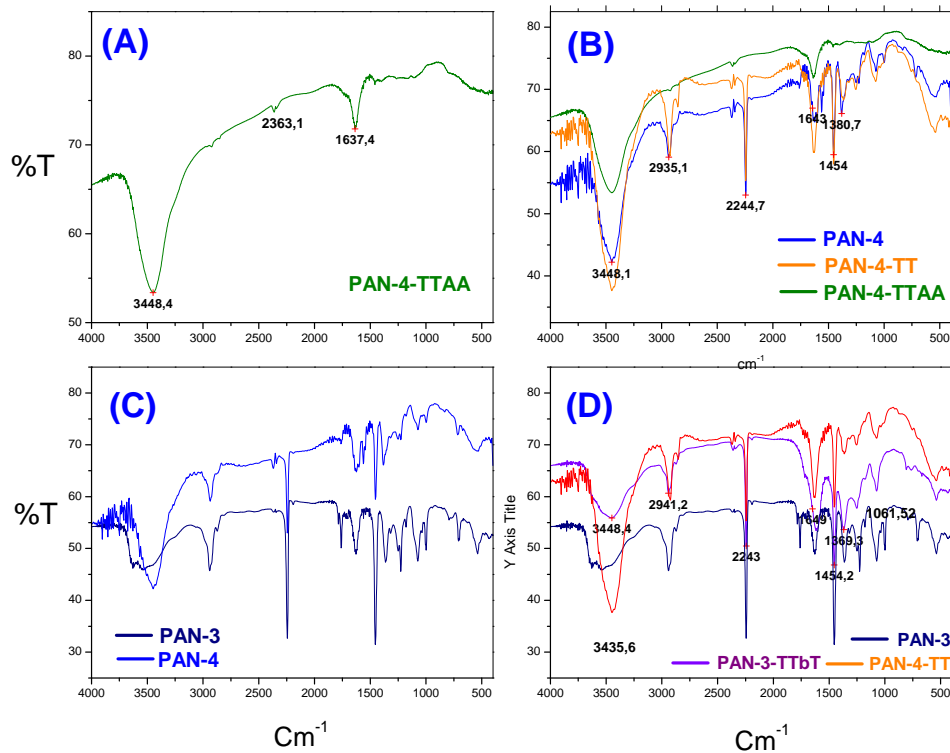


FIGURA 4.10 – Espectros de Absorção FTIR para a PAN-3. (A) Espectro de FTIR da PAN-3-TTAA; (B) Comparação entre a PAN-3 (AZUL), PAN-3-TT (LARANJA) e PAN-3-TTA (VERDE).

Na Figura 4.10(A) podem-se ver os resultados do tratamento térmico e alcalino/ácido para a PAN-4-TTA. Desta forma, percebe-se claramente que durante o processo do tratamento térmico há uma diminuição do pico localizado na região 3448 cm^{-1} relativo ao estiramento NH, ou seja, o tratamento térmico a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ provoca a degradação do polímero com posterior ciclização da estrutura, conforme pode ser visto na Figura 1.9 no capítulo 1, pg. 33, o que é agravado com a hidrólise alcalina. Da mesma forma há uma diminuição do pico na região de 1637 cm^{-1} relativo ao estiramento C=C, pois a estrutura ciclizada passa a ser mais rígida. Os picos na região de 2935 cm^{-1} (deformação axial do grupo C-H), 2244 cm^{-1} (Estiramento C=N), 1454 cm^{-1} (Deformação CH_2), 1380 cm^{-1} (Deformação angular C-H) desaparecem da PAN-4-TT e alcalino PAN-4-TTA devido à ciclização e hidrólise alcalina da molécula.

De maneira geral, os materiais resultantes do tratamento térmico e alcalino apresentam uma aparência elástica que possui variação no volume, conforme é descrito na literatura [115]. Com a adição de solução de ácido ocorre à diminuição ou contração do volume, e a adição de solução de base faz o contrario, ou seja, há um aumento no volume do polímero. Uma das justificativas para este fenômeno é a repulsão elétrica que os grupos OH⁻ promovem nos grupamentos carboxilatos (COO⁻). O processo de diminuição de volume estaria relacionado à adição de H⁺ ao sistema, que ao se combinarem com os grupos carboxilatos (COO⁻) gerariam uma diminuição imediata do seu volume devido à atração de cargas e possíveis ligações de hidrogênio formadas [115]. O tratamento térmico produz efeitos comuns a todas as amostras de PAN sintetizadas quando tratadas à mesma temperatura na faixa de 90°C a 170°C. Desta forma, se observa pequenas diferenças estruturais nos espectros de FTIR relativo às sínteses. A Figura 4.10-(B) apresenta o FTIR comparando o tratamento térmico nas PAN-3 e PAN-4.

A Adsorção de carga de Cyt-c aos filmes de PAN causa alterações nos espectros de FTIR dos materiais. A Figura 4.10(A) apresenta o espectro de FTIR para o Cyt-c comparado com o FTIR do filme PAN-3-Cytc. O FTIR da PAN-3-Cytc conserva características mistas relativos ao polímero e a proteína. Isso pode ser observado nas Figuras 4.12(B) E (D), onde estão os FTIR do Cyt-c e da PAN-3. Olhando o FTIR do filme PAN-3-Cytc, é possível distinguir os picos relativos a PAN-3, que estão bem evidenciados em 2248-2939 cm⁻¹; 2243 cm⁻¹; 1228 cm⁻¹; 541 cm⁻¹; já os picos que comprovam a existência do Cyt-c no filme podem ser atribuídos as bandas de absorção em 3448-3421 cm⁻¹; 1530,9 cm⁻¹; 1664 - 1654 cm⁻¹; 1376-1361 cm⁻¹; 1257,6 e 661-586 cm⁻¹.

Comparativamente, a Figura 4.10(D) mostra o efeito da adsorção de uma solução aquosa de Cyt-c, pH 6,2 com concentração de $9,2 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹ num filme polimérico previamente tratado termicamente a 170 °C e com solução alcalina. O desaparecimento de várias bandas pode indicar que o Cyt-c adsorvido no filme polimérico de PAN-3-TTA apresentou degradação.

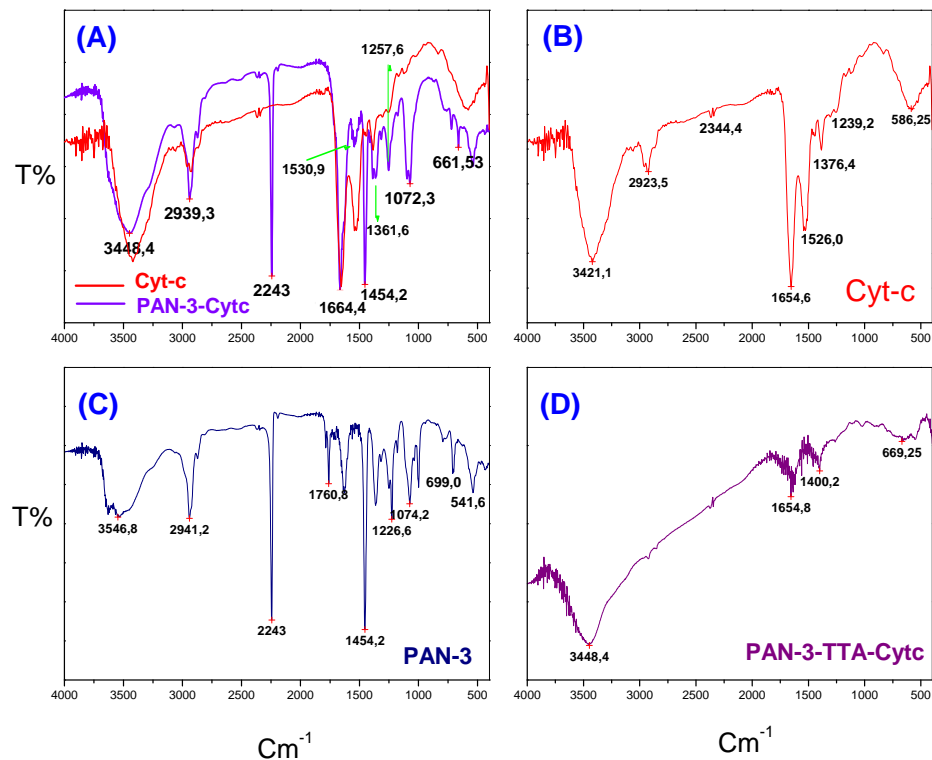


FIGURA 4.11 – Espectros de Absorção FTIR (A) Espectro de FTIR comparando as bandas de absorção para o Cyt-c e o filme PAN-3-Cytc; (B) Espectro de FTIR do Cyt-c; (C) FTIR da PAN-3; (D) FTIR do filme PAN-3-TTA-Cytc.

O Cyt-c é uma biomolécula que possui degradação em determinadas situações, como na presença de peróxidos e altas temperaturas. No caso em questão, uma das prováveis causas da degradação da molécula é a temperatura de secagem do filme [57.60].

Aparentemente as biomoléculas são inertes a PAN, não tendo degradação quando adsorvidas no polímero. Diferentemente dos Cyts, as Chls, no entanto, apresentam degradação devido a outros fatores como a luminosidade, temperatura e pH, sendo portanto mais complexo a adsorção destas moléculas ao polímero. No caso das Chls, foi efetuados estudos com espectroscopia de fluorescência, que é uma técnica mais apropriada para esta molécula, não sendo, portanto utilizado FTIR.

4.5 Análise Térmica dos Materiais

Tanto a PAN quanto seus filmes foram submetidos à análise térmica: TG, DTG e DSC. A técnica de DSC foi utilizada para determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) dos materiais [116]. A análise termogravimétrica (TG) das amostras foi realizada para obtenção de informações sobre a natureza das interações presentes no polímero puro e nos filmes com os respectivos adsorventes, por meio de medidas de estabilidade térmica. Os dados foram analisados utilizando o software *Universal Analysis 2000 for Windows*, versão 4.4A, TA Instruments [117]. Nos itens 4.5.1 a 4.5.3 é feita a discussão sobre o comportamento térmico dos materiais obtidos nesta dissertação:

4.5.1 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN

Para a amostra de PAN-1 (amostra com 2,769 mg; atmosfera de N_2 100mL/min; 20 °C/mim), a curva de Termogravimetria, Figura 4.12(A), mostra dois estágios de decomposição principais, sendo o primeiro de $T_1 = 128,04^\circ\text{C}$ e $T_2 = 337,43^\circ\text{C}$ com uma perda de massa de aproximadamente 1,97% e 11,66% respectivamente sugerindo um composto orgânico complexo com grande massa molecular. A DTG confirma esta decomposição em duas etapas principais. Há o alargamento do pico da derivada DTG para a PAN-1 em relação ao pico da PAN-2. O TG da PAN-2 (amostra com 2,987mg; Atmosfera de N_2 100 mL/min; 20°C/min), Figura 4.12(B), mostra três estágios de decomposição principais, sendo o primeiro de $T_1 = 139,74^\circ\text{C}$, o segundo em $T_2 = 281,52^\circ\text{C}$ e o terceiro na temperatura de $473,99^\circ\text{C}$ com uma perda de massa de 1,48%, 16,74% e 33,23% sugerindo um composto parecido com a PAN-1, mais com certo grau de impureza. A curva DTG para a PAN-2 confirma esta decomposição em três etapas principais. A Tabela 4.6 traz os dados compilados das TG-DTG para as amostras do polímero sintetizado neste trabalho, sendo possível observar que os resultados estão em conformidade, pois há pouca variação nos resultados de uma síntese para outra.

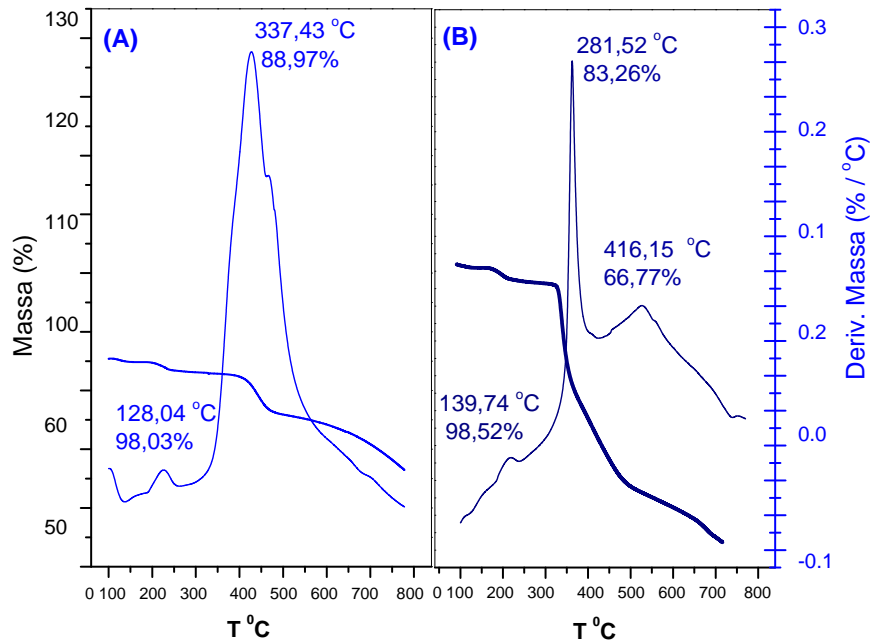


FIGURA 4.12 – Curvas de TG-DTG da poliácilonitrila – (A) PAN-1; (B) PAN-2

Tabela 4.6: Dados dos TG-DTG para as amostras de poliácilonitrila sintetizadas neste trabalho

Amostra	Primeira perda de massa		Segunda perda de massa		Terceira perda de massa	
	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda Mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda Mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda Mássica (%)
PAN-1	128,04	1,97	337,43	11,66	554,85	22,31
PAN-2	139,74	1,48	281,52	16,74	473,99	33,23
PAN-3	134,95	1,80	285,02	17,03	545,92	32,45
PAN-4	136,11	1,70	285,78	17,01	551,52	31,32

A Figura 4.13 apresenta os resultados do DSC para as amostras de PAN sintetizadas. O DSC das amostras comprova a reprodutibilidade da síntese química da PAN, como pode ser observado nas temperaturas de transição vítrea, T_g , que têm valores muito próximos uns dos outros. As amostras do polímero apresentaram valores de T_g bem definida de um material semicristalino, conforme pode ser visto na Figura 4.13 e Tabela 4.7, pg. 98. A T_g para a amostra de PAN-1, ficou em torno de 147,87°C, para a PAN-2 em 144,86°C

e PAN-3 em 145,33°C. Os valores informados na literatura, que são de 398 K (125 °C) [87].

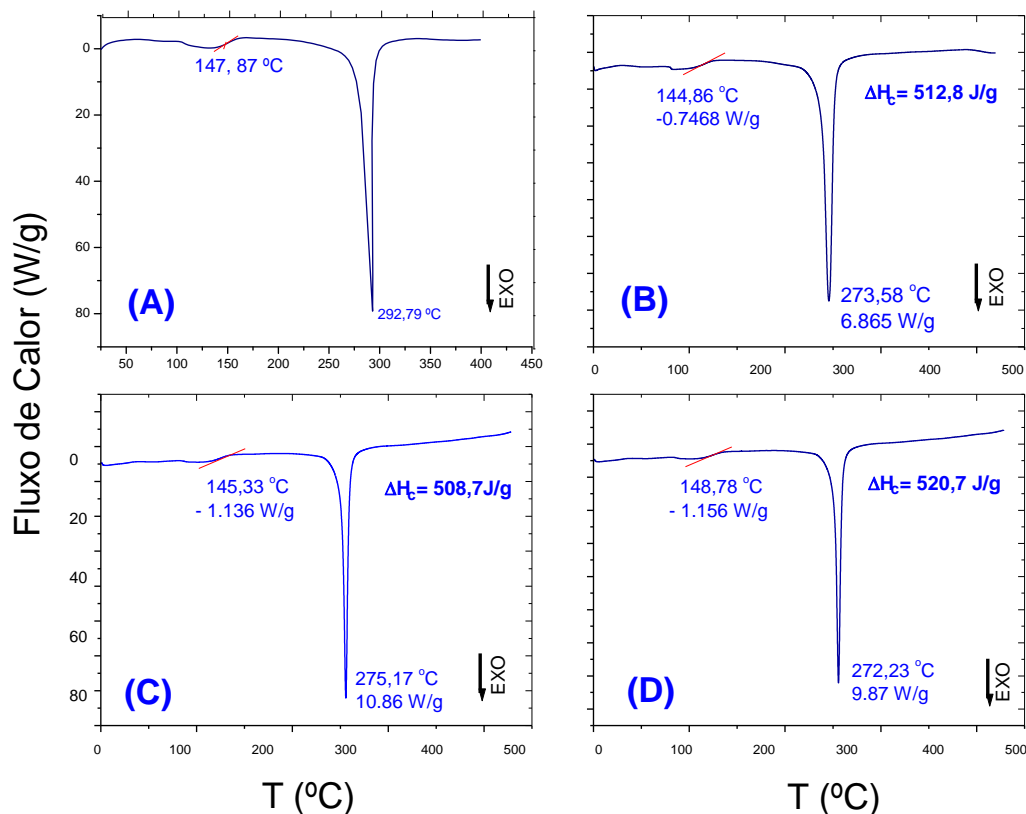


FIGURA 4.13 – DSC da poliacrilonitrila – (A) Curva DSC PAN-1; (B) Curva DSC PAN-2; (C) Curva DSC da PAN-3; (D) Comparação entre as Curva DSC da PAN-1 e PAN-2

As curvas de DSC para as amostras foram obtidas em atmosfera de N₂ 50 mL/min com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas 1,131; 1,665; 1,230 e 1,256 mg de amostra de PAN-1, PAN-2, PAN-3 e PAN-4, respectivamente. Nas curvas de DSC de todas as amostras do polímero puro foram observados picos de cristalização bem definidos, conforme pode ser observado na Figura 4.13. A PAN-1, PAN-2 e PAN-3 apresentam picos de cristalização com temperaturas máximas de 292,79°C; 273,58°C e 275,17°C respectivamente, o que esta de acordo com a literatura, como pode ser

observada nas curvas de DSC da Figura 4.14 produzido por Dong *et al.* [42]. Este pico de é característico para o DSC da PAN pura, e ocorre um deslocamento dele no caso de polímeros com grau de cristalização diferentes.

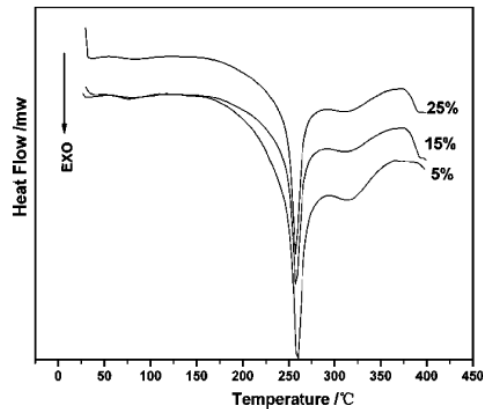


FIGURA 4.14 – Curvas de DSC para a poliacrilonitrila extraída da literatura [42]

O valor do calor de cristalização, ΔH_c , das amostras de PAN pura foram obtidos pelo calculo da área dos picos de cristalização nas curvas de DSC. Este valor correspondente a integral calculada automaticamente pelo software *TA Universal Analysis*. As amostras apresentam ΔH_c entre 508,4 J/g e 520,7 J/g, o que mostra o grau de cristalinidade das mesmas.

As análises de DSC corroboram com as análises de DRX para demonstrar que as amostras de PAN sintetizadas tenham de fato uma morfologia semicristalina, sendo que o grau de cristalinidade esta dentro dos valores que os apresentados na literatura [39].

Na Figura 4.15 são apresentadas as curvas representativas da TG das amostras PAN-1 e PAN-2 e dos filmes com a adsorção de Cyt-c, Chl e Fe (II).

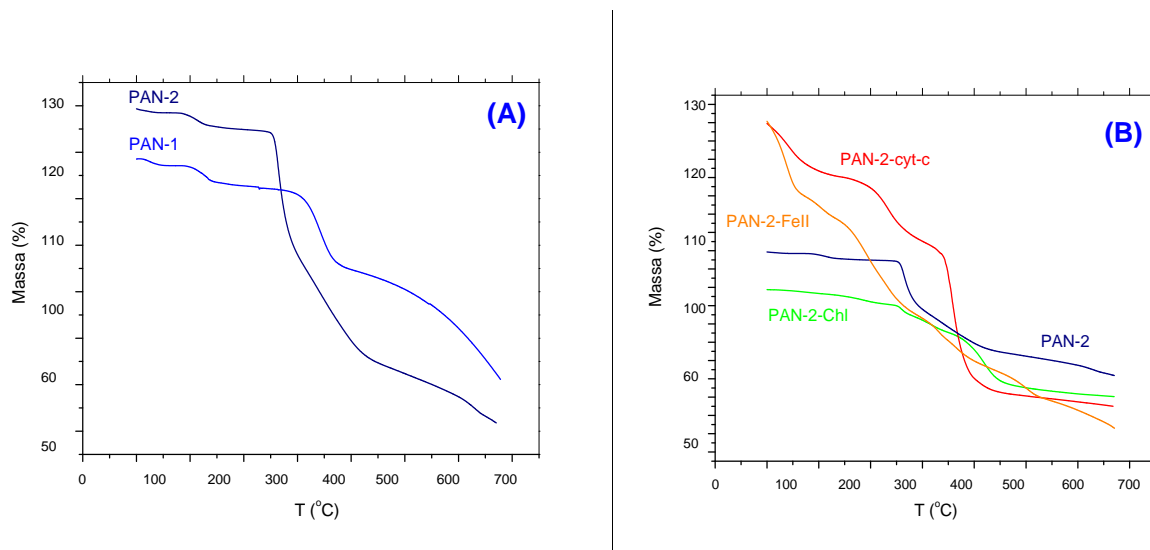


FIGURA 4.15 – Curvas termogravimétricas de alguns dos materiais obtidos nesta dissertação: (A) comparação das curvas de TG para amostras de PAN-1 e PAN-2; (B) Comparação das curvas de TG dos filmes PAN-2-cyt-c, PAN-2-FeII, PAN-2 e PAN-2Chl.

A curva TG das amostras mostra a diferença estrutural em cada material. A PAN-2 apresenta diferenças estruturais com a PAN-1 como pode ser observado na Figura 4.15(A). Já os filmes PAN-2-Cyt-c, PAN-2-FeII e PAN-2-Chl apresentam propriedades térmicas totalmente diversas do polímero puro, como pode ser observado na Figura 4.15(B).

4.5.2 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN com Fe(II) e Fe(III)

O efeito da adsorção de Fe (II), Fe(III), tratamento térmico e alcalino na PAN alteram a morfologia dos filmes. O tratamento realizado para a produção dos filmes é diverso um do outro e os materiais obtidos têm características totalmente distintas quanto à morfologia e comportamento térmico. A Figura 4.16 traz o DSC da PAN-3-FeII. Assim, é possível observar o efeito da carga de FeCl_2 no polímero.

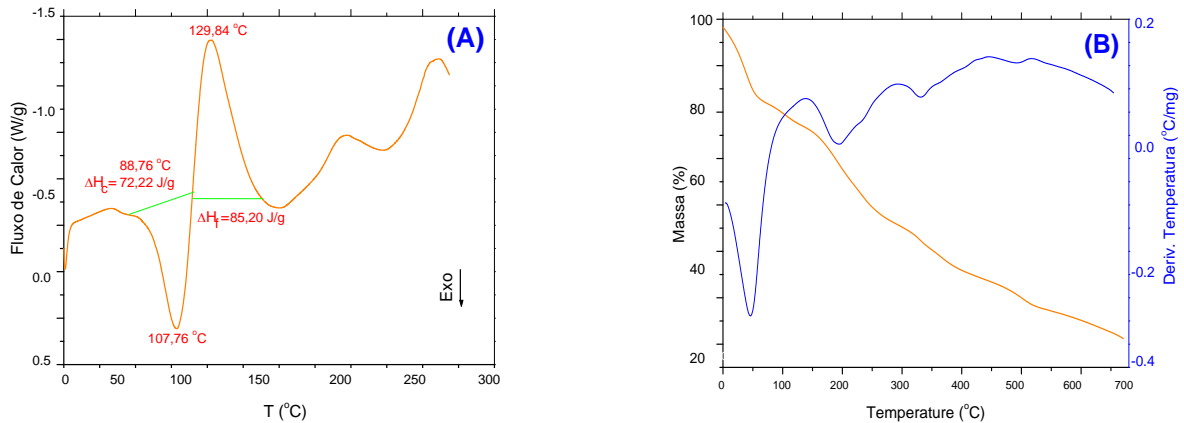


Figura 4.16 – Curvas de DSC, TG e DTG para filme de poliacrilonitrila dopado com Fe (II) (A) DSC do Filme PAN-3-FeII; (B) TG e DTG da PAN-3-FeII.

O filme de PAN-3-FeII obtido pelo método *casting* apresenta uma cristalização a temperatura de 107,76°C, com $\Delta H_c = 72,22$ J/g e uma fusão em 129,84°C com o calor de fusão, ΔH_f em 72,22 J/g, sendo um material com características semicristalinas.

4.5.3 TG, DTG e DSC dos filmes de PAN com Cyt-c e Chl

As curvas de DSC dos filmes do polímero com a adsorção de Chl e Cyt-c foram obtidas em N₂ 50 mL/min com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 4.17(A) traz as curvas de TG e DSC para o Cyt-c. A proteína possui um processo de decomposição térmica quando exposta ao aumento de temperatura do aparelho. A 45,71°C inicia-se o processo de decomposição térmica da proteína com uma perda de massa de 20,35%. Este processo de decomposição mantém-se mais ou menos constante até 210,90°C aonde a perda de massa chega a 21,73%.

A partir desta temperatura entra-se numa rampa de decomposição térmica com a perda de 73,37% a 400,42°C. Na temperatura de 577,06°C a proteína esta totalmente

destruída, com uma perda de massa de 96,26%. O comportamento térmico da proteína é comum a compostos biológicos, que não suportam aumentos de temperatura.

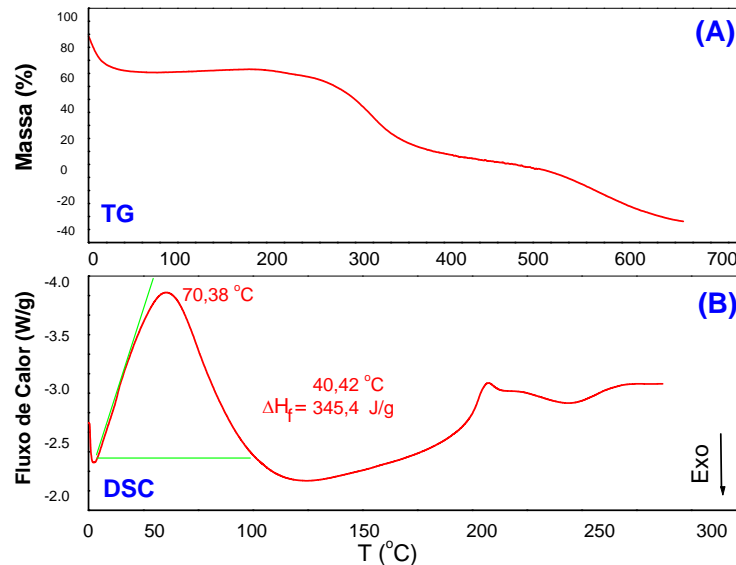


FIGURA 4.17 – Curvas de TG (A) e DSC (B) para a Molécula de Citocromo C

A Figura 4.18(A) mostra o comportamento térmico anômalo de um filme de PAN produzido com a adsorção de 1,45% de Cyt-c. O filme obtido não possuía tratamento térmico nem alcalino, no entanto há o aparecimento de um pico de fusão no local onde havia um pico de cristalização, no DSC do polímero puro, Figura 4.18(B). Se a carga de Cyt-c for aumentada no filme, Figura 4.18(C) o material apresenta vários picos relativos à degradação térmica: fusão, perda de água.

A TG para o filme PAN-2-Ctyc com 3,65% de Cyt-c é típica de material com certo grau de "impureza", com a decomposição em três estágios bem nítidos.

O filme de PAN-3-Chl, Figura 4.19(A) apresenta um pico de cristalização bem distinto a uma temperatura de 272,36°C, com o valor do calor de cristalização, ΔH_c , de 508,7 J/g. A T_g para este filme esta na temperatura de 156,51°C. Ele foi obtido pelo método

casting. Os filmes de PAN-3-Chl foram obtidos pela adsorção da clorofila em DMF, prensagem e evaporação lenta para remoção do solvente do polímero que também era o DMF, protegidos da luz, pois a Chl tem decomposição se exposta à luminosidade. Eles mantêm as características morfológicas próximas as dos filmes de PAN-3.

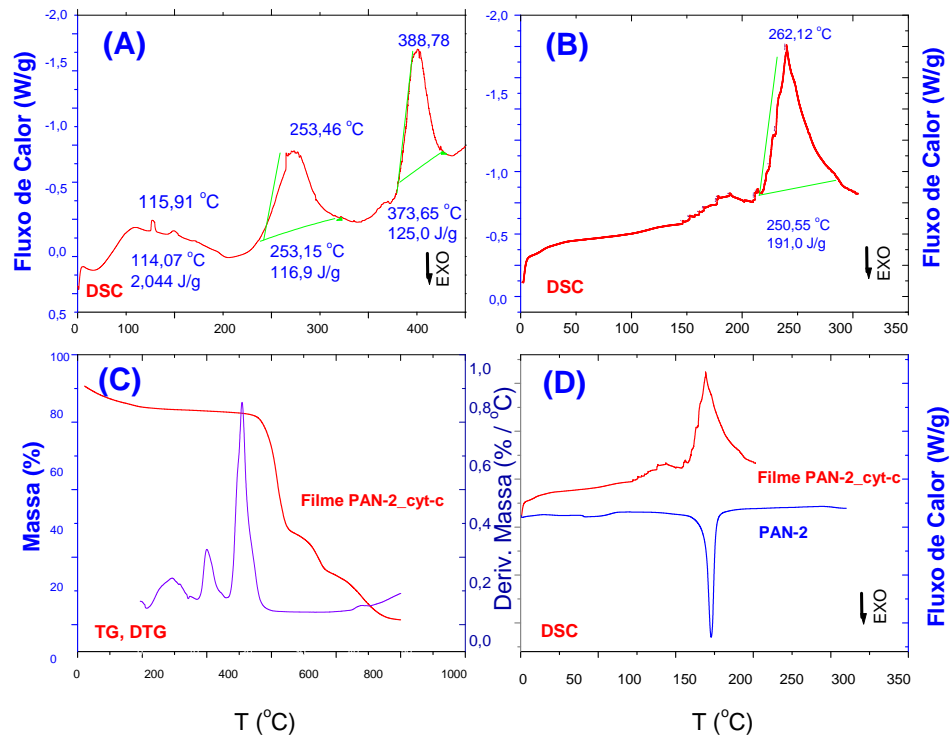


FIGURA 4.18 – Curvas DSC e TG, DTG dos filmes de PAN-cytc (A) DSC do Filme de PAN-2-Cytc, 3,65% de cytc (B); Filme de PAN-2-cytc, 1,5% de Cyt-c; (C) TG, DTG do filme PAN-2-Cytc com 0,085% de Cyt-c; (D) comparação entre o filme PAN-2-Cytc e a PAN-2

A clorofila está adsorvida na PAN em baixas concentrações e promove pequenas modificações na estrutura semicristalina do filme polimérico. A Figura 4.19(A) apresenta a curva DSC para um filme PAN-3-Chl e em (B) a comparação com o DSC da PAN-3. Há uma diminuição no pico de cristalização no filme de PAN-3-Chl, quando comparado com a PAN-3 que é de 573 J/g e passa para 508.7 J/g. A temperatura de transição vítrea no filme passa para 156,51°C.

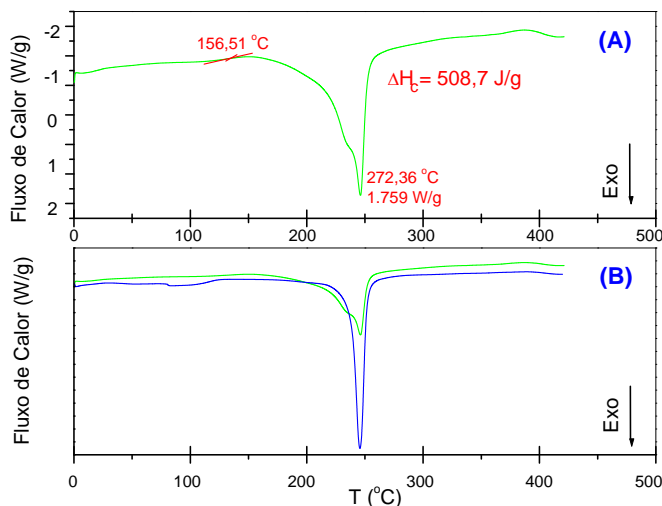


FIGURA 4.19 – DSC de filmes de PAN-3 obtidos por remoção do solvente por prensagem e evaporação lenta (A) DSC do filme PAN-3-Chl; (B) Comparação entre os DSC da PAN-3 (Azul) e PAN-3-Chl.

A curvas DSC e TG demonstram que a adsorção de Cyt-c e Chl provocam mudanças estruturais e no comportamento térmico dos filmes de PAN. A grande diferença nas curvas DSC da PAN-2-Chl e PAN-3-cytc deve-se, também, ao tratamento prévio dado ao polímero, quer seja prensagem, dissolução em solvente, tratamento térmico ou alcalino.

Os filmes com a adsorção de Cyt-c e Fe(II) foram os que apresentaram as maiores modificações térmica. A baixa T_g dos filmes PAN-2-cytc e PAN-3-FeII demonstram uma provável interação do Fe(II) presente na proteína com as moléculas que compõem o polímero, pois o mesmo ocorre com o filme no qual há a adsorção de $FeCl_2$. A T_g do filme PAN-3-cytc é 80,48°C enquanto que a T_g do filme 33,54°C. O filme PAN-2-cytc apresenta uma T_g de 138,03°C, mais possui apenas 1,45% de cty-c adsorvido. O Cyt-c possui degradação térmica a partir de 45°C, isso posto é provável que a degradação térmica da proteína possa influenciar a T_g do filme no qual ela esta adsorvida.

A Tabela 4.7 apresenta um resumo dos valores relativos ao comportamento térmico dos filmes poliméricos, da PAN e do Cyt-c utilizados nesta dissertação.

Tabela 4.7: Valores relativos ao comportamento térmico dos filmes de PAN

Filme	T _g (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	ΔH _c (J/g)
Cyt-c	-	70,38	-	345,4	-
PAN-1	147,87	-	292,79	-	510,6
PAN-2	144,86	-	273,58	-	512,8
PAN-3	145,33	-	275,17	-	508,7
PAN-4	148,78	-	272,23	-	520,7
PAN-2-Chl	156,51	-	272,58	-	540,5
PAN-2-cytc	138,03	262,12	-	192,6	-
PAN-3-cytc	80,48	253,46	-	137,8	-
PAN-3-FeII	33,54	130,98	107,56	121,8	66,74

4.6 Morfologia dos Filmes

A Figura 4.20 mostra a microfotografia da PAN-1 com 50 μm (A) e 2 μm (B) obtido pelo processo de polimerização em suspensão, observada através do Microscópio Eletrônico de Varredura, na qual a superfície apresenta aberturas que permitem acesso à estrutura interna da mesma. Observam-se facilmente os aglomerados de partículas primárias e os vazios responsáveis pela porosidade do material. A imagem possui aumento de 350 vezes.

A PAN-1 consiste em aglomerados de partículas com diâmetro na faixa de 50 a 137 nm, com uma estrutura complexa. A Figura 4,20(B) mostra uma estrutura com formato aglomerado e poroso, com aumento de 7000 vezes. Agrupamentos estruturais bem definidos podem ser observados na Figura 4.19(C), aumento de 15.000 vezes. Detalhes

da morfologia da poliacrilonitrila estão presentes na Figura 4.20(D) com aumento de 20.000 vezes.

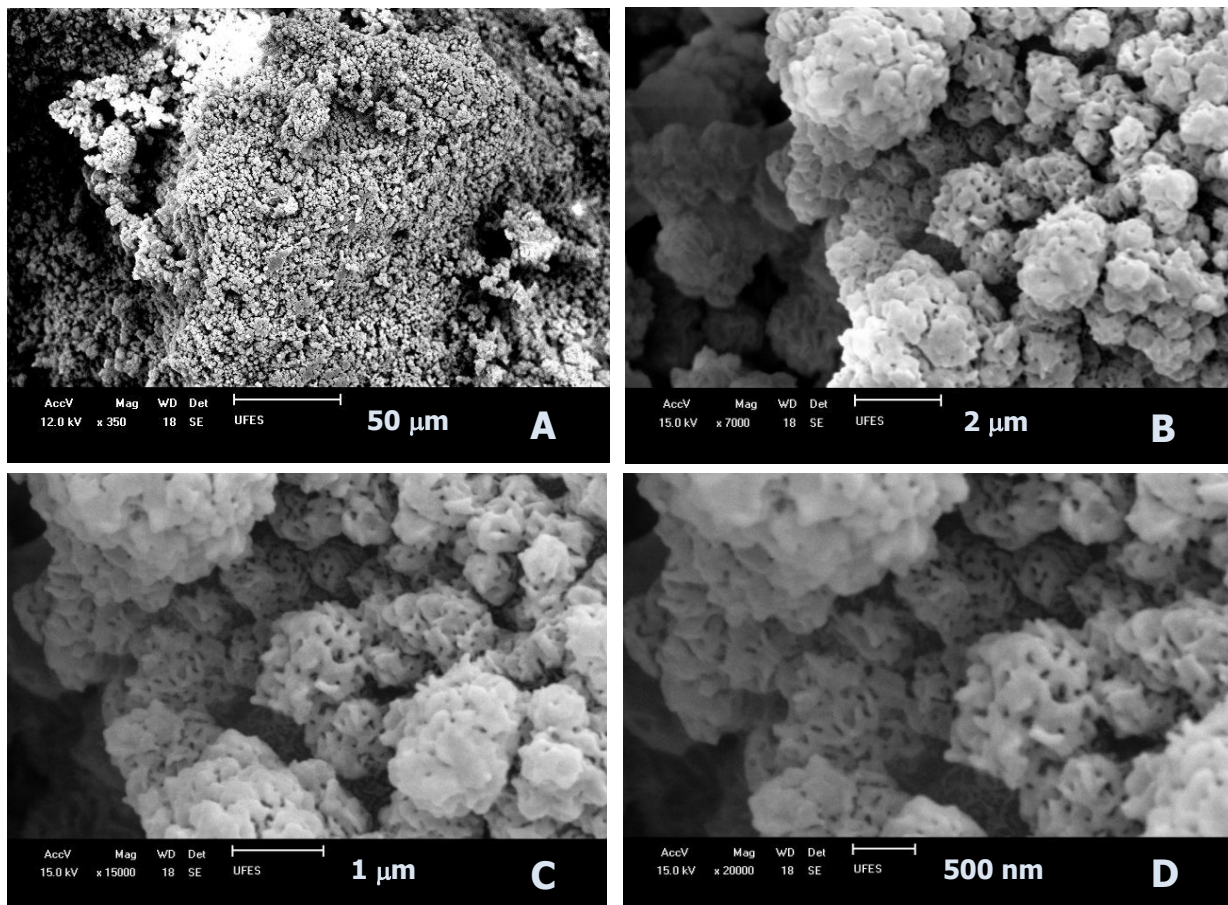


FIGURA 4.20 – Microscopias da poliacrilonitrila - PAN-2

A Figura 4.21 mostra o efeito do tratamento térmico na morfologia do polímero. A estrutura (A) é a PAN-1 sem tratamento térmico, após ser sintetizada com morfologia porosa de aglomerados de partículas. As estruturas (B) a (D) na Figura 4.21 mostram o desaparecimento da estrutura original e diminuição da porosidade, com formação de estruturas unidas devido o aumento de temperatura e o processo de ciclização que ocorre com a cadeia do polímero. A estrutura da Figura 4.21(B) conserva ainda algumas características morfológicas da PAN-1, Figura 4.21(A), com o aumento da temperatura,

ao final pode ser visto o detalhe da estrutura, Figura 4.21(D) que se apresenta totalmente diversa da PAN-1 sem tratamento térmico.

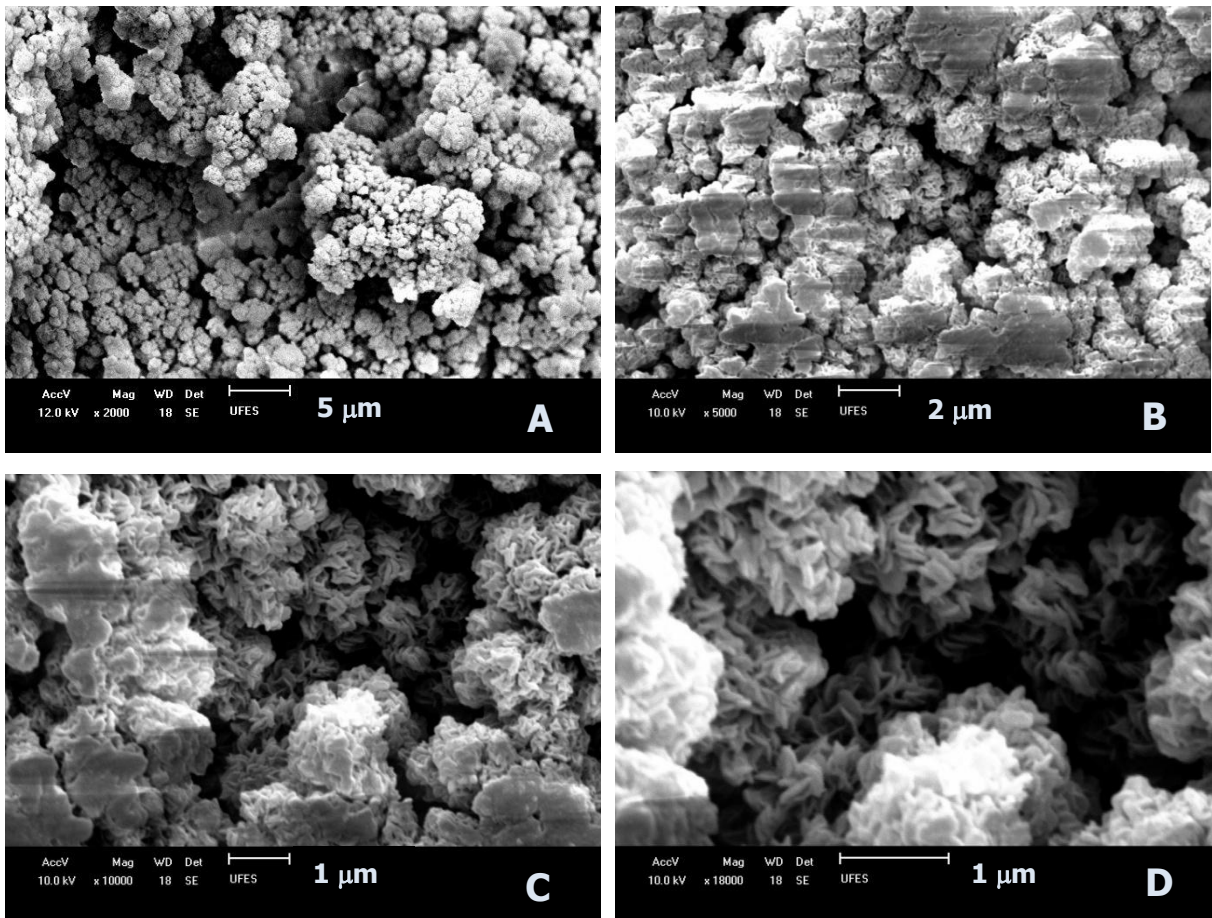


FIGURA 4.21 – Microscopia do polímero (A) Estrutura em formato aglomerado de partículas da PAN-2, 5 μm (B) PAN-2-TT após início do tratamento térmico a 90 °C , 2 μm (C) PAN-2-TT, 1 μm (D) Detalhe de estrutura da PAN-2-TT, 1 μm

Da mesma forma que a temperatura, a pressão exerce efeito sobre a morfologia da poliacrilonitrila. A Figura 4.22 mostra o efeito da pressão sobre a morfologia da PAN-1. Há evidente alteração nas estruturas superficiais do polímero, com o desaparecimento da porosidade comum à sua morfologia. A pressão não altera a estrutura química da PAN, mais apenas sua morfologia.

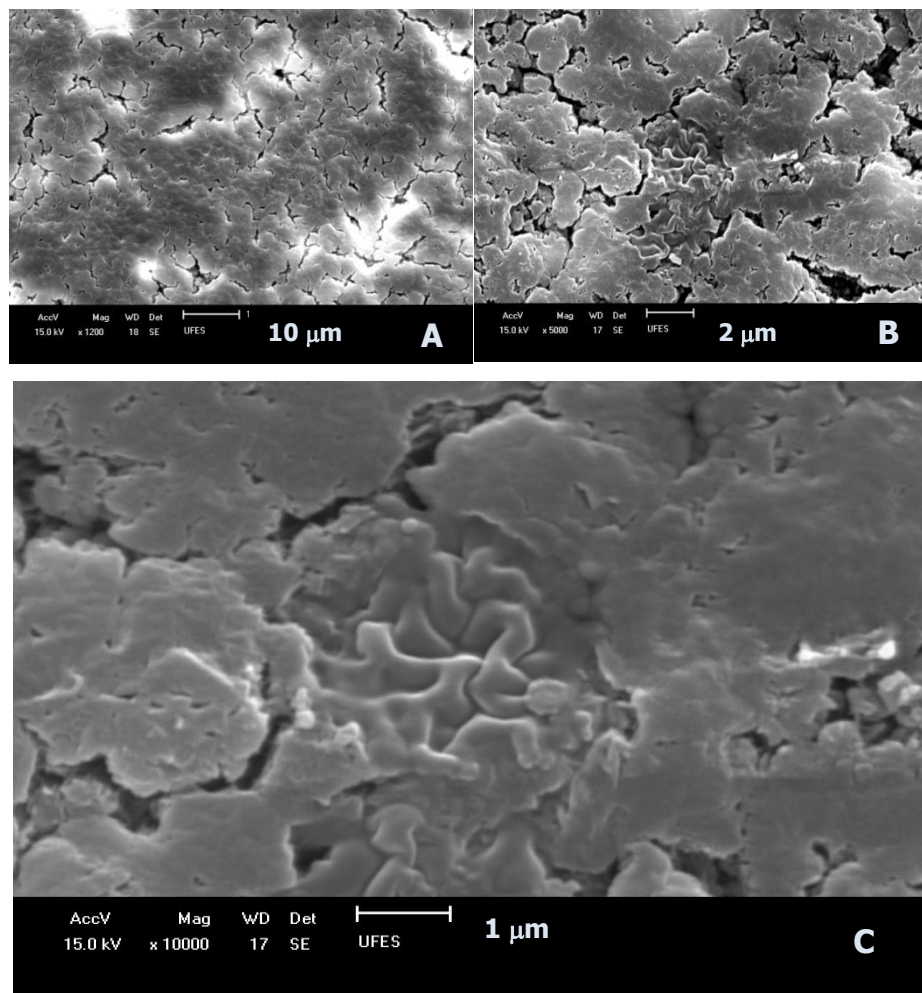


FIGURA 4.22 – Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila (A) Efeito da pressão na morfologia da PAN-2, 10 μm ; (B) Detalhe do filme de PAN-2 com 2 μm (C) Detalhe da estrutura alterada com a pressão de 250 psi sobre a PAN-2, com 1 μm .

Juntamente com o MEV das amostras, foram realizadas as análises de EDS e elemental CHNSO. As Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente, trazem os resultados dos EDS para as amostras de PAN-1 e PAN-1-TT e comprovam que há a prevalência de carbono em suas composições. Também foi detectado nitrogênio e oxigênio em suas estruturas.

A Tabela 4.10 traz a análise elemental CHNSO para a PAN-1, ratificando o resultado do EDS em relação à composição do polímero sintetizado.

Tabela 4.8: EDS da PAN-1

Elemento	Intensidade	Peso (%)	AT (%)	K - Value	Z	A	F
C	222.382	53.439	73.196	1.29255	0.96977	1.72250	1.00000
O	18.418	21.799	22.415	0.24018	0.98711	3.71493	1.00000
N	10.331	2.967	2.569	0.03270	1.05041	3.48942	1.00000
Au	78.785	21.795	1.820	0.89388	1.13167	0.87050	1.00000
Total	100.000	100.000	2.45931				

Tabela 4.9: EDS da Amostra de PAN-1-TT

Elemento	Intensidade	Peso (%)	AT (%)	K - Value	Z	A	F
C	176.795	45.765	77.534	1.02758	0.95091	2.03101	1.00000
O	12.158	13.217	16.810	0.15855	0.96307	3.75337	1.00000
N	5.855	1.466	1.570	0.01909	1.02243	3.25626	1.00000
Au	2.927	39.552	4.086	1.06841	1.63847	0.99210	0.98757
Total	100.000	100.000	2.45931				

Tabela 4.10: Análise elementar CHNSO– PAN-1

Poliacrilonitrila	Média (%m/m)	Desv. Pad. (%m/m)	Desv. Pad. Relativo (%)
Carbono	66,66	0,29	0,44
Hidrogênio	5,55	0,00	0,06
Nitrogênio	24,99	0,13	0,51

A análise elementar confirma a prevalência de C, H e O na composição do polímero puro.

O ouro presente nas análises de EDS é relativo à deposição deste metal sobre a superfície do polímero para facilitar a obtenção das microscopias.

A adsorção de materiais orgânicos como o Cyt-c, Chl e sais de Fe e K, juntamente com os tratamentos efetuados nos processos de adsorção têm efeitos nas morfologias dos filmes de poliácrlonitrila.

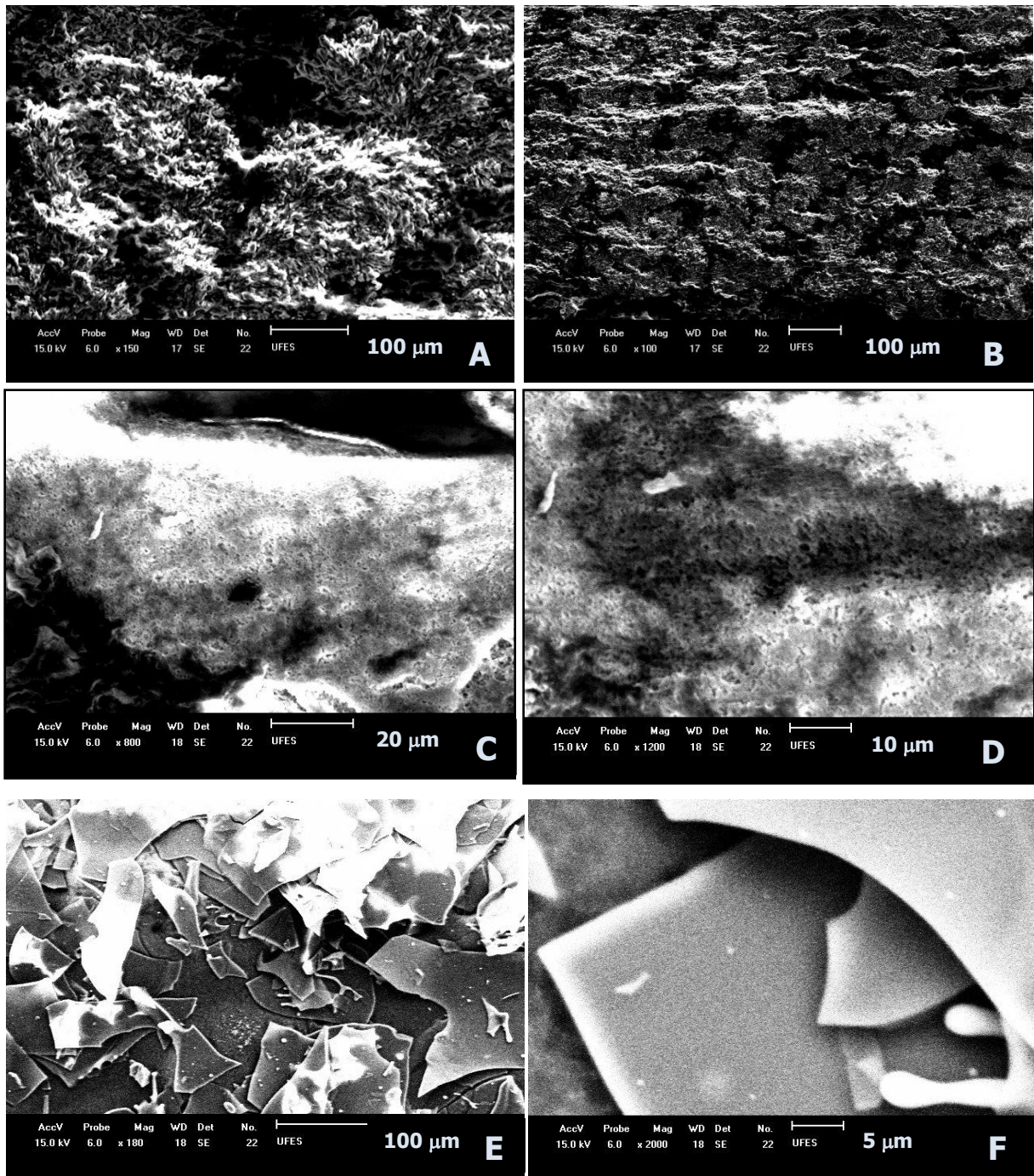


FIGURA 4.23 – Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila (A) Filme de PAN-1 com adsorção de Cyt-c em solução aquosa na presença de KCN, 100 μm ; (B) Filme de PAN-1 com KCN adsorvido, 100 μm (C) Filme de PAN-1 com Cyt-c adsorvido - 20 μm (D) Detalhe, Filme de PAN-1 com Cyt-c adsorvido - 10 μm (E) Cristais de Cyt-c - 100 μm (F) Detalhe de cristais de Cyt-c puro - 5 μm .

A Figura 4.23 apresenta as microscopias dos filmes de PAN com a adsorção de 300 μL de solução padrão de Cyt-c (C) e (D); e filmes de PAN dopado com 100 μL solução KCN 0,5 mol·L⁻¹, 100 μL de solução KOH 0,1 mol·L⁻¹ e 300 μL de solução padrão de Cyt-c (A) e (B). Pode-se notar que os dois filmes perdem a granulometria e as características de cristalinidade. No caso dos filmes de PAN com a adsorção de K⁺ há a formação de cristais de potássio. As microscopias (E) e (F) são relativas ao Cyt-c puro e cristalizado. Como pode ser observada, a morfologia do Cyt-c puro não pode ser identificada quando este está presente nos filmes.

O EDS dos filmes de PAN com a adsorção de K⁺ mostra a presença de outros elementos que não o potássio, tais como Na, Mg, Al e Si, mais todos em baixa concentração, o que evidencia que o sal de potássio utilizado apresentava baixa pureza.

A Tabela 4.11 mostra o resultado do EDS do filme de PAN-1-K.

Tabela 4.11: EDS da Amostra de filme de PAN-1- K⁺

Elemento	Intensidade	Peso (%)	AT (%)	K - Value	Z	A	F
C	100.227	73.725	81.371	0.50725	0.99136	1.31688	1.00000
O	3.743	19.220	15.926	0.03047	1.09152	5.58799	1.00000
Na	1.194	0.696	0.402	0.00325	1.06737	1.76306	0.99902
Mg	0.511	0.239	0.130	0.00143	1.06737	1.40981	0.99863
Al	0.720	0.325	0.160	0.00217	1.10343	1.22304	0.99761
Si	0.822	0.355	0.167	0.00267	1.07573	1.11404	0.99603
K	6.184	5.440	1.844	0.04347	1.15118	0.98177	0.99450
Total	100.000	100.000	0.59071				

A morfologia após a dissolução da PAN com DMF e a mistura em água para a formação dos filmes é mostrada nas Figuras 4.25(A) e (B). Nota-se uma unidade de estrutura após a eliminação do solvente, e há a diminuição da porosidade. Esta estrutura menos porosa pode ser usada como membrana devido a seus microporos.

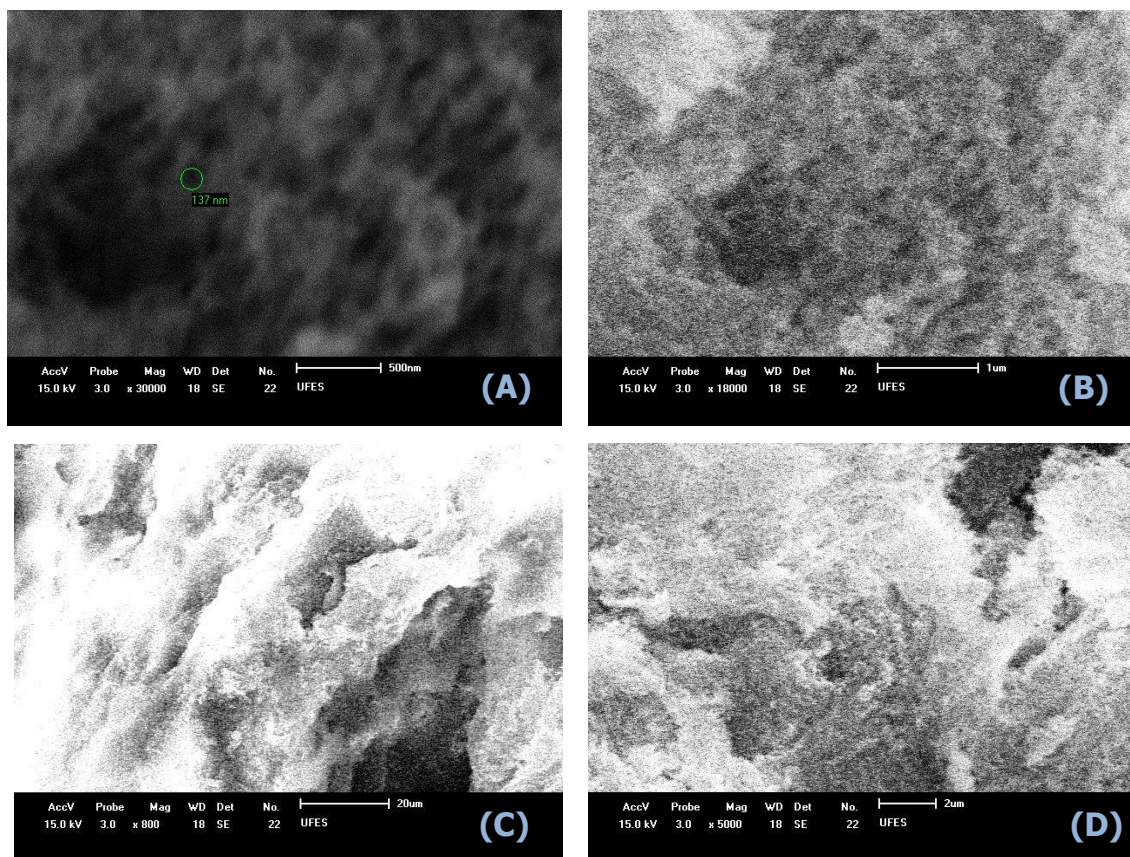


FIGURA 4.24 – Microscopia dos filmes de poliacrilonitrila preparados pela remoção do solvente (DMF) por um não solvente (água). (A) Detalhe da estrutura porosa com 137 nm, imagem com 500 nm para filme produzido com 30% de PAN em DMF; (B) Detalhe da estrutura com 1 μm ; (C) Detalhe da estrutura do filme com 20 μm produzida com 60% de PAN em DMF; (D) defeitos do filme, detalhe com 2 μm .

Os microporos são formados pela precipitação da PAN devido à diferença do potencial químico do solvente e o banho de coagulação (água). A concentração da PAN influencia a dinâmica de formação dos poros sobre o substrato. Soluções mais concentradas de PAN/DMF forma filmes com mais “defeitos”, Figura 4.24(C) e (D) do que as com menor concentração de PAN em DMF, Figuras (A) e (B).

4.7 Espectros UV - visível e de Fluorescência

A absorção na região do UV-VIS e a emissão de fluorescência foram analisadas para os filmes produzidos que aprestaram translucidez no caso de adsorção de soluções de Cyt-c, Chl em DMF e para as soluções de PANsol e PANcol.

4.7.1 Espectros UV-VIS

A PANsol apresenta espectro UV-VIS bem definido. A Figura 4.25 traz o espectro de absorção no UV-VIS para a PAN em DMF. O pico de absorção na faixa de 273,66 nm é característico do grupo $C\equiv N$ presente na PAN. É geralmente indicativa de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. Como não há absorção a comprimentos de onda superiores, a literatura informa que pode se trata de um cromóforo simples, tipicamente não conjugado, em geral contendo um átomo de O, ou N tais como o $C=O$, $C=N$, $N=N$, $-NO_2$ que é o caso da PAN [118].

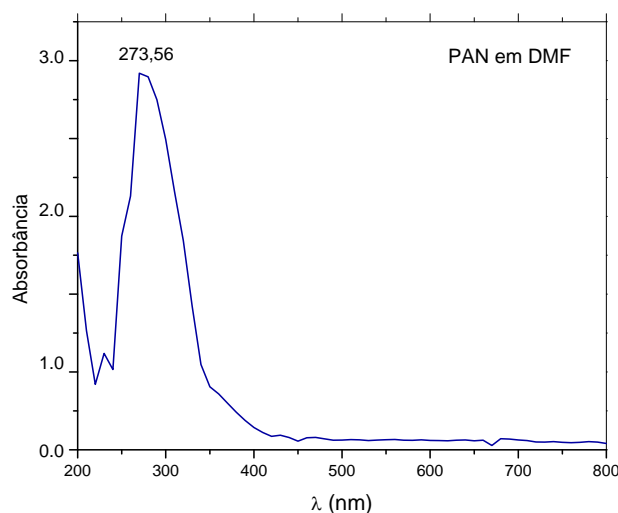


FIGURA 4.25 – Espectro de absorção na região do UV-VIS da PANsol.

Metaloporfirinas, como o Cyt-c, apresentam dois picos de absorção (α e β) na região do visível e um pico na banda de Soret (γ). A intensidade relativa de α e β depende do metal em causa; o seu padrão assemelha-se ao das porfirinas dissolvidas em meio ácido. Estas bandas são devidas aos complexos de ferro porfirina (grupo heme) [59, 119]. A Figura 4.26 apresenta os espectros UV-VIS para o Cyt-c solubilizado em DMF e em água: (A) Cyt-c em DMF, pH 6,18; e (B) Cyt-c em água, pH 7,0. O Cyt-c dissolvido em DMF, pH 6,2, apresenta três picos de absorção: 412,04; 518,76 e 549,88 nm, compatível com a forma oxidada, Cyt-c(oxid). O Cyt-c em água, pH 7,0; apresenta dois picos de absorção em 408,32 e 529,15 nm, relativo à forma reduzida, Cyt-c(red). Segundo a literatura o Cyt-c(red) apresenta três picos absorção na faixa de 400, 500 a 600 nm e o Cyt-c(oxid) apresenta pico de absorção na faixa de 400 nm [58].

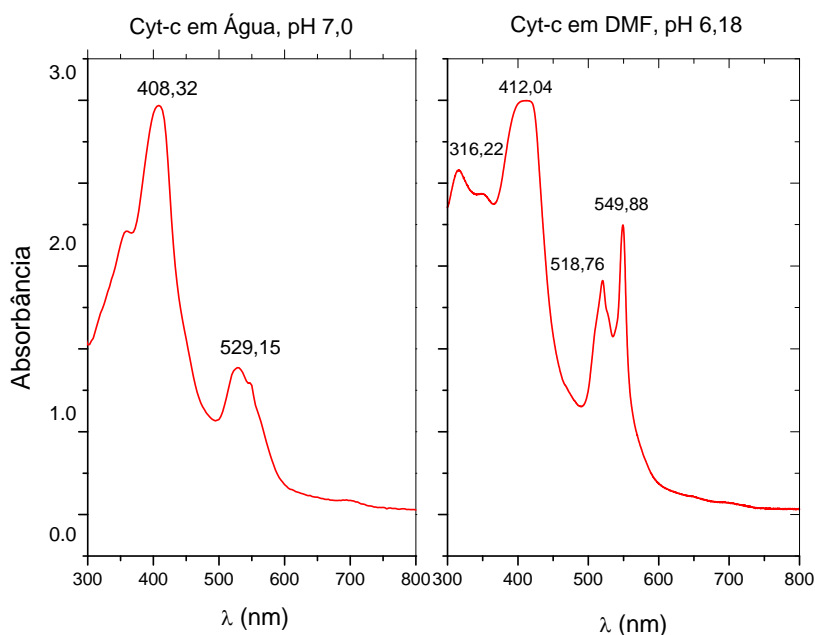


FIGURA 4.26 – Espectro de absorção na região do UV-VIS. (A) UV-VIS de solução de Cyt-c em DMF, pH 6,2; (B) UV-VIS de solução de Cyt-c em água, pH 7,0.

Segundo a literatura, o estado oxidado para o Cyt-c pode ser determinado pela sua característica absorção espectro. A característica B (Soret) e Q banda do complexo

metaloporfirina pode ser visto em torno de 400 nm e 550 nm, respectivamente [119, 120].

As moléculas de Chl extraídas em DMF sem tratamento prévio ou purificação apresentam pico de absorção no UV-VIS em 664,61 nm, compatível com a absorção da Chl-a que é de 665 nm. Esta molécula apresenta picos máximos de absorção em 665 e 465 nm [46].

A adsorção de Chl em PANcol-3 produz o material rotulado de PANcol-3-Chl. O espectro no UV-VIS da PANcol-3-Chl apresenta um pico em 664,14 nm e não há como identificar os picos relativos a Chl, pois os pico de absorção em 433,04 nm estão encobertos pela absorção da PANcol.

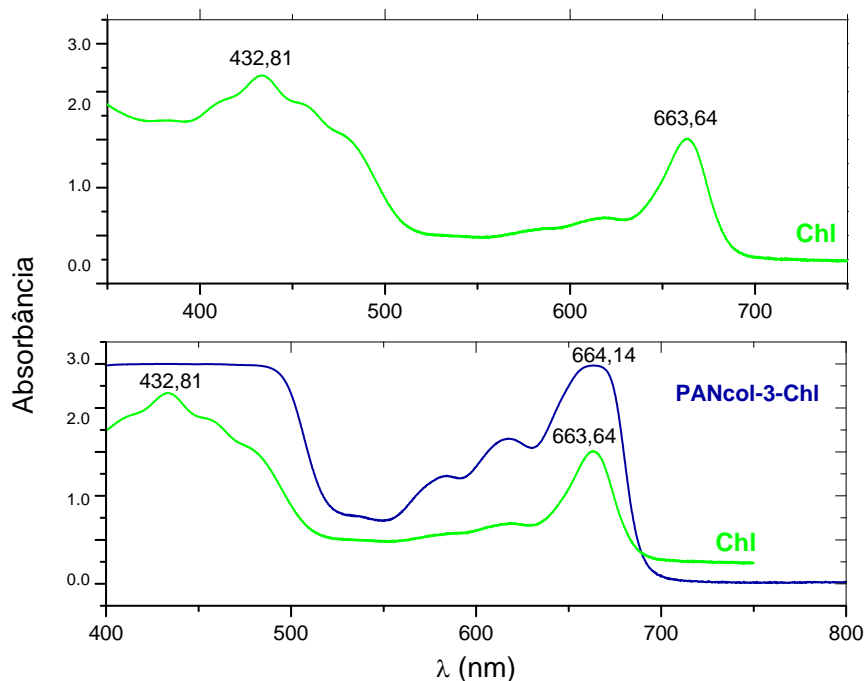


FIGURA 4.27 – Espectro de absorção na região do UV-VIS. (A) UV-VIS da Chl extraída com DMF. (B) UV-VIS da solução formada por PAN em DMF com adsorção de Chl extraída com DMF da folha de *Mangifera indica* L.; *Anacardiaceae* (PANsol-3-Chl).

A adsorção da Chl em PANcol, em tese, não altera as propriedades de absorção da clorofila na região do UV-VIS, conforme pode ser notado na Figura 4.27(B), onde há claramente o pico de absorção em 664,14 no produto da mistura, PANcol-3-Chl. Para comprovação desta afirmação foi efetuado o estudo da fluorescência dos materiais sintetizados.

4.7.2 Espectros de Fluorescência

Para a obtenção dos espectros de fluorescência dos materiais foram utilizados os produtos formados a partir das soluções diluídas do polímero em DMF, colóides ou filmes translúcidos. A Figura 4.28(A) e (B) apresenta o EF da PAN diluída em DMF, PANSol. A Figura xx (C) e (D) apresenta o EF do DMF puro.

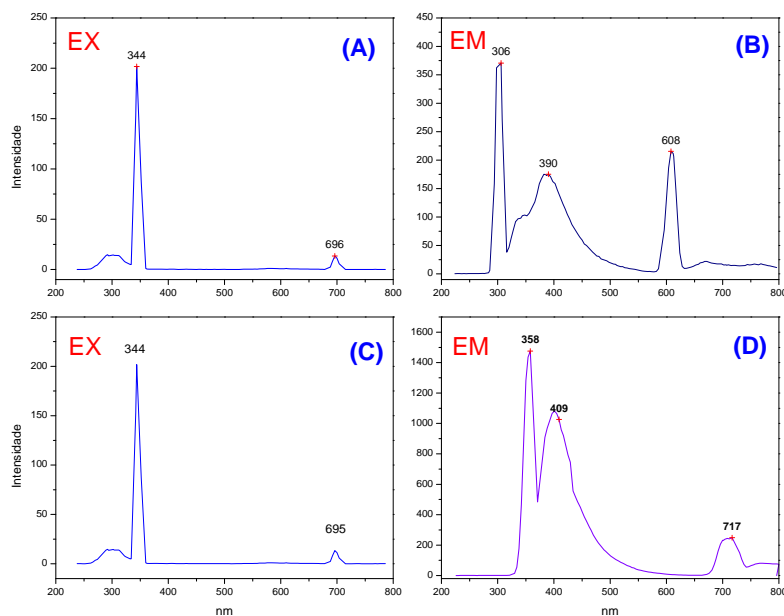


FIGURA 4.28 – Espectro de fluorescência da PAN. (A) Espectro de excitação da PANSol; (B) Espectro de emissão de fluorescência da PANSol.

A PANSol apresenta três picos de fluorescência na região de 308, 390 e 608 nm respectivamente, Figura 4.28(A). O DMF puro apresenta grande fluorescência com picos

em 358, 409 e 717 nm, que ficam suprimidos quando ocorre a diluição da PAN. A PAN concentrada em forma de colóide (PANcol) formado pela dissolução de excesso do polímero em DMF apresenta picos de fluorescência na região de 339, 360 e 713 nm.

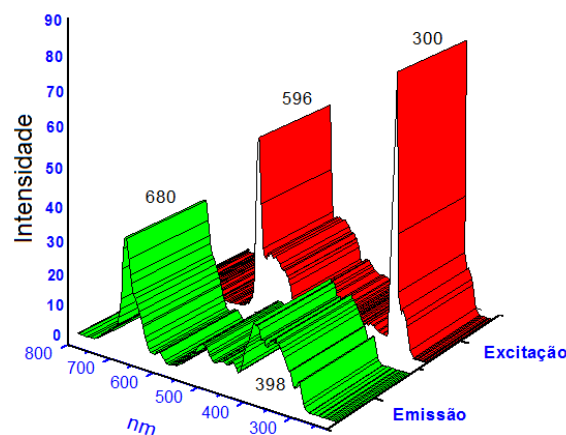


FIGURA 4.29 – Espectros de fluorescência 3D da Chl extraída de folhas de *Mangifera indica* L.; *Anacardiaceae* com DMF.

A Figura 4.29 apresenta o espectro de fluorescência 3D da tintura de clorofila extraída em DMF sem tratamento prévio. Conforme já discutido nos Capítulos 1 e 2, a espectroscopia de fluorescência é um técnica muito indicada para a observação do comportamento da Chl. Em solução a molécula de Chl apresenta fluorescência em 673 nm devido à presença de diversas ligações conjugadas (ligações químicas simples e duplas alternadas) no sistema de anéis pirrólicos que rodeiam o magnésio central. A Figura 4.29 apresenta o espectro de fluorescência em 3D para a Chl extraída da folha de *Mangifera indica* L.; *Anacardiaceae* com DMF, onde podem ser observados dois picos de emissão distintos: um em 398 nm e outro mais intenso em 680 nm, o que comprova a perfeita extração da Chl pelo DMF.

Após processos de degradação da clorofila (Chl-deg), a EF ocorre em picos emissão de fluorescência, EM, bem definidos na região de 402 e 670 nm. A Figura 4.30 apresenta

uma comparação entre a EF para a Chl (A); Chl-deg (B); para a PANSol-1-Chldeg e entre as intensidades de todas as EF produzidas pela Chl, Chl-deg e PANSol-1-Chldeg.

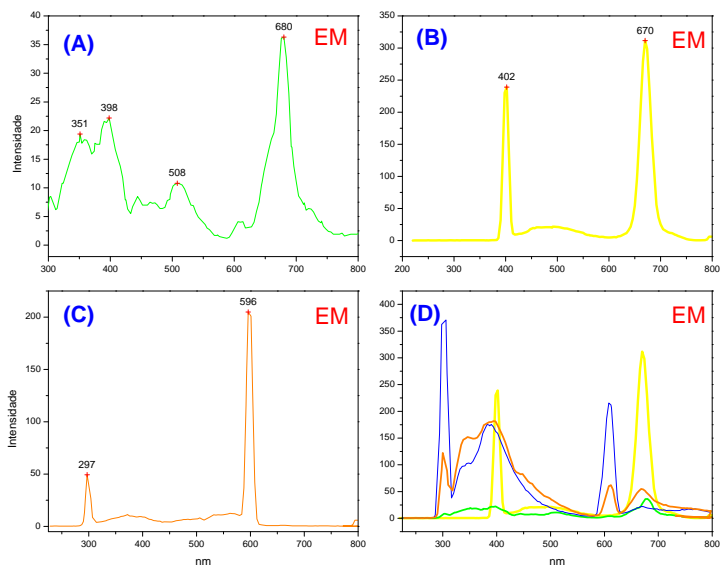


FIGURA 4.30 – Espectros emissão de fluorescência. (A) Emissão da Chl excitada em 300 nm; (B) Emissão da Chl-deg; (C) Emissão da PANSol-1-Chldeg; (D) Comparação entre as intensidades de fluorescência das Chls.

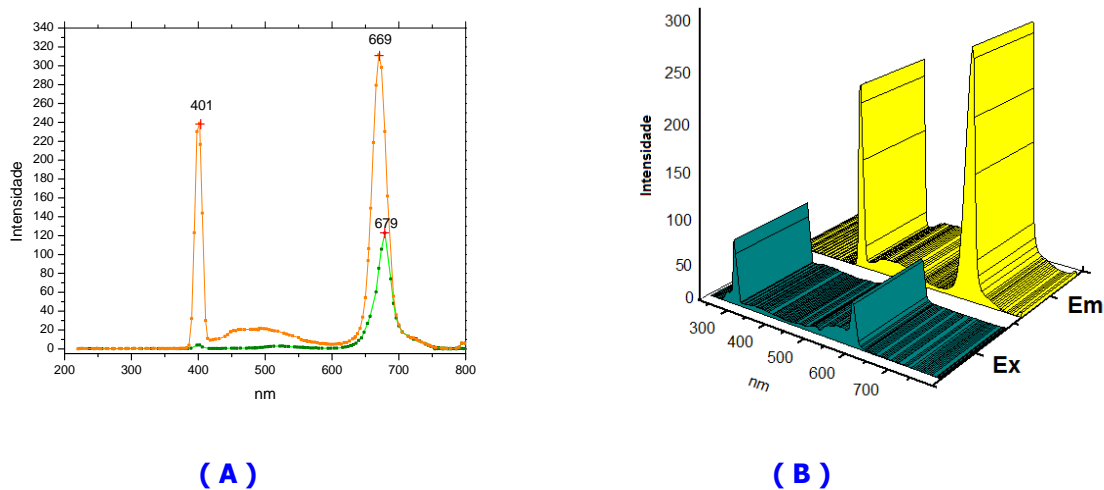
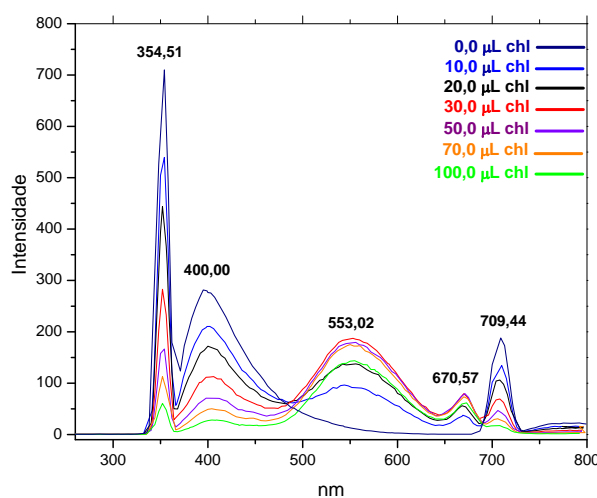


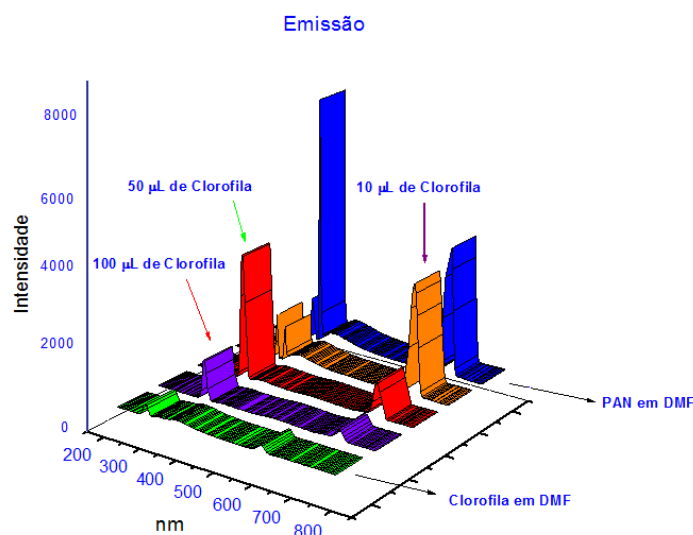
FIGURA 4.31 – Espectros de fluorescência da Chl em DMF: (A) Comparação entre os espectros de fluorescência (emissão) da Chl (verde) e da Chl-deg (Laranja); (B) Espectros de fluorescência 3D da Chl-deg.

A Figura 4.31 apresenta o EF da Chl e da Chl-deg e o espectro 3D da Chl-deg. Diferente da Chl, a Chl-deg apresenta picos de fluorescência com relativa intensidade em 401 e 669 nm. A Chl-deg apresenta coloração amarelada e a sua degradação deve-se a sua exposição à luz natural.

A adsorção da Chl em PANsol ou PANcol provoca a supressão dos picos relativos a fluorescência da PAN na região de 350 nm e 709 nm. A Figura 4.32 mostra o efeito da adsorção de concentrações de 0,0 a 100 μL de Chl na emissão de fluorescência de (A) PANcol e a Figura 4.32 apresenta o efeito da concentração na adsorção da Chl em PANsol.



(A)



(B)

FIGURA 4.32 – Espectros de fluorescência da adsorção de Chl em PANsol: (A) Adsorção de 0,0 a 100 μL de solução de Chl em PANcol; (B) Espectro de fluorescência 3D relativo a emissão da adsorção de 10, 50 e 100 μL de Chl em PANcol.

Nos dois casos é possível notar um decréscimo dos picos de fluorescência relativos à PAN em direção aos picos da Chl, com exceção da adsorção de 50 μL de Chl em PANcol, onde não há a mesma intensidade dos picos relativos a 350 e 400 nm. Apesar de a Chl ser uma molécula que se degrada facilmente após a extração, ela apresenta-se sem degradação expressiva durante as primeiras horas do experimento. A Figura 4.33 traz a

comparação da fluorescência em 3D da PANsol quando há a adsorção de 10, 20, 30, 50, 70 e 100 μL de Chl com os espectros apresentados pela adsorção de 50 μL de Chl degradada (Chl-deg) e o espectro da Chl. O aumento da concentração de Chl altera o padrão de fluorescência da PANsol, mais a adsorção de Chl-deg não altera o padrão de fluorescência da PANsol.

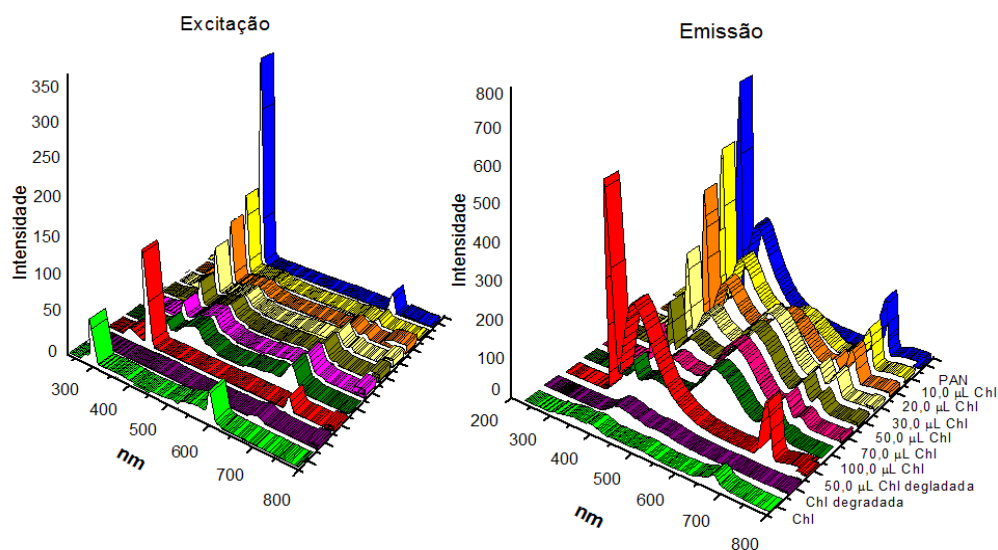


FIGURA 4.33 – Espectros 3D de fluorescência da adsorção de Chl em PANsol. Comparação do efeito da adsorção de 10, 20, 30, 50, 70, 100 μL de Chl em PANsol com os espectros de fluorescência da Chl e da Chl após degradação.

Os espectros de fluorescência, juntamente com os de UV-VIS mostram que não ocorre degradação da molécula de Chl devido sua adsorção em PANsol ou PANcol. A molécula de Chl permanece intacta no polímero, sendo que a sua degradação decorre da exposição às fontes de luz, calor ou alterações de pH, como ocorre *in-natura*.

A Figura 4.34 apresenta o EF de um filme de PAN-2-Chl. Há uma intensa fluorescência em 364 nm e 706 nm, diferentemente da PANsol que apresenta fluorescência em 306, 390 e 608 nm. Comparando com o EF da Chl é possível observar que o filme apresenta fluorescência mais intensa que a molécula pura. Também é possível notar a supressão

dos picos relativos ao DMF no EF do filme PAN-2-Chl, pois, que o solvente foi evaporado.

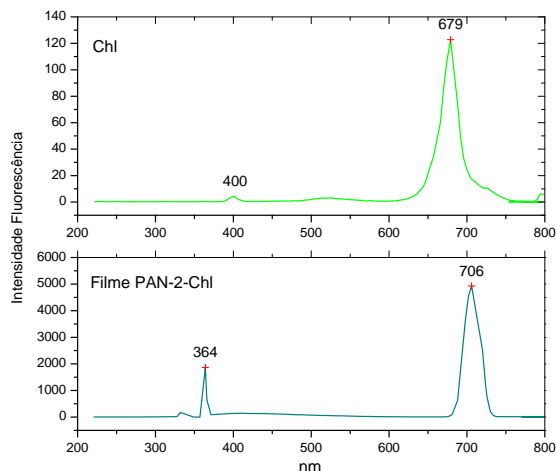


FIGURA 4.34 – Comparação entre os espectros de emissão de fluorescência da Chl e do filme PAN-2-Chl.

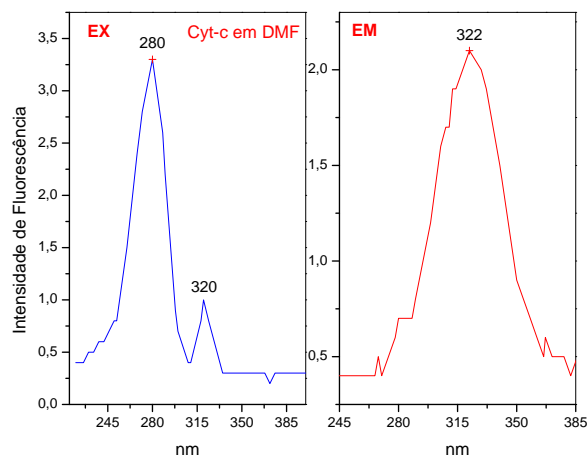


FIGURA 4.35 – Espectros de fluorescência do Cyt-c em DMF (EX) excitação; (EM) emissão

Diferentemente da Chl, o Cyt-c nativo não apresenta fluorescência em pH neutro, e acidificado dissolvido em DMF apresenta um pico de fluorescência em 322 nm, Figura 4.35. A Figura 4.36 apresenta os espectros de fluorescência para o Cyt-c em água, pH 6,2, neste caso temos dois picos de EM, um em 308 nm e outro em 416 nm. Os

espectros de emissão do Cyt-c estão de acordo com a literatura, o que comprova que a molécula não degrada em solução levemente acidificada de água ou DMF [61,121, 122].

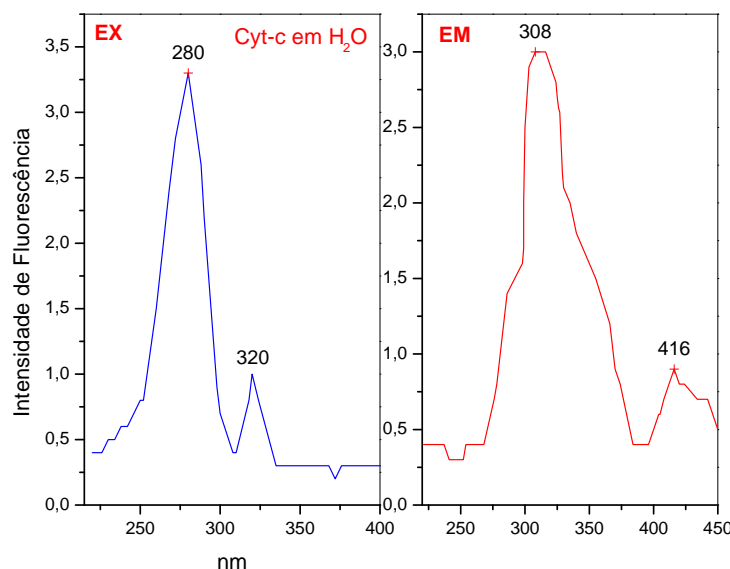


FIGURA 4.36 – Espectros de fluorescência do Cyt-c em água. (EX) excitação; (EM) emissão

A adsorção de Cyt-c a PANsol leva a uma supressão dos picos de fluorescência relativos a PAN e ao DMF, o que pode indicar uma possível interação entre as moléculas da proteína e do polímero. Neste caso a proteína não passa incólume ao polímero, sendo possível a formação de ligações químicas, ou interações mais fortes que no caso da Chl. A análise térmica e os espectros de FTIR já indicavam uma maior interação do Cyt-c com a PAN. Uma das prováveis explicações para este fato pode estar relacionada ao grupo heme presente no Cyt-c que pode, em tese, interagir com os grupos CN do polímero, formando ligações fortes.

A Figura 4.37 traz a comparação entre os espectros de fluorescência 3D da PAN, DMF, Cyt-c e PAN-Cyt-c. É possível notar claramente a supressão dos picos de fluorescência relativos ao polímero. A Figura 4.38 mostra a fluorescência para uma amostra de PAN-1

diluída em DMF onde foi adsorvido Cyt-c. Neste caso há um pequeno deslocamento dos picos relativos à fluorescência da PAN e do DMF.

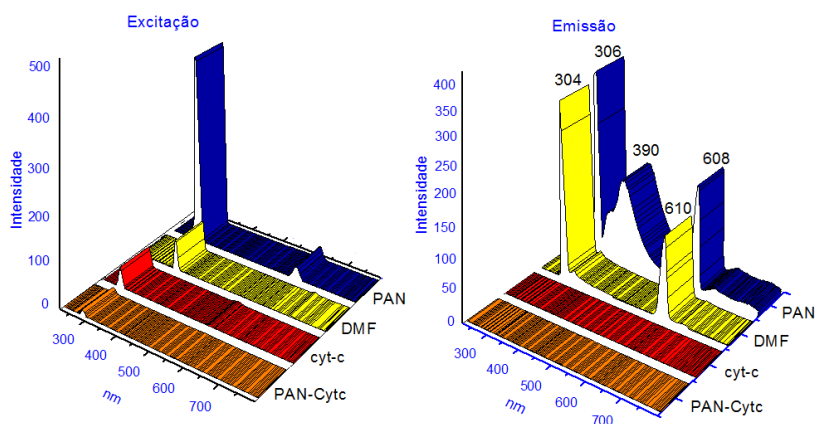


FIGURA 4.37 – Comparação entre as intensidades dos Espectros de fluorescência 3D da PANsol, DMF puro, Cyt-c em DMF, pH 6,0 e PAN-cty-c

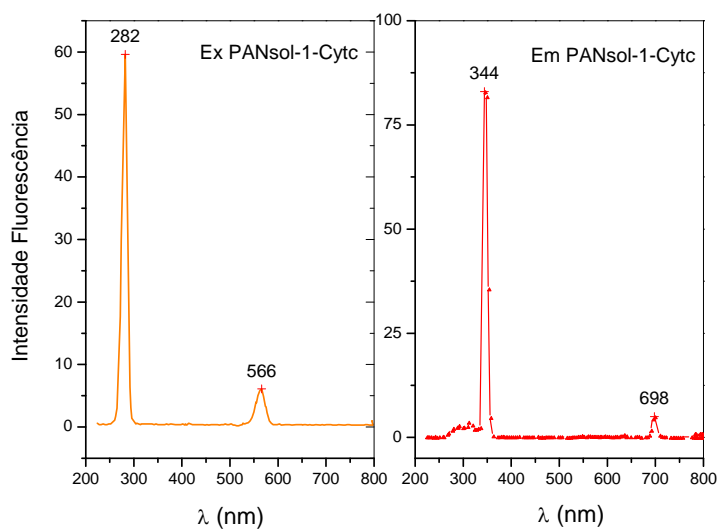


FIGURA 4.38 – Espectros de Fluorescência da PANsol-1-Cytc.

Tanto em filmes quanto em solução, a PAN tem suas propriedades de emissão de fluorescência alteradas quando são adsorvidas moléculas de Chl e de Cyt-c, o que indica que há interações químicas destas moléculas com o polímero.

4.8 Espectros Mössbauer dos filmes de PAN dopados com Fe

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada como técnica complementar na análise dos filmes PAN-FeII e PAN-FeIII. O uso da técnica para avaliação de compostos contendo íons Fe (II) e Fe (III) é comum na literatura [109,123, 124, 125, 126, 127]. A Figura 4.39 (A) e (B) mostra o espectro Mössbauer para os filmes de PAN dopados com Fe(II) e Fe(III).

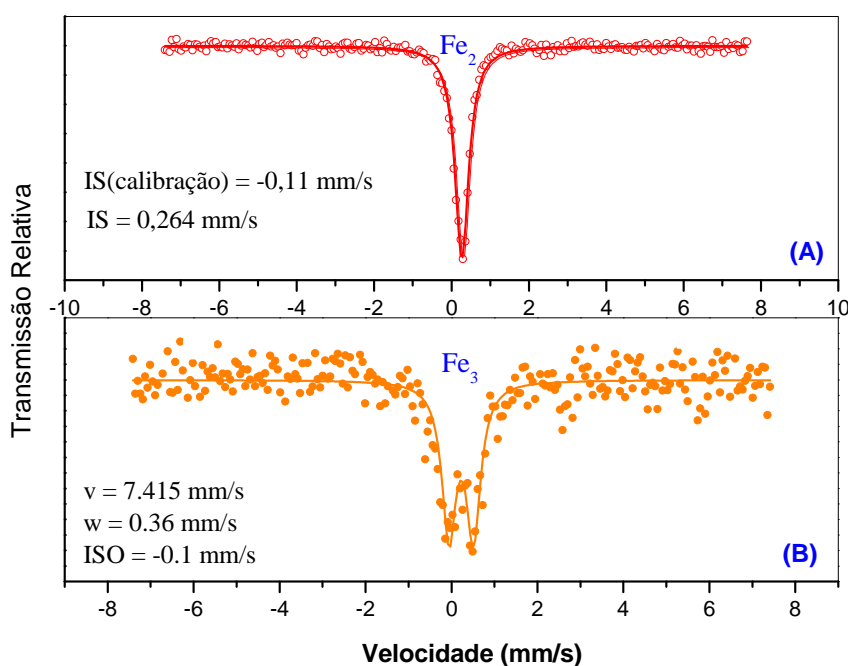


FIGURA 4.39 – Espectro Mössbauer dos filmes poliacrilonitrila com a adsorção de íons de Fe(II) e Fe(III). (A) PAN-2-FeII; (B) PAN dopada com 10% de Fe(III).

O filme PAN-2-FeII apresenta espectro característico para o Fe(II), Figura 4.39(A) com deslocamento isomérico (δ), IS = 0,264 mm/s, e sem desdobramento quadrupolar. O valor de δ origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons s . A magnitude do deslocamento isomérico depende do total da densidade de elétrons s ressonante sobre o núcleo do Fe, sendo, portanto relacionado ao grau de covalência das ligações Fe-Ligante. A densidade de elétrons s está vinculada as ligações

s e **p** existentes entre o átomo de Fe e seus ligantes [108]. Neste caso o EM mostra que o FeCl_2 esta apenas adsorvido por fisissorção no material, sem ligações químicas com a PAN. Para comprovar esta tese é necessário mais estudos espectroscópicos.

A Figura 4.39(B) apresenta o EM para o filme PAN-2-FeIII, que possui $IS = 0.3 \text{ mm/s}$ relativo a $\alpha\text{-Fe}$ e deslocamento quadrupolar (*quadrupole splitting*) 0.34 mm/s identificando composto de Fe (III) com *spin* alto. Segundo a literatura nos processos de dopagem de materiais poliméricos com FeCl_3 ocorre a formação da espécie FeCl_4^- conforme a equação: $\text{FeCl}_3 + e^- \rightarrow \text{FeCl}_4^- + \text{FeCl}_2$ e ainda estão sendo pesquisados, pois não existe um mecanismo definido para este processo [113].

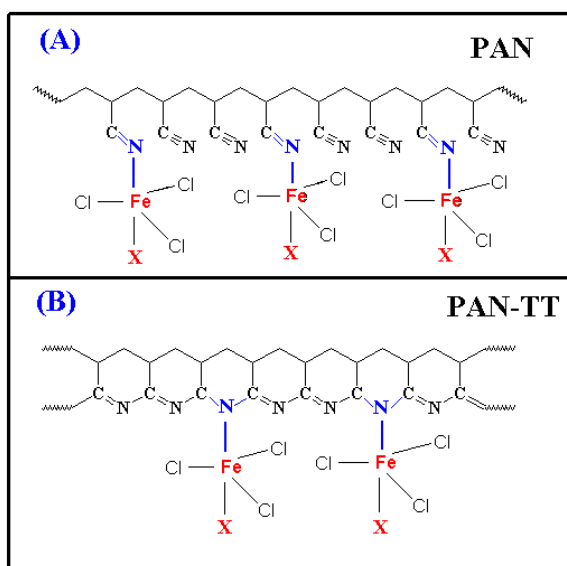


FIGURA 4.40 – Proposta para um provável geometria de dopagem da PAN por Fe(III). (A) PAN sem tratamento térmico dopada com FeCl_3 ; (B) PAN após tratamento térmico dopada com FeCl_3 .

Poder-se-ia justificar a ligação $\text{FeCl}_4^- \rightarrow \text{PAN}$, Figura 4.40, através da formação da geometria bipirâmide trigonal, tal qual ocorre no mecanismo proposto por Bienkowski *et al.* [127] para a dopagem da polianilina (PANI) por Fe(III). Haveria ligações entre o Fe e

o N da PAN. Tal mecanismo é uma proposição que carece de maiores estudos para verificação da veracidade, e a EM mostra um caminho a ser seguido na elucidação deste mecanismo.

4.9 Condutividade e Resistividade dos Filmes

A condutividade elétrica de materiais poliméricos tem variação apreciável com a variação de temperatura, a concentração do dopante e a morfologia [49,128,129]. A condutividade elétrica sob corrente contínua (σ) dos filmes de PAN sintetizadas neste trabalho estão na faixa de 10^{-5} a $10^{-10} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. A Tabela 4.12 traz um resumo das condutividades médias para os filmes sintetizados medida a pressão de 1,0 atm. e a 25°C.

Tabela 4.12: Condutividade dos materiais sintetizados nesta pesquisa

Amostra	σ ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	Condições
PAN-1-FeII*	$1,86 \times 10^{-7}$	Filme obtido pela adsorção direta de FeCl_2 0,01 mol·L ⁻¹ a PAN-1, prensado
PAN-1-FeII	$2,36 \times 10^{-6}$	Filme Obtido evaporação do solvente da PAN dissolvida DMF, após a adsorção de FeCl_2 0,01 mol·L ⁻¹
PAN-1-FeIII	$8,63 \times 10^{-10}$	Filme obtido pela adsorção 1,0 mL de FeCl_3 0,01 mol·L ⁻¹ em PAN dissolvida em DMF e evaporação do solvente
PAN-1-TTAA-Hid	$8,30 \times 10^{-5}$	PAN-1 modificada química e termicamente por tratamento ácido/alcalino, hidratada.
PAN-2-K	$1,36 \times 10^{-5}$	Filme obtido pela adsorção de 500 μL KCN 0,01 mol·L ⁻¹
PAN-2-TT-FeII	$3,35 \times 10^{-6}$	Filme obtido pela adsorção 1,0 mL de FeCl_2 0,01 mol·L ⁻¹ em PAN-2 -TT
PAN-2-TT-FeIII	$9,71 \times 10^{-5}$	Filme preparado pela Adsorção de 1,0 mL de FeCl_3 0,01 mol·L ⁻¹ em solução alcoólica
PAN-2-TTAA-FeIII	$5,68 \times 10^{-5}$	Filme obtido pela adsorção 1,0 mL de FeCl_2 0,01 mol/L em PAN-2 -TTAA
PAN-2-cytc	$1,42 \times 10^{-5}$	Filme obtido pela adsorção de 300 μL de solução $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L ⁻¹ de Cyt-c em PAN-2
PAN-2-TT-cytc	$8,29 \times 10^{-6}$	Filme obtido pela adsorção de 300 μL de solução $1,2 \times 10^{-3}$ mol·L ⁻¹ de Cyt-c em PAN-2 dissolvida em DMF e evaporação do solvente

O material com menor condutividade foi a PAN-1-FeIII, onde a adsorção do Fe(III) ocorreu em concentração muito pequena, o que pode ter influenciado na condutividade.

O efeito da pressão sobre a condutividade da PAN, da mesma forma que a temperatura, e fator a ser considerado. A Figura 4.41, apresenta a resistividade e a condutividade versus a pressão para uma amostra PAN-1 com formato cilíndrico de base com área de $3,3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ e lado de 5,6 mm dopada com solução de Fe(II) $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e seca a 60°C . Neste caso, o aumento de pressão faz com que a condutividade do material aumente.

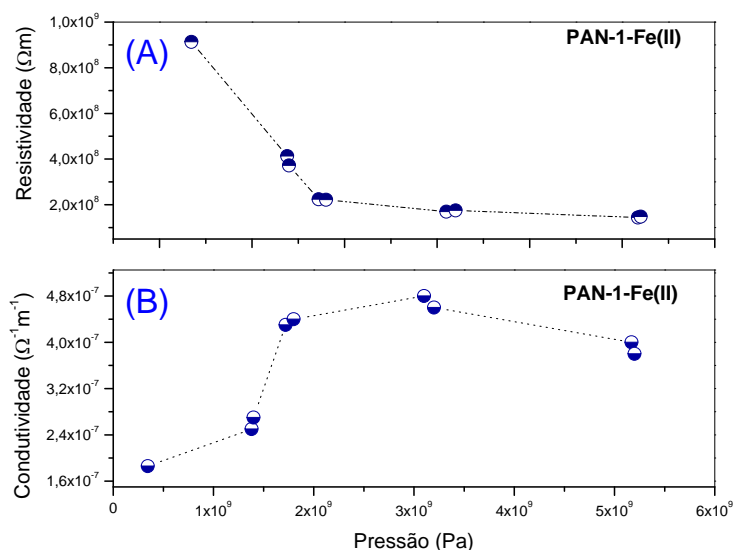


FIGURA 4.41 – Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-1-FeII. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão

Tal fato pode esta associado a um processo de otimização morfológica propositada pelo aumento de pressão sobre o material, mais os processos de condutividades em materiais poliméricos são complexos. A PAN-1 é um polímero semicristalino, sendo, portanto a contribuição da parte cristalina do polímero na condutividade relativamente pequena. Em tese, a parte amorfa do material teria maior papel no processo de condutividade do material em questão [128].

A condução nos filmes de PAN que foram modificados por adsorção é realizado na fase amorfa e irrelevante para os domínios microcristalinos detectados na análise DSC e observados nas microscopias. O aumento da condutividade devido à presença de uma dispersão Fe(II) pode ser relacionado ao movimento do íon no material.

No caso das amostras de PAN-2-TT-FeIII e PAN-2-TTAA-FeIII analisadas, têm a condutividade diminuída com o aumento de pressão, Figura 4.42. Da mesma forma filmes onde há a adsorção de pequenas concentrações de Cyt-c, Figura 4.43, apresentam decréscimo nas condutividades, tanto para os que foram submetidos ao tratamento térmico prévio (PAN-1-TT-cytc) e sem tratamento térmico (PAN-1-cytc).

Os mecanismos de transporte de cargas em materiais poliméricos diferem em muito dos que ocorrem em condutores comuns, como os metais. Em materiais isolantes, em geral, a condutividade ocorre em decorrência de íons livres.

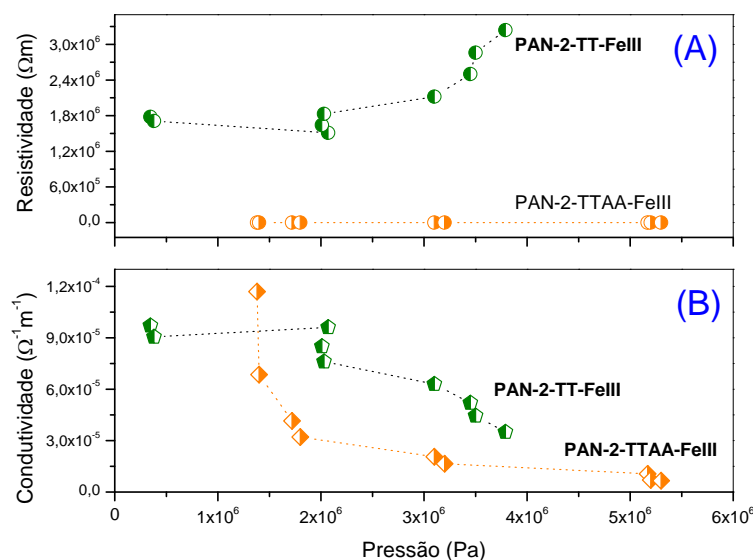


FIGURA 4.42 – Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-2-TT-FeIII. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão

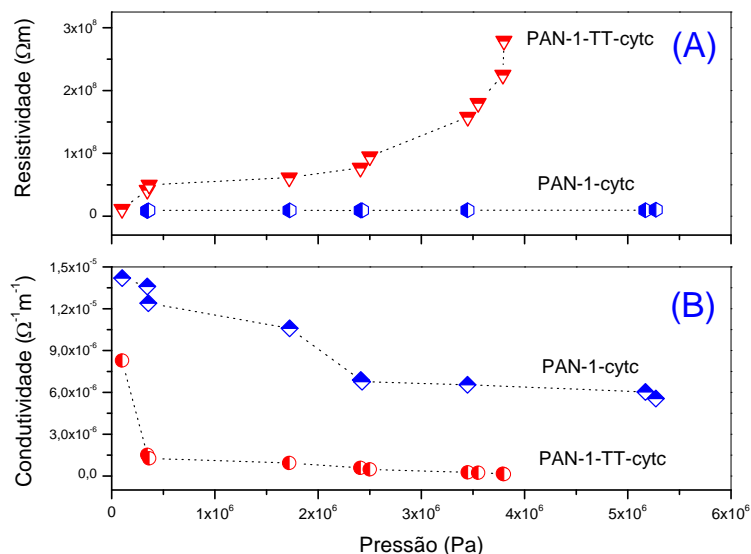


FIGURA 4.43 – Comportamento da condutividade sob pressão dos filmes PAN-2-TT-cytc. (A) Resistividades versus pressão; (B) Condutividades versus a pressão

Os filmes sintetizados apresentam forte alteração de sua morfologia, com já foi discutido no item 4.6, devido o efeito de alta pressão. Neste ponto há de se notar que o a pressão não afete apenas a morfologia, mais a resistividade do material e forma geral. Portanto, as alterações na condutividade dos filmes ocorrem, não apenas pelo dopante, mais também por alterações na morfologia.

4.10 Resultado das Voltametrias

As voltametrias cíclicas foram realizadas no estudo do comportamento do Fe(II) e Fe(III) na presença da PANsol. Primeiro foram realizadas a determinação do potencial de repouso para as soluções de Fe(II) que foi de -0,022V, e para o Fe(III) em 512 mV. As voltametrias cíclicas foram obtidas para o eletrólito suporte, com varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de -1,022 a 1,0V, utilizando todos os

eletrodos, não apresentado picos tanto para o sentido anódico quanto para o catódico. A utilização de NaCl como eletrólito suporte deve-se ao fato de ser necessário produzir uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente, no caso a água. Os cloretos de metais alcalinos podem ser utilizados na maioria dos sistemas eletrolíticos, mas é preciso lembrar a forte tendência dos íons cloreto em formar complexos com íons metálicos, em particular, os de metais de transição [130]. No caso em estudo, como foram utilizados os sais FeCl_2 e FeCl_3 não há interferência do eletrólito.

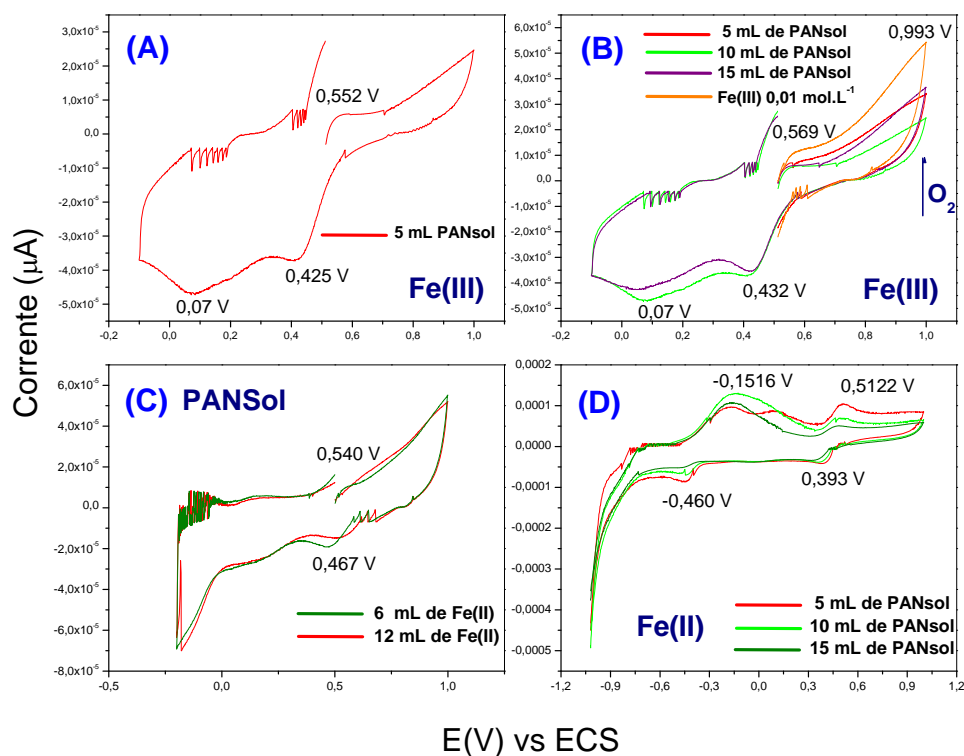


FIGURA 4.44 – Voltametria cíclica dos sistemas Fe(II) e Fe(III) em PANsol (NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 20 \text{ V.s}^{-1}$). (A) Voltamograma de solução de Fe(III) com adição de 5 mL de PANsol; (B) Comparação do comportamento do voltamograma de solução de Fe(III) com o aumento de concentração de PANsol; (C) Comparação do voltamograma da PANsol com o aumento da concentração de Fe(II) ; (D) Voltamogramas de solução de Fe(II) versus o aumento da concentração de PANsol.

A figura 4.44 apresenta os voltamogramas obtidos para os sistemas Fe(II)/PANsol e Fe(III)/PANsol.

Os voltamogramas cíclicos para o sistema Fe(III)/PANsol estão representado na figura 4.45(A) e (B). O Fe(III) apresenta um par redox com potencial de pico catódico (E_{pc}) em 0,569V e potencial de pico anódico (E_{pa}) de 0,432V que sofre deslocamento com a adição da PANsol ao sistema. Com a adição da PANsol. A variação na posição do pico em 0,993 V da Figura 4.45(B), apontada pela seta, é devido as voltametrias terem sido realizadas sem desairação, e é relativa ao O_2 dissolvido.

A voltametria cíclica da solução de Fe(II), com varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de -1,022 a 1,0V, com adições sucessivas de 5 mL de PANsol até 15 mL ao sistema apresenta um conjunto de quatro pares redox conforme pode ser visto na Figura 4.45(D), relativos aos processos Fe(II)/Fe(III) e oxiredução da PAN. A tabela 4.13 traz um resumo dos valores apurados pela voltametria cíclica. A Figura 4.12(C) mostra o comportamento da PANsol quando são aumentados as concentrações de Fe(II) no meio.

Tabela 4.13: Valores experimentais dos picos e correntes catódicos e anódicos para os sistemas PANsol dopado com Fe(II) e Fe(III)

Sistema	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	i_{pc} (μ A)	i_{pa} (μ A)	E_m (V)
Fe(II)/PANsol	0,54	0,47	1,00	-2,00	0,50
PANsol/Fe(II)	0,55	0,42	5,60	-3,67	0,48
Fe(III)/PANsol	-0,15	-0,45	1,31	-8,86	-0,30

4.11 Cinética e Isotermas de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção e a obtenção das isotermas de adsorção foram efetuados para o Fe (III) e o Cyt-c. Não foi efetuado o mesmo para o Fe(II), tendo em vista que nas condições em que o experimento foi realizado (por tempo prolongado e

em pH neutro) ocorre a oxidação do íon ferroso para Fe(III). Em pH ácido o Fe(II) é mais estável em solução [131, 132].

4.11.1 Cinética de Adsorção

Para determinação do provável mecanismo cinético do processo de adsorção do Fe(III) e do Cyt-c na PAN foram utilizados modelos cinéticos descritos na literatura, sendo que a validade destes modelos é interpretada de acordo com a linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ VS t ; (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$, Tabela 4.13 [92].

Não foi feito o estudo da cinética para o Fe(II) tendo em vista que nas condições em que o experimento estava sendo realizado ocorre a oxidação do Fe(II) a Fe(III). A variação da concentração do Fe(III) e do Cyt-c em função do tempo de adsorção na PAN estão ilustrados na Figura 4.45. Os valores C_t e C_0 referem-se à concentração do íon férrico e do Cyt-c no tempo t e no tempo inicial, respectivamente.

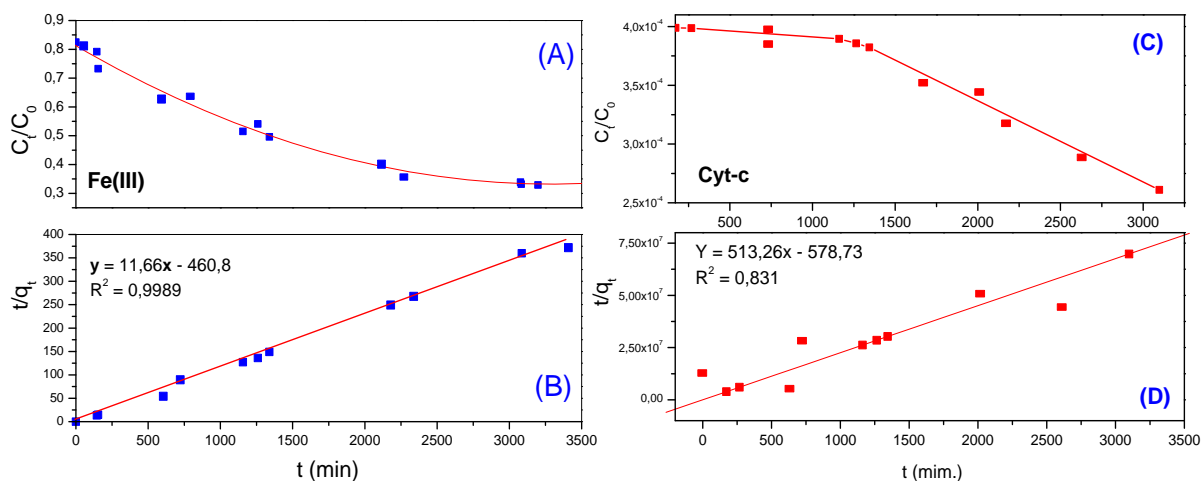


FIGURA 4.45 – Curvas de concentração do adsorvato em função do tempo. (A) Variação da concentração do Fe(III) adsorvidos pela PAN em função do Tempo (B) Linearização da curva cinética, pseudo 2ª ordem para o Fe(III) em PAN. (C) Variação da concentração do Cyt-c adsorvidos pela PAN em função do Tempo (B) Linearização da curva cinética, pseudo 2ª ordem para o Cyt-c em PAN.

O processo de adsorção do Fe(III) ao polímero é lento, atingido o equilíbrio aproximadamente em 20h. A figura xx(B) mostra a reta resultante do tratamento dos dados relativo ao Fe(III), com a melhor linearização, o que esta de acordo com o modelo de Pseudo segunda ordem. Para este modelo, a constante de velocidade de adsorção (k_2) foi calculado com o valor de $0,030 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$. A quantidade adsorvida no equilíbrio, foi calculada com o valor de $0,085\text{mg}$ utilizando o modelo de pseudo segunda ordem. O valor experimental de q_e foi obtido em $0,064 \text{ mg.g}^{-1}$. Comparando o valor de q_e calculado e obtido experimentalmente há um erro de 24%. A Tabela 4.14(c) mostra que a melhor correlação de dados é relativa ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, onde R^2 vale $0,9989$. Este modelo pode ser associado a processos de quimissorção do Fe(III) pela PAN.

Tabela 4.14: Equações lineares para os três modelos cinéticos e coeficientes de correlação testados para o Cyt-c e o Fe(III) adsorvidos na PAN.

Modelo Cinético	Equação	Reta obtida experimentalmente
Pseudo 1ª ordem (x.x)	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_t}{2,303} t$	a) Fe(III): $y = 455,39x - 801,7$ ($R^2 = 0,829$) b) Cyt-c: $y = -2,35x - 2,4 \times 10^{-8}$ ($R^2 = 0,829$)
Pseudo 2ª ordem (xx)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	c) Fe(III): $y = 11,66x - 460,8$ ($R^2 = 0,998$) d) Cyt-c: $y = 513,26x - 578,73$ ($R^2 = 0,831$)
Difusão Intrapartícula (xx)	$q_t = k. t^{1/2}$	e) Fe(III): $y = -0,0042x - 0,006$ ($R^2 = 0,904$) f) Cyt-c: $y = 9,0 \times 10^{-10}x + 4 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0,550$)

No caso da proteína, as linearizações dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem deram valores de R^2 muito próximos. Como o valor da linearização foi maior para o modelo de pseudo 2ª ordem, tabela 4.12(d), este foi utilizado no cálculo de q_e , onde foi obtido o valor de $0,0019 \text{ mg.g}^{-1}$, e para a constante de velocidade, k_2 , obteve-se o valor $1,72$

$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. O valor aparentemente auto de k_2 para o Cyt-c é relacionado a sua grande massa molecular que é 12360 g.Mol^{-1} .

4.11.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas apenas para o Fe(III), num pH neutro, e para o para o Cyt-c, pH de 6,0. A realização do experimento foi a 25°C , no tempo variando de 0-3098 minutos. Para interpretação dos dados de adsorção foi usado apenas o modelo proposto por Freundlich (eq. 1.5, item 1.11, pg.48 Capítulo 1), sendo portando considerado a superfície do polímero como homogênea e com todos os seus sítios ativos com energia idêntica. A Figura x.x traz as linhas de base para o Fe(III) e o Cyt-c. Os gráficos (Figura 4.47) mostram que as isotermas de Freundlich, apresenta melhor valor de correlação linear para o Cyt-c, com $R^2 = 0,997$.

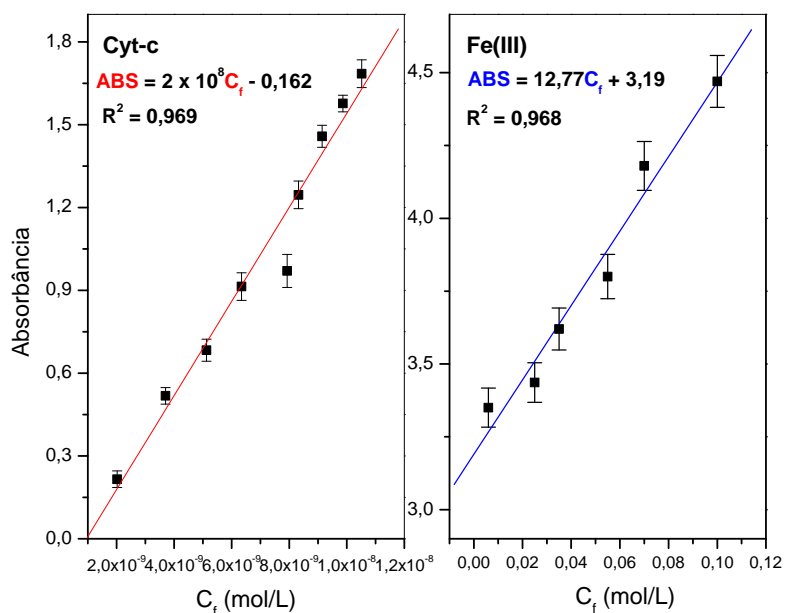


FIGURA 4.46 – Linha de base Concentração versus a absorbância utilizada na construção das isotermas para o Cyt-c e Fe(III)

O valor das constantes de adsorção de Freundlich, Figura 4.47, calculados pela através da equação da reta da Figura 4.46(A) são $K_f = 0,99$ e $p = -2,35$ para o Cyt-c. O valor das constantes para o Fe(III) foram obtidos através da equação da reta da Figura 4.46(B) e valem de $K_f = 1,4 \times 10^{-4}$ e $p = -2,75$.

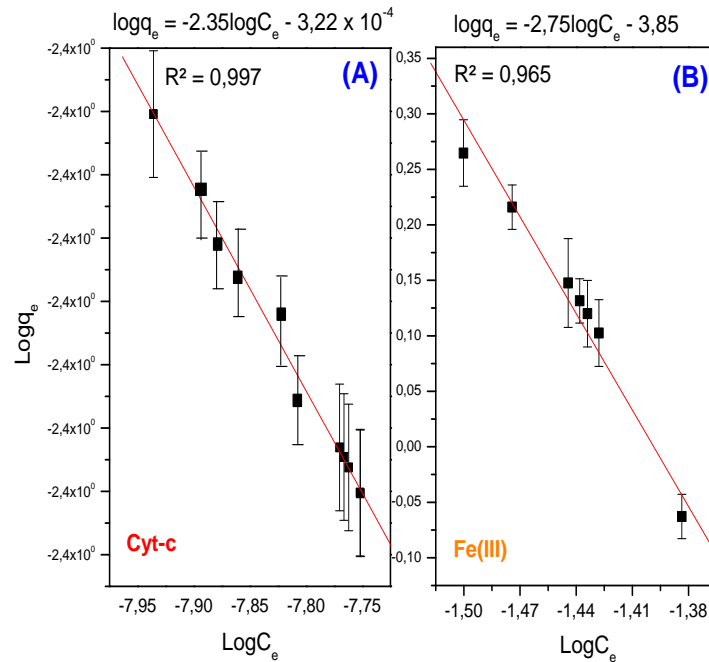


FIGURA 4.47 – Isotermas de Adsorção de Freundlich para o Cyt-c e Fe(III) adsorvidos em PAN.

Os valores obtidos durante o estudo do processo de adsorção do Fe(III) e do Cyt-c na PAN não são definitivos, e é necessário estudos mais apurados para determinar a validade da isoterma de adsorção utilizada ou testes com outros modelos de isoterma de adsorção, mais, para efeito de comparação, estes valores calculados nesta dissertação são válidos.

Capítulo 5

5. Conclusão

Conforme resultados obtidos há a conclusão que a síntese da PAN utilizando o método de emulsão obtém um polímero semicristalino, segundo estudo de DRX, com peso molecular intermediário, obtido por viscosimetria, quando comparado com os mencionados na literatura. A PAN foi devidamente caracterizada por FTIR e análise térmica, com resultado comparado à literatura, indicando o sucesso da rota sintética utilizada.

A alta solubilidade da PAN em solventes orgânicos como o DMF, sua insolubilidade em água e o baixo ponto de evaporação do DMF são características que fazem com que este polímero possa ser moldado nas mais diversas formas, inclusive na produção de fibras e filmes das mais variadas espessuras. Os filmes de poliácrlonitrila têm suas propriedades químicas e físicas alteradas quando ocorre a adsorção de sais de Fe(II), Fe(III) e K⁺. A análise térmica comprova mudanças relativas à taxa de decomposição dos filmes modificados. Da mesma forma há alterações na fluorescência e absorbância dos materiais. Há um acréscimo de condutividade devido à adição destes sais aos filmes de PAN. A condutividade no polímero esta associada ao transporte por portadores de carga e associada à porção amorfa da PAN. O aumento de pressão sobre o polímero produz alterações morfológicas e modifica a forma de condução do material. A condutividade dos filmes está próxima à dos semicondutores inorgânicos.

A PAN pode ser usada como suporte para imobilização de biomoléculas tais como Cyt-c e a Chl, dependendo das condições de pré-tratamento do polímero, temperatura e pH. Esta característica é importante para abertura de rotas sintéticas e processos de catalise de superfície.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pode-se destacar:

- Investigar o índice relativo de complexação dos grupos C=N com os íons Fe(II) e Fe(III);
- Investigar o mecanismo de transporte de cargas nos filmes ultrafinos de PAN;
- Estudar o efeito da adsorção de outras moléculas ao polímero e utilizá-las em novas rotas sintéticas;
- Produzir novos estudos com relação às reações utilizando os grupamentos CN da PAN.
- Produzir blendas utilizando microemulsão dopada com metais de alta carga dispersas em PAN.
- Estudar o efeito do uso de surfactantes na produção de filmes dopados de PAN.
- Produzir nano fibras de PAN dopada e utilizá-las em dispositivos microsensores.

Referências Bibliográficas

- [1] Navarro, R. F. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. **2006**, 1, 2, 1809-8797.
- [2] Zarbin, A. J. G. *Quím. Nova*. **2007**, 30, 6, 1469-1479.
- [3] Saxena, V.; Malhotra B. D. *Current Applied Physics* **2003**, 3, 293.
- [4] Rezende, M. C. *Polímeros: Ciência e Tec.*, **2007**, 17, 4-11.
- [5] Chaves, A. L. O.; Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da USP, São Carlos. 1998.
- [6] Braga, A. A. C.; Lima, S. L. T. *Rev. Científica do IMAPES*. **2003**, 5, 1678-7234.
- [7] Rogers, C. A. *Scientific American*, **1995**, 273, 3, 122-125.
- [8] Wang, Z. L.; Kang, Z. C. *Functional and Smart Materials: Structural Evolution and Structure Analysis*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1998, p.1.
- [9] <http://www.lassp.cornell.edu/marko/etymology.html>, acessada em agosto de 2008.
- [10] <http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2003/quimica/paginahtml/polimeros5.htm> acessada em agosto de 2008.
- [11] Solomons, T. W. G. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC livros técnicos e científicos, 1982, v.1, p. 279-280, p.231- 245.
- [12] Solomons, T. W. G. *Química Orgânica*. Rio de Janeiro: LTC, 1983. v. 3, p. 905-908.
- [13] Deronzier, A.; Moutet, J-C. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 339-371.
- [14] Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers. **2001**, p.15.
- [15] Mano, E. B. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1994.
- [16] Tanguy, J. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 120-132.
- [17] Sherigara, B. S., Yashoda, M. P., Padmalatha. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, 12, 605-611.
- [18] Reicha, F. M. *Polym. Int.*, **1996**, 41, 463-471.
- [19] Moreira, J. C.; Wang, H. S. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2004**, 14,3 , 171-175.
- [20] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 378-410.
- [21] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
- [22] An, Q. F.; Qian, J. W.; Gao, C. J. *Chin. Chem. Lett.*, **2006**, 17, 3, 363-368.
- [23] Bower, D. I. *An Introduction to Polymer Physics*. New York: Cambridge University press, 2002.

-
- [24] Strobl, G. R. *The Physics of Polymers: Concepts for understanding, their structures and behavior*. 2 ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- [25] Costa, M.R. P. F. N. *Elementos de Física dos Polímeros*. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2000.
- [26] Mandelkern, L. *Crystallization of Polymers*. 2 ed. New York: Cambridge University Press, 2001.
- [27] Canevarolo Jr, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editoria, 2007.
- [28] Painter, P.C.; Coleman, M. M. *Fundamentos de Ciencia de Polímeros: Um Texto Introductorio*. Madri: CRC Press, 1996.
- [29] Billmeyer, F. W. *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Reverté, 1975.
- [30] Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [31] Forsman, W.C. *Polymer in Solution*. New York: Springer, 1986.
- [32] Shreve, R. N. Junior, J. A. B. *Indústria de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1997.
- [33] Olabisi, O.; *Handbook of Thermoplastics*. New York: CRC press, 177-191, 1997.
- [34] <http://wareseeker.com/free-mopac-calgary/>, acessado em Junho de 2007.
- [35] Dong, F.; Li, Zhenyu; Huang, H.; Yang, F.; Zheng, W; Wang, C. *Materials Letters*, **2007**, 2556, 2556 – 2559.
- [36] Prathab, B.; Subramanian, V.; Aminabhavi, T. M. *Polymer* **48**, **2007**, 409.
- [37] Poplin, J. H.; Swatloski, R.; Holbrey, J. D.; Spear, S. K., Metlen, A. Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., Rogers, R. *Chem. Commun.* **2007**, 2025-2027.
- [38] Lavall, R. C.; Garcia, M. E. F.; Nóbrega, R. *Polímeros: Ciências e Tec.* **1999**, 52–58.
- [39] Mark, J. E. *The Polymer Data Handbook*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [40] Sánchez-Soto, P.J.; Avilés, M. A.; Dío, J.C.; Ginés, J. M.; Pascual; Pérez-Rodríguez, J. L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2001**, 155-172.
- [41] Mano, E. B.; Dias, M. L.; Oliveira, C. M. F. *Química Experimental de polímeros*. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- [42] Dong, X.; Wang, C.; Chen, J.; Cao, W. *J. Polym. Res.*, 15, 125 – 130, **2008**.
- [43] Xue, T. J.; McKinney, A. A.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, 58, 193–202.
- [44] Vega, I.; Morris, W.; D'Accorso, N. *React. Funct. Polym.* **2006**, 66, 1609 - 1618.

-
- [45] Falk J. E. *Porphyrins and Metalloporphyrins. Their General, Physical and Coordination Chemistry*, and Laboratory Methods. Elsevier Publishing Company: New York, 1964.
- [46] Larkum, A. W.D.; Kuhl, M. *Trends Plant Sci.*, **2005**,10, 8, 355 - 357.
- [47] Kay, A; Griitzel, M. *J. Phys. Chem*, **1993**, 97, 6272-6277.
- [48] Porra, R. J.; Thompson, W. A.; Kriedermann, P. E. *Biochim. Biophys. Acta*, **1989**, 975, 384-394.
- [49] Lichtenthaler, H.K. *Methods in enzymology*, **1987**, 148-350.
- [50] Lichtenthaler, H.K.; Buschmann, C.; Doll, M.; Fietz, H.J.; Bach, T.; Kozel, U.; Rahmsdorf. *Photosynth. Res.* **1981**, 2, 115.
- [51] Lichtenthaler, H.K.; Buschmann, C.; Rinderle, U.; Schmuck, G. *Radiation and Environmental Biophysics.* **1986**, 25, 297.
- [52] Seybold, A.; Egle, K. *Planta.* **1970**, 26, 491.
- [53] Atkins, P. *Físico-química – Fundamentos*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003, p.182–183.
- [54] Berg, J.M; Tymoczko, J.L; Stryer, L., *Biochemistry*. 5 ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2002.
- [55] Zubay, G. L. *Biochemistry*. Dubuque: W. C. Brown Publishers, 1998.
- [56] Moore, G. R.; Pettigrew, G. W. *Cytochromes C: Evolutionary, Structural and Physicochemical Aspects*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1990.
- [57] <http://www.pdb.org>. acessado junho 2009.
- [58] Stenesh, J. *Biochemistry: Solutions Manual*. New York: Birkhäuser, 1998.
- [59] Silva, J. A. Martins. *Rev. Ciências Médicas*, **1970**, 5, 109-141.
- [60] Yamauchi, K.; Masuda, T.; Kondo, M. *J. Radiat. Res.* **1967**, 14 - 19.
- [61] Ideue, S.; Sakamoto, K.; Honma, K.; Clemmer, D. E. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 79-84.
- [62] Losada, M; Vargas, M.A; de la Rosa, M.A; Florencio, F.J. *Los Elementos y Moléculas de la Vida: Introducción a la Química Biológica y Biología Molecular*. Madrid: Rueda, 1998.
- [63] Bushnell, G. W.; Louie, G. V.; Brayer, G. D. *J. Mol. Biol.* **1990**, 214, 585-595.
- [64] Paterno, L. G.; Mattoso, L.H. C.; Junior, O. N. O. *Quím. Nova*, **2001**, 24, 228- 235.
- [65] Onoda, M.; Yoshino, K.; *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4456.
- [66] Tracz, A; Pakula, T.; Jeszka, J. K. *Materials Science-Poland*, **2004**, 22, 4.
- [67] McFarland, A. W.; Poggi, M. A.; Bottomley, L. A.; Colton, J. S. *Rev. Sci. Instrum.* 2004, 75, 8.

-
- [68] Neves, U. M. das; Santos Jr, D. S. dos.; Giacometti, J. A.; Zilio, S. C.; Misoguti, L.; Balogh, D. T.; Oliveira Jr., O. N. de.; Mendonça, C. R. *Mat. Research*, **2003**, 6,3, 409–414.
- [69] De Paoli, M. A.; Maia, D.J.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. *Quím. Nova*, **2006**, 23, 204-215.
- [70] Shakouri, A.; Li, S. *Proceeding of Intern. Conference on Thermoelec.* Baltimore, 1999.
- [71] Pant, H. C.; Patra, M. K.; Negi, S.C.; Bhatia, A.; Vadera, S. R.; Kumar, N. *Bull. Mater.*, **2006**, 29, 4, 379-384.
- [72] Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *Polymer* **1971**, 2, 231.
- [73] Shirakawa, H.; Ikeda, S.; *J. Polym. Sci., Chem.* **1974**, 12, 929.
- [74] MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J.; *Synth. Met.* **1979**, 1, 101.
- [75] Geniès, E. M.; Lapkowisk, M.; *J. Electro. anal. Chem.* **1987**, 220, 67.
- [76] Bredas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309.
- [77] Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C. R.; *Synth. Met.* **1992**, 46, 53.
- [78] Fosong, W.; Jinsong, T.; Lixiang, W.; Hongfang, Z.; Zhishen, M.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 160, 175.
- [79] Jayathilaka, P. R.; Dissanayake, M. K. R.; Albinsson, I. Mellaner, B. *Solid State Ionics* **2003**, 156, 179.
- [80] Gray, F., M.; *Solid polymer electrolytes - Fundamentals and technological applications.* New York: VCH, 1991.
- [81] Scrosati, B. *Applications of electroactive polymers.* London: Chapman and Hall, 1993.
- [82] Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **42**, **1979**, 1698.
- [83] Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **22**, **1980**, 2099; errata *Phy. Rev. B* **28**, **1983**, 1138.
- [84] Lu, Y. *Solitons & Polarons ind Conducting Polymers.* Beijing: World Scientific, 1988.
- [85] Friend, R. H. *Conductive Polymer II – From Science to Applications.* Cambridge: Rapra Technology Ltd. V. 6, 3, 1993. (0889-3144).
- [86] Alper, J.; Nelson, G.L. *Polymeric Materials Chemistry for the Future.* Washington: ACS, 1989.
- [87] Gazard, M. *Handbook of conducting Polymers*, v.1. New York: Marcel Dekker Inc. 1986.
- [88] Gazotti Jr, W. A.; Juliano, V. F.; De Paoli, M. A. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, 42, 317.
- [89] Castellan, G. *Fundamentos de Físico-Química.* Rio de Janeiro: LTC, 2001.

-
- [90] Nassar, M. M., MAGDY, Y. H. *Chem. Eng. J.* 66. P. 223-226.
- [91] Crockford, H. D. *Fundamentos de Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1977, 311-321.
- [92] Vitali, L.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. *Quím. Nov.* **2008**, 31, 1401.
- [93] Fagundes, T.; Bachmann, A. W. L.; Tomaz, H. S. O.; Rodrigues, C. A. *Quím. Nova.* **2008**, 31, 1305-1309.
- [94] Atkins, P. *Físico-Química*. 7 ed, Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 2002.
- [95] Khan, A. R.; Atallah, R.; Al-Haddad, J. *Colloid Interface Sci.* **1997**, 154-165.
- [96] Silverstein, R.M; Bassler, G. C; Morrill, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5. Ed. São Paulo: Guanabara, **1994**, p.93-119.
- [97] Nascimento, A. B.; Brito, W. N. *Elementos da Teoria do Grupo*. João Pessoa: UFPb, 1981.
- [98] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. New York: VCH , 1995, p.111-217.
- [99] Haward, R. N; Young, R. J. *The Physics of Glassy Polymers*. 2 ed. Londres: Chapman & Hall, 1997.
- [100] Allen, G.; Bevington, J. *Comprehensive Polymer Science*. Oxford: Pergamon Press, v. 2, 1989.
- [101] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006.
- [102] Martins, T. D. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campinas, 2006.
- [103] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. Londres: Chapman and Hall Ltd., 1971.
- [104] http://www.materiais.ufsc.br/icm/web-MEV/MEV_apostila.pdf acessado em agosto de 2008.
- [105] Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R. *Eletroquímica*. 2 ed. São Paulo: Edusp, 2005.
- [106] Zucolotto Jr., C. G.; Dissertação de Mestrado, UFES, 2006.
- [107] Dickson, D.P.E; Berry, F.J. *Mossbauer Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 1986.
- [108] Muraoka, T. K.; Zutin, K.; Ananias, S. R.; Mauro, A. E.; Nogueira, V. M.; Rechenberg, H. R. *Eclética Química*. **2004**,29, 27-32.
- [109] Borges, R. H. U.; Abras, A.; Beraldo, H. *J. Chem. Soc.* **1997**, 8, 1, 33-38.
- [110] Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A. Lecocq, S.; Koningsbruggen, P. J. V.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5869-5879.

- [111] Bercea, M.; Morariu, S.; Ioan, C.; Ioan, S.; Simionescu, B. C. *Eur. Polym. J.* 35, **1999**, 2019-2024.
- [112] Giroto, E. M.; Santos, I. A. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 4, 639-647.
- [113] Filho, E. A. S.; Filho, E. N.; Cunha, A. G.; Prado, A. R.; Schneebeli, H. A.; Almeida, L. C. P. Congresso Anual Assoc. Bras. Metal. Mater. 62, 826, 2007.
- [114] <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA62100&sdbno=13651> acessada em janeiro de 2009.
- [115] Yoshioka, Y.; Calvert, P., *Experimental Mechanics*, **2002**, 42, 4, 404-408.
- [116] Lucas, E. F.; Soares, G. B.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2008.
- [117] Universal Analysis 2000 for Windows, versão 4.4A, TA Instruments.
- [118] Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Affolter, C.; Herrera A.; Martínez, R. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. Madri: Elsevier-Masson, 2002.
- [119] Misoguti, A. A. A.; Neto, N. M. B.; Zilio, S. C., Mendonça, C. R. *Anal. of Optics XXVI ENFMC*, v.5, 2003.
- [120] Fisher, W. R.; Taniuchi, H.; Anfinsen, C. B. *The Journal of Biological Chemistry*, **1973**, 248,9, 3188-3195.
- [121] Drew, H. R.; Dickerson, R. E. *The Journal of Biological Chemistry*, **1978**, 253, 23, 8420-8427.
- [122] Konermann, L.; Silva, E. A.; Sogbein, O. F. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 4836-4844.
- [123] Kitao, S.; Matsuyama, T.; Seto, M.; Maeda, Y.; Masubuchi, S.; Kazama, S. *Synth. Met.* **69**, **1995**, 371-372.
- [124] Trofimchuk, E. S.; Nikonorova, N. I.; Dedushenko, S. K.; Perfiliev, Y. D. *Hyperfine Interact.* **2004**, 159, 81-86.
- [125] Kulszewicz-Bajer, I.; Pron, A.; Abramowicz, J.; Jeandey, C.; Oddou, J.; Sobczak, J. W. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 552-556.
- [126] Lelis, M. F. F. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2003**.
- [127] Bienkowski, K.; Kulszewicz-Bajer, I.; Genoud, F.; Oddou, J.; Pron, A. *Mater. Chem. Phys.* **92**, **2005**, 27-32.
- [128] Canevarolo, S. V. *Ciência dos Polímeros*. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2002.

- [129] Patra, H. C.; Negi, S. C.; Bhatia, A.; Vadera, S. R.; Kumar, N. *Bull. Mater. Sci.* **2006**, 29, 4, 379 - 384.
- [130] Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 5, 813-817.
- [131] Vogel, A. *Química Analítica Quantitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- [132] Lee, J. D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.