

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Síntese e caracterização óptica, morfológica e mecânica de hidrogéis de poliacrilamida com material eletro-óptico confinado: polímero condutor e cristais líquidos

Mestrando: Fauze Ahmad Aouada

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

Maringá, abril 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

*A meus pais Armando e Zarifa
aos meus irmãos Adel, Hadli e Muna
e a minha noiva Márcia Regina.*

Pela oportunidade, carinho, amor e amizade.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e capacitação.

Ao Prof. Dr. Edvani Curti Muniz, pela orientação dedicada, apoio, amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Adley F. Rubira, pela colaboração, aprendizado e amizade.

Ao Prof. Dr. Paulo Ricardo, pela co-orientação, apoio, amizade e atenção.

Ao Prof. Dr. Emerson M. Giroto pela co-orientação, apoio, amizade e atenção.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic, pela amizade e pela obtenção e análises das imagens de MEV.

A Márcia Regina pela ajuda, incentivo, dedicação e companheirismo na realização do trabalho.

Aos meus colegas Anderson e Perseu, Departamento de Física pela ajuda disponibilizada.

A todos os professores do Departamento de Química que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação, tanto acadêmica como pessoal.

Ao Claudemir, da secretaria de pós-graduação.

Ao colega Gilsinei M. Campese, pelas análises de propriedades mecânicas.

A empresa Gelita South América (Maringá) e à Universidade Estadual de Londrina (UEL) locais onde foram realizadas as análises das propriedades mecânicas dos hidrogéis.

Aos colegas do laboratório, pelo auxílio, atenção e paciência.

Aos colegas do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos, pelo auxílio, companheirismo e amizade.

A Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos, que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS

1. Aouada, F. A., Rubira, A. F., Fernandes, P. R. G. e Muniz, E. C., Cristais Líquidos Confinados em Hidrogéis de Poli(acrilamida). Apresentado no XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas – MG, 2004.
2. Aouada, F. A., Fernandes, P. R. G., Rubira, A. F. e Muniz, E. C., Caracterização Óptica de Sistemas Compostos por Hidrogéis de Poli(acrilamida) e Cristal Líquido. Apresentado no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre – RS, 2004.
3. Aouada, F. A., Moura, M. R. de, Fernandes, P. R.G., Rubira, A. F., e Muniz, E. C., Hidrogéis de PAAm e Cristal líquido MBBA caracterizados através de MOLP e Refratometria. Apresentado no XII Encontro de Química da Região Sul, Guarapuava – PR, 2004.
4. Aouada, F. A., Moura, M. R. de, Campese, G. M., Giroto, E. M., Rubira, A. F., e Muniz, E. C., Semi-PN Hydrogels Based on PAAm Network and conducting PEDOT/PSS. Apresentado no X International Macromolecular Colloquium, Gramado – RS, 2005.
5. Aouada, F. A., Rubira, A. F., Fernandes, P. R. G. e Muniz, E. C., Caracterização Óptica de um Cristal Líquido Liotrópico Confinado em Hidrogel. A ser apresentado no XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Santos – SP, 2005.

PUBLICAÇÕES

1. Aouada, F.A., Moura, M. R. de., Fernandes, P.R.G., Rubira, A.F. and Muniz, E.C., Optical and Morphological Characterization of Polyacrylamide Hydrogel and Liquid Crystals Systems. European Polymer Journal, In Press (2005).
2. Aouada, F. A., Guilherme, M.R., Moura, M.R. de., Campese, G.M., Giroto, E. M., Rubira, A. F. and Muniz, E.C. Conductive hydrogels with good mechanical performance formed of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) within the PAAm networks. Submetido à Materials Research Bulletin.
3. Aouada, F. A., Campese, G.M., Giroto, E.M., Rubira, A.F. and Muniz, E.C. Characterization of Semi-IPN conductive hydrogels through of factorial design. Artigo a ser submetido à Polymer Testing.
4. Aouada, F.A., Moura, M. R. de, Fernandes, P.R.G., Rubira, A.F. and Muniz, E. C. Optical and morphological properties of birefringents hydrogels formed of lyotropic liquid crystals and PAAm. Artigo a ser submetido à European Polymer Journal.

ÍNDICE GERAL

Índice de Abreviaturas.....	XI
Índice de Figuras.....	XII
Índice de Tabelas.....	XXIII
Resumo.....	XXV
Abstract.....	XXVI
CAPÍTULO I - Considerações Iniciais.....	1
1.1– Cristais Líquidos : Da descoberta à classificação.....	1
1.1.1 – Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs).....	2
1.1.2 – Cristal Líquido Liotrópico (CLL).....	6
1.1.3 – Classificação das mesofases.....	7
1.1.3.1 – Fase Nemática.....	8
1.1.3.2 – Fase Esmética.....	8
1.1.3.3 – Fase Colestérica.....	8
1.2 – Polímeros Condutores.....	8
1.3 – Hidrogéis.....	12
1.4 – Técnicas Experimentais Utilizadas para Caracterização dos Hidrogéis.....	16

1.4.1 – Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	16
1.4.2 – Refratometria.....	17
1.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
1.4.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	20
1.4.5 – Propriedades Mecânicas.....	21
1.4.6 – Grau de Intumescimento (Q).....	22
1.4.7– Massa molar média entre retículos, M_c	23
1.4.8 – Condutância Iônica.....	24
1.4.9 – Aplicação Eletroquímica: Capacitores.....	25
1.4.10 – Motivação.....	26
CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2.1 – Síntese dos hidrogéis.....	27
2.1.1 – Síntese dos hidrogéis de PAAm com MBBA confinado.....	27
2.1.2 – Síntese do Laurato de Potássio (LP).....	28
2.1.3 - Preparação da Mesofase Liotrópica.....	29
2.1.4 – Síntese dos hidrogéis de PAAm com cristal líquido liotrópico (CLL) confinado.....	30
2.1.5 - Síntese dos hidrogéis de PAAm com PEDOT/PSS confinado.....	30
2.2 – Procedimentos Utilizados para Caracterização dos Hidrogéis.....	32
2.2.1 – Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	32
2.2.2 – Refratometria.....	33

2.2.3 – Transmitância Óptica.....	33
2.2.4 – Intensidade Relativa de luz transmitida (I/I_0).....	34
2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
2.2.6 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35
2.2.7 – Perda de Água.....	35
2.2.8 – Grau de Intumescimento (Q).....	36
2.2.9 – Massa Molar Média entre Retículos, M_c	36
2.2.10 – Propriedades Mecânicas.....	37
2.2.11 – Ângulo de Contato.....	38
2.2.12 – Condutância Iônica.....	38
2.2.13 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	39
2.2.14 – Aplicação Eletroquímica: Capacitores.....	40
2.2.15 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	41
CAPÍTULO III – SISTEMA A: HIDROGÉIS DE PAAm COM MBBA CONFINADO.....	42
3.1 – OBJETIVOS.....	42
3.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.2.1 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	42
3.2.2 – Refratometria.....	45
3.2.3 - Transmitância Óptica.....	53
3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
3.2.5 - Perda de Água.....	56
3.2.6 - Medidas de grau de intumescimento (Q).....	58

3.2.7 - Massa Molar Média entre Retículos, Mc.....	59
3.3 – CONCLUSÕES.....	60
CAPÍTULO IV - SISTEMA B: HIDROGÉIS DE PAAm COM CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO CONFINADO.....	
	63
4.1 – OBJETIVOS.....	63
4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.2.1 – Caracterização do Laurato de Potássio (LP).....	63
4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.2.3 - Medidas de grau de Intumescimento (Q).....	66
4.2.4 – Perda de Água.....	68
4.2.5 – Refratometria.....	69
4.2.6 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP).....	75
4.2.7 - Transmitância Óptica.....	77
4.3 – CONCLUSÕES.....	79
CAPÍTULO V - SISTEMA C: HIDROGÉIS DE PAAm COM PEDOT/PSS CONFINADO.....	
	81
5.1 – OBJETIVOS.....	81
5.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81

5.2.1- Cinética de Intumescimento.....	81
5.2.2 - Massa molar média entre os retículos, M_c	85
5.2.3 - Propriedades mecânicas.....	87
5.2.4 - Ângulo de Contato.....	93
5.2.5 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	94
5.2.6 - Condutância iônica.....	97
5.2.7 – Morfologia da superfície de fratura dos hidrogéis.....	99
5.2.8 - Transmitância Óptica.....	103
5.2.9 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	104
5.2.10 - Aplicação Eletroquímica: Capacitores.....	106
5.2.11 - Planejamento Fatorial.....	113
5.2.11.1 - Medidas de grau de intumescimento (Q).....	116
5.2.11.2 - Tensão máxima de compressão (σ_{max}).....	118
5.2.11.3- Intensidade relativa de luz transmitida (I/I_0).....	121
5.2.11.4 - Ângulo de contato.....	123
5.2.11.5 - Condutância iônica.....	126
5.3 – CONCLUSÕES.....	128
CAPÍTULO VI – Referências Bibliográficas.....	131

LISTA DE PRINCIPAIS ABREVIATURAS

AAm	Acrilamida
AFM	Microscopia de força atômica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CLLs	Cristal líquido liotrópico
CLTs	Cristal líquido termotrópico
cmc	Concentração micelar crítica
DSC	Calor diferencial de varredura
E	Módulo de elasticidade
$E_{\text{Cut off}}$	Potencial de corte
E_g	Energia da banda de <i>Gap</i>
IPN	Rede polimérica interpenetrante
IRe	Fase isotrópica reentrante
Iso	Fase isotrópica
MBAAm	N'-N'-Metileno-bis-acrilamida
MBBA	N-[(4-Metóxi-benzilideno)-4-(butil anilina)]
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mc	Massa molar média entre retículos
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
n	Índice de refração
Nem	Fase nemática
PAAm	Poliacrilamida
PDLCs	Cristal líquido confinado em matriz polimérica
PEDOT/PSS	Poli(3,4-etileno dioxitofeno) / poli(estireno sulfonato)
Q	Grau de intumescimento
RMN	Ressonância magnética nuclear
Semi-IPN	Rede polimérica semi-interpenetrante
TEMED	N, N, N', N'- tetrametil etilenodiamina
Δn	Birrefringência efetiva
I/I_0	Intensidade relativa de luz transmitida
η	Eficiência coulômbica
χ	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
σ_{max}	Tensão máxima de compressão
v_e	Densidade aparente de reticulação
ρ	Resistividade iônica

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1:	2
Esquema, em termos de ordem orientacional, mostrando a diferença entre cristais líquidos, sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos.	
Figura 1.2:	3
Representação de moléculas de CLTs : a) molécula alongada e b) molécula em forma de disco.	
Figura 1.3:	3
Representação da molécula de CLT - MBBA.	
Figura 1.4:	5
Funcionamento de um “dispositivo” de cristal líquido. a) condição em que existe transmissão de luz; b) condição em que a passagem de luz é bloqueada.	
Figura 1.5:	7
a) representação de molécula anfifílica e b) micela em meio aquoso.	
Figura 1.6:	10
Estruturas de alguns polímeros condutores.	
Figura 1.7:	11
Modelo de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.	

Figura 1.8:	14
Esquema ilustrativo de hidrogéis: a) semi-IPN e b) IPN.	
Figura 1.9:	15
a) monômero AAm; b) monômero MBAAm; c) catalisador TEMED e d) hidrogel de PAAm reticulado com MBBA.	
Figura 1.10:	17
Esquema ilustrativo. a) luz não polarizada; b) luz polarizada.	
Figura 1.11:	21
Diagrama de carga aplicada (F) sobre diferentes áreas.	
Figura 1.12:	24
Modelo proposto para retículos de um hidrogel no a) estado seco e b) intumescido.	

CAPÍTULO II

Figura 2.1:	32
Modelo de polarizadores cruzados do microscópio óptico DM - LP Leica, onde P é o polarizador, A é o analisador posicionado a 90° em relação a P e n é o vetor diretor.	

CAPÍTULO III

Figura 3.1:	42
Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 1 dia após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.	

Figura 3.2:	43
Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 5 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.	
Figura 3.3:	43
Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 40 dias após a síntese do hidrogel, em cinco diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.	
Figura 3.4:	44
Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 100 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.	
Figura 3.5:	45
Micrografias ópticas da amostra (5-1-0), obtidas 40 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.	
Figura 3.6:	46
Dependência do índice de refração com a temperatura para o sistema (2-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.	
Figura 3.7:	46
Dependência do índice de refração com a temperatura para o sistema (3,5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.	
Figura 3.8:	47
Figura 3.8: Dependência do índice de refração com a temperatura para MBBA puro e para o sistema (3,5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.	

Figura 3.9:	48
Dependência de Δn efetivo com a concentração de acrilamida para sistemas compostos de hidrogel + MBBA.	
Figura 3.10:	49
Dependência do índice de refração com a temperatura para hidrogéis sem MBBA.	
Figura 3.11:	49
Dependência do índice de refração com a temperatura para MBBA.	
Figura 3.12:	52
Comportamento de transição de fase isotrópica para fase nemática ($T_{ISO} \rightarrow N_{em}$) em função da concentração de acrilamida.	
Figura 3.13:	53
Dependência da transmitância óptica com o comprimento de onda para o sistema (A-1-1), onde A é a concentração de acrilamida. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 3.14:	54
Dependência da transmitância óptica com o comprimento de onda para o sistema (A-1-2,5), onde A é a concentração de acrilamida. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 3.15:	56
Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis: (a) de PAAm; (b,c e d): de PAAm com MBBA confinado, liofilizados após intumescimento a 25,0 °C.	

Figura 3.16:	57
Curvas de perda de água em função do tempo para os hidrogéis do sistema (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 3.17:	58
Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para hidrogéis do sistema (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.	
Figura 3.18:	60
Dependência de Mc em função da temperatura para hidrogéis (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.	

CAPÍTULO IV

Figura 4.1:	64
Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H : a) ácido láurico e b) laurato de potássio (LP).	
Figura 4.2:	64
Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis: (a) de PAAm (2-1-0); (b,c,d) de PAAm com CLL confinado (2-1-CLL), liofilizados após intumescimento a 25,0 °C.	
Figura 4.3:	67
Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para os diferentes hidrogéis estudados.	
Figura 4.4:	69
Dependência da perda de água com o tempo para hidrogéis (2-1-0) e (2-1-CLL). As medidas foram realizadas a 25,0 °C.	

Figura 4.5:	70
Dependência do índice de refração com a temperatura para hidrogéis (5-1-0) e (5-1-CLL).	
Figura 4.6:	71
Dependência de Δn efetivo com a concentração de acrilamida para sistemas compostos de hidrogel + CLL.	
Figura 4.7:	72
Dependência do índice de refração com a temperatura para o cristal líquido liotrópico puro (LP/DeOH/H ₂ O) e para hidrogel sem hidrogéis (LP/DeOH/H ₂ O).	
Figura 4.8:	74
Comportamento de transição de fase isotrópica reentrante para fase nemática ($I_{Ree} \rightarrow N_{em}$) em função da concentração de acrilamida para hidrogéis (A-1-CLL), onde A é a concentração de AAm.	
Figura 4.9:	76
MOLP dos hidrogéis com CLL: a) 2-1-CLL; b) 3,5-1-CLL e c) 5-1-CLL. Todas as micrografias ópticas possuem ampliação de 100 X.	
Figura 4.10:	78
Dependência da transmitância óptica em função do comprimento de onda para o sistema (A-1-CLL). As medidas foram realizadas a 25 °C.	

CAPÍTULO V

Figura 5.1:	82
Cinética de intumescimento para hidrogéis (2-1-P), onde P é a concentração de PEDOT/PSS confinado. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.	

Figura 5.2:	83
Dependência do grau de intumescimento em função da concentração de PEDOT/PSS nos hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.3:	85
Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para diferentes hidrogéis.	
Figura 5.4:	86
Dependência de M_c com a quantidade de PEDOT/PSS nos hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.	
Figura 5.5:	88
Dependência da tensão de compressão em função da deformação para hidrogéis (2-1-0) e (2-1-5). As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.6:	88
Dependência da tensão máxima de compressão em função da concentração de PEDOT/PSS para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.	
Figura 5.7:	90
Dependência do módulo de elasticidade (E) com a concentração de PEDOT/PSS para os diferentes hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.8:	92
Densidade aparente de reticulação dos hidrogéis estudados em função da concentração de PEDOT/PSS. As medidas foram realizadas a 25 °C.	

Figura 5.9:.....94

Dependência de ângulo de contato com a concentração de PEDOT/PSS para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Figura 5.10:.....95

Imagens, obtidas por AFM, para superfícies de hidrogéis: (a) de PAAm (2-1-0); (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado, (2-1-1) e (c) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS confinado, (2-1-5).

Figura 5.11:.....96

Relação ente RMQ e ângulo de contato com a concentração de PEDOT/PSS nos hidrogéis (2-1-P), onde P é a concentração de PEDOT/PSS confinado. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

Figura 5.12:.....97

Dependência de Q com a σ_{\max} para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

Figura 5.13:.....98

Comportamento da condutância iônica em função de Q para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

Figura 5.14:.....99

Comportamento da condutância iônica em função da σ_{\max} para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

Figura 5.15:.....100

Fotografia digital dos hidrogéis intumescidos: (a) de PAAm ; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e (c) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS confinado.

Figura 5.16:.....101

Micrografias, obtidas por MEV, de fratura dos hidrogéis: (a) de PAAm; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e C) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS. Estes materiais foram secos e posteriormente fraturados em N₂ líquido.

Figura 5.17:.....102

Micrografias, obtidas por MEV, de fratura dos hidrogéis: (a) de PAAm; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e C) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS. Esses hidrogéis foram liofilizados a partir dos materiais intumescidos e posteriormente fraturados em N₂ líquido.

Figura 5.18:.....103

Transmitância óptica em função do comprimento de onda para hidrogéis do sistema PAAm-PEDOT/PSS: Região I: hidrogéis de PAAm do tipo (2-1-0), (5-1-0) e (5-2,5-0); Região II: hidrogéis de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS do tipo (2-1-1), (5-1-1) e (5-2,5-1) e Região III: hidrogéis de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS do tipo (2-1-5), (5-1-5) e (5-2,5-5) As medidas foram realizadas 25,0 °C.

Figura 5.19:.....104

Termogramas de DSC obtidos para diferentes hidrogéis semi-IPN.

Figura 5.20:	108
Curvas de capacitância específica em função do potencial para o hidrogel condutor (2,5-1,5-5) em três diferentes velocidades de varredura: 0,1 V/s; 2,5 V/s e 10 V/s. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.21:	109
Eficiência coulômbica, razão entre carga/descarga, em função do número de ciclos para hidrogel condutor (2,5-1,5-5) em três diferentes intensidades de correntes: 0,01563 mA; 0,125 mA e 1mA. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.22:	110
Teste de carga/descarga para o capacitor (2,5-1,5-5) em dois diferentes números de ciclos: 1º ciclo e 1000º ciclo. Corrente aplicada = 1mA. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.23:	111
Curvas de carga/descarga do capacitor (2,5-1,5-5) quando submetido a diferentes valores de corrente aplicada: 0,01563 mA; 0,125 mA e 1mA. Essas curvas foram obtidas para o milésimo ciclo. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.24:	112
Tempo de vida dos capacitores: capacitância específica em função do número de ciclos em três diferentes intensidades de correntes: $I=1$ mA, $E_{\text{Cut off}} = 2,4$ V; $I = 0,0125$ mA, $E_{\text{Cut off}} = 1,4$ V e $I= 0,015625$ mA, $E_{\text{Cut off}} = 1,0$ V. As medidas foram realizadas a 25 °C.	
Figura 5.25:	117
Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta Q.	
Figura 5.26:	117
Superfície de resposta para o grau de intumescimento.	

Figura 5.27:	119
Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta σ_{\max} .	
Figura 5.28:	120
Superfície de resposta para a tensão máxima de compressão (σ_{\max}).	
Figura 5.29:	122
Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta I/I_0 .	
Figura 5.30:	123
Superfície de resposta para intensidade relativa de luz transmitida (I/I_0).	
Figura 5.31:	125
Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta ângulo de contato.	
Figura 5.32:	125
Superfície de resposta para ângulo de contato.	
Figura 5.33:	127
Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da variável condutância iônica.	
Figura 5.34:	128
Superfície de resposta para condutância iônica.	

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1.1:	12
Algumas aplicações dos polímeros condutores.	

CAPÍTULO II

Tabela 2.1:	28
Concentrações de AAm, MBAAm e MBBA utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis (A-M-X).	

Tabela 2.2:	31
Concentrações de AAm, MBAAm e PEDOT/PSS utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis (A-M-P).	

CAPÍTULO V

Tabela 5.1:	93
Valores de propriedades mecânicas (σ_{max} , E e ν_e) dos hidrogéis estudados.	

Tabela 5.2:	105
Valores de Qend, EWC, Água ligada e Água livre dos hidrogéis estudados.	

Tabela 5.3:	113
Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.	

Tabela 5.4:	115
Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado.	

Tabela 5.5:	116
Análise das variáveis A,B e C na resposta grau de intumescimento, Q.	
Tabela 5.6:	118
Análise das variáveis A, B e C na resposta tensão máxima de compressão, σ_{max} .	
Tabela 5.7:	121
Análise das variáveis A, B e C na resposta intensidade relativa de luz transmitida, I/I_0 .	
Tabela 5.8:	124
Análise das variáveis A, B e C na resposta ângulo de contato.	
Tabela 5.9:	126
Análise das variáveis A, B e C na resposta condutância iônica.	

Resumo

Nesta dissertação, foram sintetizados e caracterizados hidrogéis de PAAm com materiais eletro-ópticos confinados: cristais líquidos ou polímero condutor. Para um estudo mais detalhado, os hidrogéis birrefringentes e ou condutores foram divididos em três sistemas diferentes: Sistema A: Hidrogéis de PAAm com cristal líquido termotrópico MBBA; Sistema B: Hidrogéis de PAAm com cristal líquido liotrópico CLL e Sistema C: Hidrogéis de PAAm com polímero condutor PEDOT/PSS.

Pode-se obter hidrogéis birrefringentes a partir de confinamento de cristal líquido em rede de poliacrilamida com valores de temperatura de transição de fase e transparência pré-determinados. Isto torna os hidrogéis birrefringentes potencialmente viáveis para serem aplicados como dispositivos ópticos.

Nos hidrogéis de poliacrilamida com PEDOT/PSS confinado a condutância iônica é fortemente influenciada pela quantidade de água nos hidrogéis, ou seja, hidrogéis com baixa densidade de reticulação ($\uparrow Q$, $\downarrow \sigma_{\max}$) apresentam elevados valores de condutância iônica. Isto é atribuído à maior mobilidade dos segmentos iônicos. Testes eletroquímicos realizados mostraram que o hidrogel condutor apresenta uma estabilidade satisfatória e reversibilidade eletroquímica, o que mostra que o material pode, possivelmente, ser aplicado como capacitores.

Abstract

In this dissertation, PAAm hydrogels with electrical or optical materials confined were synthesized and characterized. The hydrogels were divided in three different systems, as follow: System A: PAAm hydrogels with the thermotropic liquid crystal MBBA; System B: PAAm hydrogels with the lyotropic liquid crystals KL/DeOH/H₂O and System C: PAAm hydrogels with the conducting polymer PEDOT/PSS.

Birefringent hydrogels were obtained by confinement of liquid crystals (thermotropic and lyotropic) in PAAm network with requested values of phase transition temperature and transparency. These allow the birefringent hydrogels potentially to be applied as optics devices.

In the PAAm hydrogels with conducting polymer PEDOT/PSS confined, the ionic conductance is dependent of water content within hydrogels: lower swelling degree values correlated to higher mechanical properties and lower ionic conductance. It was pointed out that the ionic conductance in these hydrogels is strongly influenced by the chain mobility. Electrochemical tests show that such conducting hydrogels present satisfactory stability and electrochemical reversibility. This indicates that the material can, possibly, to be applied as capacitors.

Capítulo I – Considerações Iniciais

1.1- Cristais Líquidos: Da descoberta à classificação

A descoberta dos cristais líquidos, em 1888, é atribuída ao austríaco Friedrich Reinitzer, que estudava uma substância conhecida como benzoato de colesterila. Reinitzer observou que a substância apresentava dois pontos de fusão distintos. Partindo da substância sólida e aumentando a temperatura, observou que a substância tornava-se um líquido turvo e aumentando mais a temperatura, o líquido turvo tornava-se transparente **(Reinitzer, 1888; Reinitzer, 1989)**.

Na mesma época (1889), Otto Lehman observou junto ao microscópio óptico de luz polarizada que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol em seu estado fundido (intermediário) apresentavam características birrefringentes. Assim, coube a Lehman a designação a estes materiais o termo cristal líquido, pois pensava que a única diferença entre cristais líquidos e cristais sólidos era o grau de fluidez **(Lehman, 1889; Kelker, 1973; Kelker e Hatz, 1980)**.

Na verdade, os cristais líquidos são caracterizados por possuírem grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional dos sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos **(Gray e Winsor, 1974; Chandrasekhar, 1992)**.

Na Figura 1.1 é mostrado um esquema que representa, em termos de ordem orientacional, a diferença entre cristais líquidos, sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos.

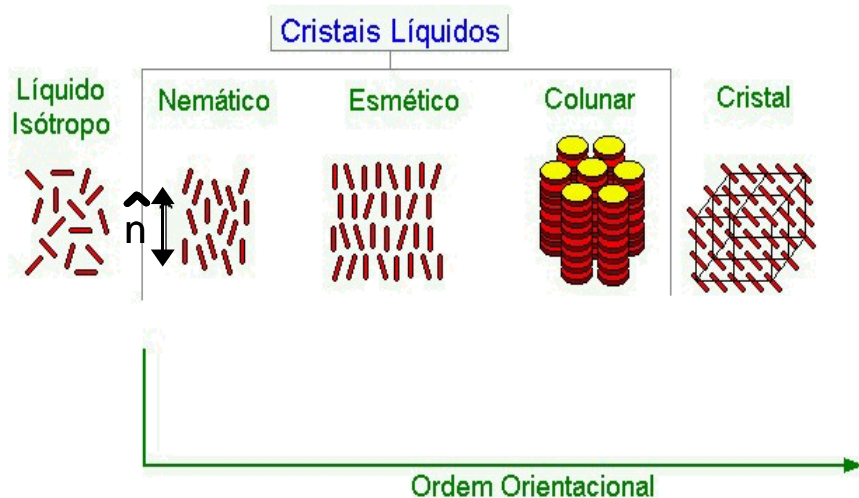


Figura 1.1: Esquema, em termos de ordem orientacional, mostrando a diferença entre cristais líquidos, sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos.

Assim, as transições de fases ocorrem pela quebra da ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade (entropia). Devido a essa peculiaridade, os cristais líquidos apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes de um líquido, o que caracteriza sua fluidez (Jan et al., 2004; Hoppe et al., 2004; Tanabe et al., 2005).

Os cristais líquidos são classificados em duas grandes categorias: os termotrópicos e os liotrópicos (Pristley, 1979; Chandrasekhar, 1992).

1.1.1 – Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por arranjos de moléculas anisométricas orgânicas (moléculas alongadas ou em forma de discos),

cujas propriedades se manifestam pela ação do calor, em geral nas vizinhanças do ponto de fusão do material (**Chandrasekhar, 1992; de Gennes e Prost, 1993**).

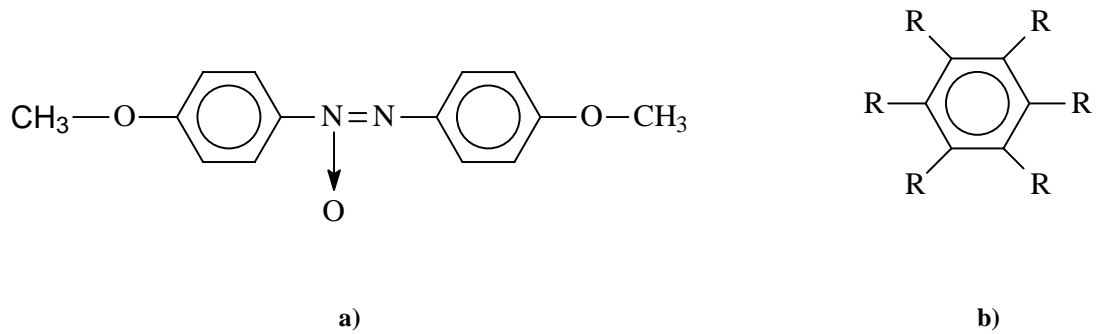


Figura 1.2: Representação de moléculas de CLTs : a) molécula alongada e b) molécula em forma de disco.

O CLT utilizado nessa dissertação foi o N-[(4-metóxi benzilideno)-4-(butilanilina)], MBBA, representado na Figura 1.3.

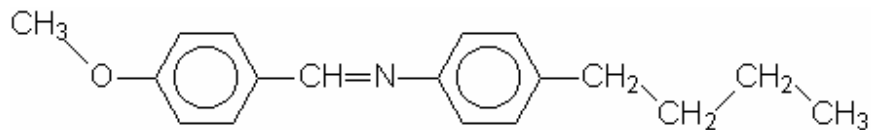


Figura 1.3: Representação da molécula de CLT - MBBA.

A temperatura de transição de fase do MBBA de cristalina para nemática é 21 °C. A temperatura para o CLT MBBA atingir a fase isotrópica por meio do aquecimento da fase nemática ($T_{nem \rightarrow iso}$) é 45 °C (**Kelker e Hatz, 1980**).

A motivação em estudar os CLTs confinados em hidrogéis de PAAm não está apenas nos aspectos de pesquisa básica em Física e em Química, mas também sob o ponto de vista tecnológico, como por exemplo a fabricação de dispositivos eletro-ópticos, tais como os “displays”.

A Figura 1.4 ilustra o funcionamento de um dispositivo (construído no Instituto de Física da USP-SP) constituído de CLT (4-pentil-4'-ciano-bis-fenil), 5CP e poli(imida) PI (**Bechtold, 2004**). Esse dispositivo compõe-se de duas placas de vidro com um pequeno espaçamento entre elas, contendo em suas superfícies internas eletrodos constituídos por camadas condutoras e transparente gravadas com as configurações desejadas para a exibição da informação. As superfícies mais internas, que estão em contato com o cristal líquido, são tratadas de forma a provocar a ancoragem das moléculas do cristal líquido paralelamente às suas faces e segundo uma direção bem determinada. Assim, a criação de sítios de baixa energia favorece a ancoragem das moléculas paralelamente à superfície e segundo a direção de tratamento. Uma camada fina de cristal líquido é introduzida na célula do mostrador, entre os eletrodos anterior e superior. Espaçadores da ordem de micrômetros determinam, em geral, a distancia entre as placas, garantido seu paralelismo. Tratando-se as placas superior e inferior segundo direções ortogonais entre si, provoca-se a torção gradual do eixo diretor das moléculas através da célula, até 90 graus. Pela presença de polarizadores nas superfícies externas das placas, orientados segundo as direções de ancoragem (portanto ortogonais entre si), a luz linearmente polarizada, incidente na célula, sofrerá torção em sua direção de polarização à medida em que atravessar o cristal líquido. Emergindo com sua direção de polarização a 90 graus da direção de

incidência, estará em condições de atravessar o segundo polarizador (Mammana et al., 2002).

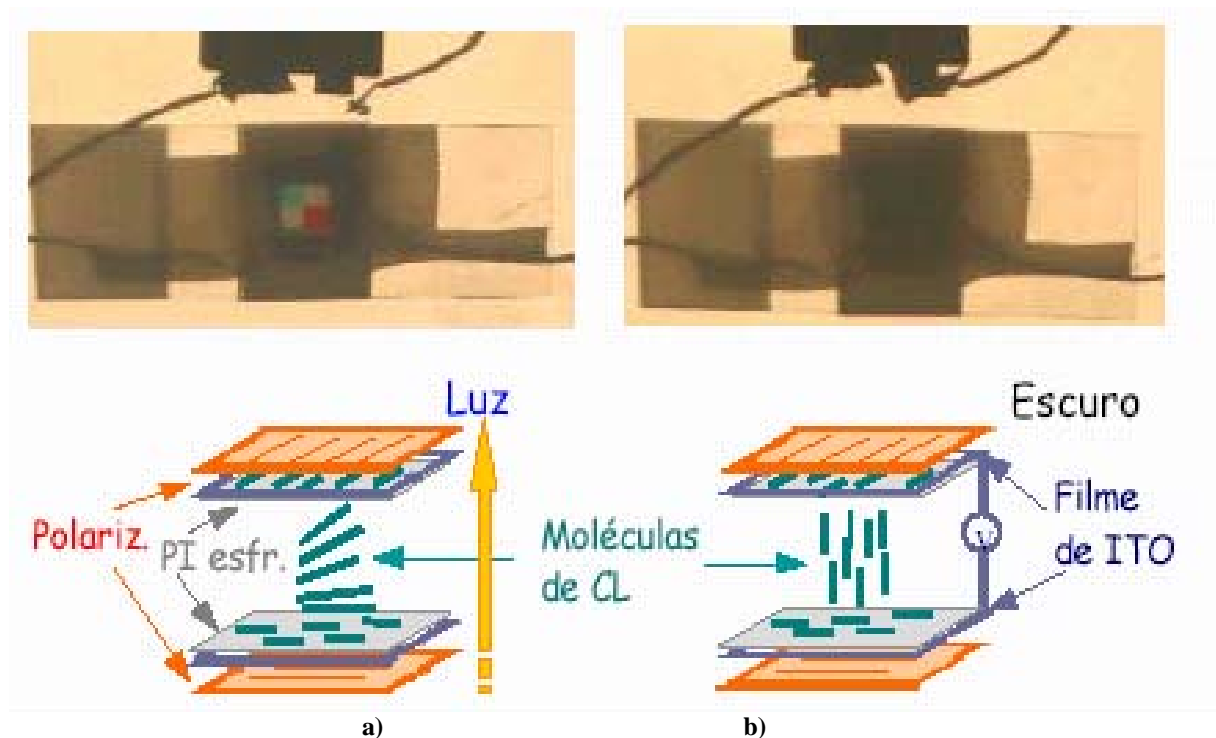


Figura 1.4: Funcionamento de um “dispositivo” de cristal líquido. a) condição em que existe transmissão de luz e b) condição em que a passagem de luz é bloqueada.

Na ausência do campo elétrico (Figura 1.4a), a luz linearmente polarizada pelo primeiro polarizador penetra no mostrador, sofrendo uma rotação no seu eixo de polarização segundo a orientação torcida das moléculas do cristal líquido. Desta forma, a luz atravessará o segundo polarizador atingindo o observador que verá uma região clara. Com a aplicação do campo elétrico (Figura 1.4b), a voltagem aplicada entre as lâminas provoca o alinhamento vertical das moléculas do cristal líquido (exceto nas camadas vizinhas às paredes) na direção do campo elétrico aplicado, desde que essa voltagem ultrapasse um valor mínimo. Neste

caso as lâminas delimitam uma região escura para o observador, uma vez que a camada de cristal líquido entre eles não é mais capaz de provocar a rotação da direção de polarização da luz, impedindo-a de atravessar o segundo polarizador. Cortando-se a tensão aplicada, as forças intermoleculares fazem com que as moléculas de cristal líquido retornem à sua configuração torcida, deixando novamente passar luz polarizada.

1.1.2 - Cristal Líquido Liotrópico (CLL)

Os CLLs são sistemas químicos formados por misturas binárias, ternárias ou quaternárias de substâncias anfifílicas tais como álcoois de cadeia longa, sabões e detergentes usualmente tendo água como solvente (**Brown et al., 1971; Gray e Winson, 1974; Nielsen et al., 1997**). Os compostos anfifílicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade (polaridade). Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares; enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares (**Ouchi et al., 2004; Shahidi et al., 2004; Wu et al., 2005**).

Nessas misturas liotrópicas as moléculas anfifílicas acima de uma concentração, chamada concentração micelar crítica (cmc), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas micelas (**Chandrasekhar, 1992; Khamis et al., 2005; Tian et al., 2005**).

Na Figura 1.5 está representada uma solução de moléculas anfifílicas em água.

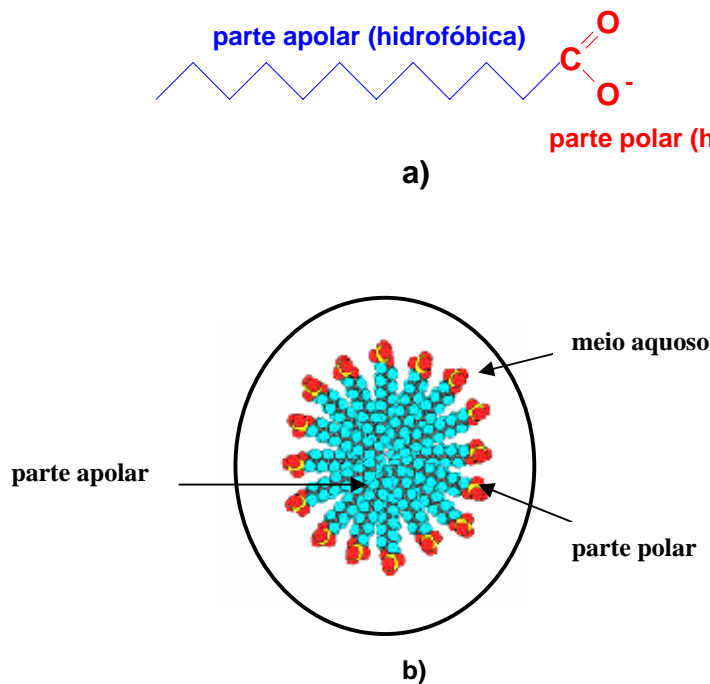


Figura 1.5: a) representação de molécula anfifílica e b) micela em meio aquoso.

O cristal líquido liotrópico (CLL) utilizado neste trabalho foi preparado apresentando a seguinte composição (em massa): 24,79 % de laurato de potássio (LP); 6,24 % de decanol (DeOH) e 68,97 % de água (H₂O).

As transições de fase desse sistema ternário são: 1) $T_{IRe \rightarrow nem} \cong 19 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2) $T_{nem \rightarrow ISO} \cong 29 \text{ }^\circ\text{C}$ (Kimura, 2003), onde *IRe* é a fase isotrópica reentrante, *nem* a fase nemática e *ISO* a fase isotrópica.

1.1.3 – Classificação das mesofases

Friedel, em 1922, propôs a divisão das mesofases cristalinas em três classes principais: nemática, colestérica e esméctica. Essa divisão foi realizada levando em conta as propriedades estruturais (nível macroscópico) e ordem

molecular (**Friedel, 1922; de Gennes e Prost, 1993**). Tal classificação foi inicialmente atribuída para os CLTs, visto que até aquela data os CLL ainda não eram conhecidos. Com a descoberta dos CLLs em 1950, estes tiveram suas mesofases similarmente classificadas.

1.1.3.1 – Fase Nemática

Nessa fase, as moléculas tendem a se orientar em uma dada direção, fenômeno que confere ao meio propriedades anisotrópicas, embora o alinhamento não seja perfeito em virtude da agitação térmica. A direção preferencial é representada por um vetor diretor (\mathbf{n}), onde \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes.

1.1.3.2 – Fase Esmética

O arranjo esmético inclui, além do ordenamento das moléculas em uma direção preferencial, uma estrutura em camadas, com ordem posicional em uma ou duas dimensões.

1.1.3.3 – Fase Colestérica

Este sistema exibe um arranjo de camadas onde a distribuição dentro de cada camada segue o arranjo nemático. Entretanto, ao se comparar camadas consecutivas, verifica-se que os diretores se dispõem formando algum ângulo com relação às camadas anteriores, constituindo arranjo final helicoidal.

1.2 – Polímeros Condutores

Até os anos 70, os materiais poliméricos, principalmente os polímeros termoplásticos, possuíam muitas aplicações na área elétrica e eletrônica como

materiais de excelente isolação elétrica, devido à sua elevada resistividade elétrica combinada com a sua facilidade de processamento.

Essa história começou a mudar quando em 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, na tentativa de sintetizar o poliacetileno (pó preto) através da polimerização do monômero acetileno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta, um estudante do Professor H. Shirakawa obteve um filme com brilho metálico, característica bem diferente das então conhecidas. Caracterizando esse filme prateado, foi observado que o mesmo possuía (mesmo que fracamente) características de um semicondutor **(Ito et al., 1974; Chiang et al., 1977; Faez et al., 1986)**.

Em 1977, Shirakawa juntamente com A.J. Heeger e A.G. Macdiarmid, na Universidade da Pensilvânia, observaram que o tratamento (dopagem) do poliacetileno com I_2 , Cl_2 e ou Br_2 produziam filmes dourados com valores de condutividade elétrica bilhões de vezes maiores que o obtido com o material não dopado. Assim, tornou-se possível obter materiais poliméricos que têm a sua condutividade elétrica aumentada muitas vezes com a dopagem química **(Kim et al., 2000; Dufour et al., 2003; Reece et al., 2005)**. A partir de então, a pesquisa nessa área teve grande avanço e outros polímeros intrinsecamente condutores estão sendo sintetizados.

Por essa incrível descoberta e seu crescente estudo, os três pesquisadores, Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid e Hideki Shirakawa, foram laureados no ano 2000 com o Nobel de Química **(Rocha-Filho, 2000)**.

As propriedades eletroquímicas, eletrocromáticas, bem como a condutividade elétrica dos polímeros condutores deve-se às suas longas cadeias contendo

duplas ligações C=C conjugadas. Tais conjugações permitem que seja criado fluxo de elétrons em condições específicas. Os polímeros passam de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação e redução do sistema de elétrons π conjugados (Faez et al., 1986; Rocha-Filho, 2000).

Nestes materiais os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso polimérico. A oxidação/redução da cadeia polimérica é efetuada por agentes de transferência de carga (aceptores/doadores de elétrons), convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor. Esses agentes são chamados de “dopantes” em analogia com a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, podendo chegar até 50 % da massa total do composto (Mattoso et al., 1994; Dufour et al., 2003).

Na Figura 1.6 estão representadas algumas estruturas de polímeros condutores.

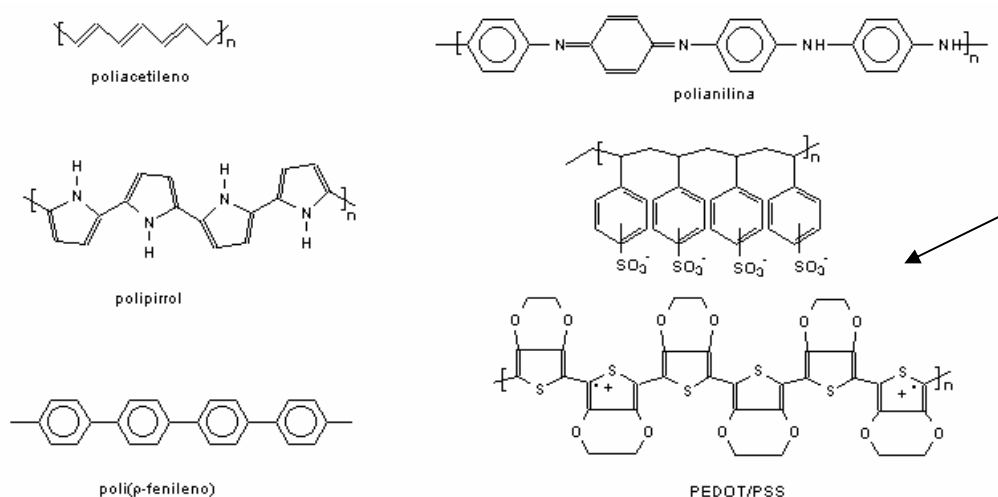


Figura 1.6: Estruturas de alguns polímeros condutores. A seta indica o polímero condutor utilizado nesta dissertação.

Com o crescente interesse nessa promissora área de materiais, fez-se necessário modelar uma teoria que explicasse a condutividade elétrica dos polímeros condutores. A primeira teoria foi embasada no “modelo de bandas” (Honerkamp e Rice, 2003; Punpocha et al., 2004), semelhantemente à usada para os semicondutores inorgânicos, Figura 1.7.

Os níveis eletrônicos ocupados constituem a banda de valência (BV) de mais alta energia e os níveis eletrônicos vazios, constituem a banda de condução (BC) de mais baixa energia. Estes são separados por uma faixa de energia proibida chamada de banda de gap (E_g), ver Figura 1.7, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material (Salzner, 2001). Para que um material conduza eletricidade, é necessário que os elétrons de valência, sob ação de um potencial elétrico aplicado, saltem do nível de valência para um nível ou banda de condução.

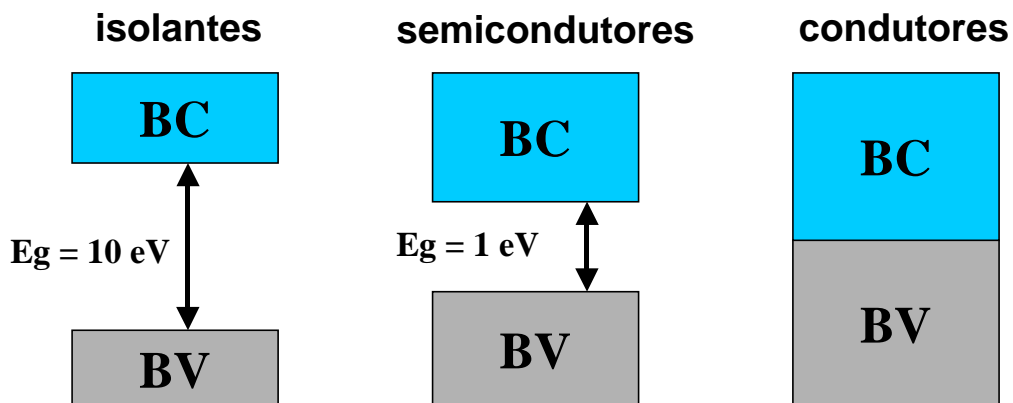


Figura 1.7: Modelo de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Conforme mostrado na Figura 1.7, em um material condutor não existem níveis ou banda de energia proibida entre a banda de condução e a banda de

valência e, portanto, a corrente flui facilmente sob a ação do campo elétrico. Já um material isolante, em condições naturais, tem uma larga banda proibida entre a valência e condução, não existindo condução da corrente. Os semicondutores possuem bandas proibidas com larguras intermediárias. Isto significa que podem apresentar condução maior que a dos isolantes, mas menor que dos condutores.

Na Tabela 1.1 são relacionadas as diferentes aplicações, os fenômenos relacionados e os diferentes usos dos polímeros condutores **(Faez et al., 1986)**.

Tabela 1.1: Algumas aplicações dos polímeros condutores (Faez et al., 1986).

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos electrocrômicos	Varição de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânica para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminuir interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

1.3 – Hidrogéis

Atualmente, materiais poliméricos têm sido estudados por inúmeros pesquisadores de diversas áreas, entre elas as biomédicas e biotecnológicas **(Curti et al., 2002; Xianzheng et al., 2004)**, a fim de explorar cada vez mais as

potencialidades que estes materiais oferecem. O interesse pelos hidrogéis se baseia em suas características que, entre outras, podem ser destacadas a biocompatibilidade e a não toxicidade **(Hoffman, 2002; Gupta, 2002; Rosso et al., 2003; Zhang et al., 2004; Cellesi et al., 2004)**.

Hidrogéis são materiais formados por redes de polímeros hidrofílicos que possuem habilidade de absorver grande quantidade de água **(Zhang et al., 1998; Muniz e Geuskens, 2000; Muta et al., 2001; Reis et al., 2003; Guilherme et al., 2005)**. Devido a sua satisfatória biocompatibilidade, os hidrogéis são candidatos em potencial para serem aplicados principalmente na área médica e farmacêutica (biotecnologia). Dentre as diversas aplicações, pode-se destacar: lentes de contato, processos de separação, condutores de medicamentos, substratos para cultura de células, implantes terapêuticos, entre outras **(Shapiro e Cohen, 1997; Hendrick et al., 2001; Tan et al., 2005; Kobayashi et al., 2005; Zhang et al., 2005)**.

Quando intumescidos, os hidrogéis de PAAm **(Tanaka et al., 1999; Clarisse e Lucas, 2000)** apresentam boa estabilidade mecânica, sendo amplamente usados como suporte mecânico para materiais de propriedades mecânicas ruins. Hidrogéis de PAAm também são frequentemente aplicados como biomateriais **(Durmaz e Okay, 2000; Shirota e Costner, 2001)**.

O confinamento de materiais eletro-ópticos (cristais líquidos ou polímeros condutores) em matrizes poliméricas tem despertado um especial interesse devido às suas aplicações tecnológicas. As mais conhecidas são os PDLC's (Polymer Dispersed Liquid Crystals), que são utilizados em "displays" e em "cortinas eletrônicas" **(Almeida et al., 2002; Ramanitra et al., 2003; Zhang et al., 2003;**

Mucha, 2003; Bloisi e Vicari, 2003;). Outra forma de confinamento de materiais eletro-ópticos consiste em introduzi-los no interior de hidrogéis, os quais passam a apresentar diferentes propriedades (Lester et al., 2003; Lammertink e Kornfield, 2003; Dobashi et al., 2004; Kaneko et al., 2004) em relação aos componentes puros.

Para que um hidrogel seja de fácil aplicação, é muito importante que apresente boa resistência mecânica. Uma das maneiras de obter hidrogéis com tais características é sintetizá-los como sistemas semi-IPN ou IPN (Lu et al., 2003; Zeng e Fang, 2004; Lu et al., 2004). Esses hidrogéis são formados pela combinação de um polímero na forma reticulada e outro na forma linear. Os hidrogéis tipo IPN, são formados pela combinação de dois polímeros diferentes, ambos reticulados.

Na Figura 1.8 é mostrado um esquema que ilustra a estrutura de hidrogéis do tipo semi-IPN (Figura 1.8a) e do tipo IPN (Figura 1.8b).

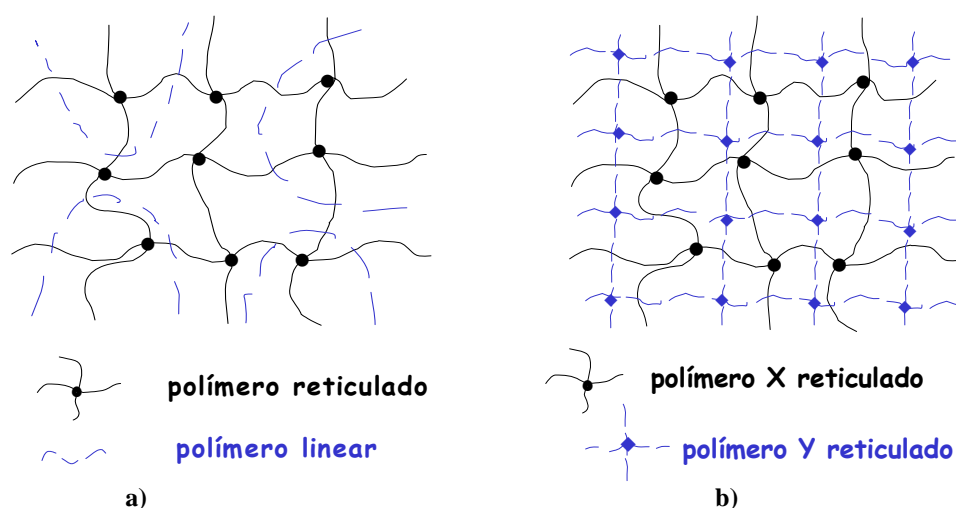


Figura 1.8: Esquema ilustrativo de hidrogéis: a) semi-IPN e b) IPN.

Neste trabalho, os hidrogéis semi-IPN foram preparados através da copolimerização do monômero acrilamida (AAm) com o monômero N, N'-metileno-bis-acrilamida (MBAAm) em solução aquosa, usando o persulfato de sódio como iniciador e N, N, N', N'- tetrametil etilenodiamina, TEMED, como catalisador da reação.

Na Figura 1.9 são mostradas as estruturas dos monômeros AAm, MBAAm, do catalisador TEMED, bem como a estrutura química do hidrogel de PAAm reticulado com MBAAm.

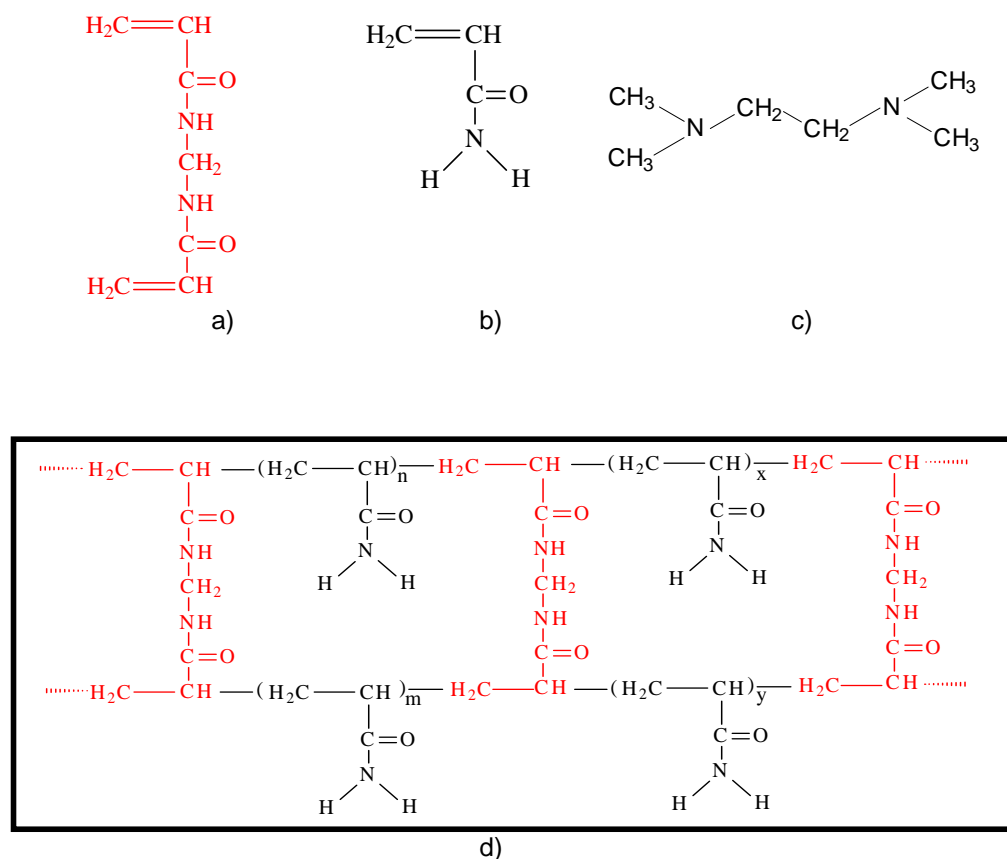


Figura 1.9: a) monômero AAm; b) monômero MBAAm; c) catalisador TEMED e d) hidrogel de PAAm reticulado com MBBA.

1.4 – Técnicas Experimentais Utilizadas para Caracterização dos Hidrogéis

Atualmente diversas técnicas são utilizadas para caracterização de hidrogéis. A seguir, serão descritas, resumidamente, as técnicas mais relevantes utilizadas em nosso trabalho, das quais podem ser destacadas a caracterização óptica: MOLP e refratometria; morfológica: MEV e AFM, estruturais: propriedades mecânicas e massa molar média entre retículos, M_c . Em adição, a hidrofiliabilidade dos hidrogéis foi investigada por meio de medidas de grau de intumescimento (Q). As propriedades condutoras dos hidrogéis de PAAm e PEDOT/PSS foram investigadas por meio de medidas de condutância iônica.

1.4.1 – Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

Em condições naturais, a luz proveniente de uma fonte se propaga com campos elétricos e magnéticos, oscilando em todas as direções em planos perpendiculares à direção de propagação (**Young e Freedman, 2004**). Nessas condições, a luz é dita não polarizada (Figura 1.10a). No entanto, ao ocorrer uma reflexão ou refração, algumas direções do campo elétrico (e campo magnético) são refletidas ou refratadas preferencialmente. Assim, podemos definir luz polarizada (Figura 1.10b) como sendo um conjunto de ondas eletromagnéticas que se propagam em apenas uma dada direção. É possível polarizar luz utilizando um polarizador.

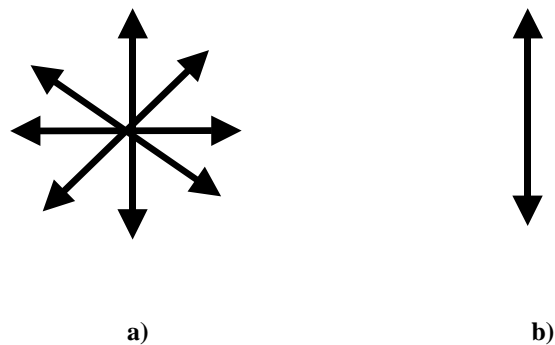


Figura 1.10: Esquema ilustrativo. a) luz não polarizada; b) luz polarizada.

Os polarizadores são formados por polímeros dopados com moléculas alongadas com eixo orientado em uma direção específica. O filtro absorve preferentemente as componentes de luz paralelas à direção do momento de dipolo de absorção do dopante, que define o eixo óptico do polarizador, de modo que a luz transmitida tem elevado grau de polarização na direção perpendicular àquele **(Young e Freedman, 2004)**.

Em um microscópio óptico de luz polarizada, as amostras de hidrogel de PAAm e hidrogéis de PAAm com cristais líquidos são colocadas entre dois polarizadores. Assim, a luz incidente poderá sofrer modificação (reflexão ou refração) no seu plano de polarização em virtude da anisotropia óptica do material, o que revelará as texturas típicas das fases de cada material analisado.

1.4.2 – Refratometria

O estudo da birrefringência em cristais líquidos é assunto de largo interesse na indústria de artefatos ópticos à base desses materiais, notadamente na

construção de mostradores de relógios, calculadoras e, nos últimos anos, telas de computadores, televisores e painéis de grandes dimensões **(Lee et al., 2005)**.

A determinação do índice de refração em função da composição e ou temperatura é feita usualmente apenas em um comprimento de onda, utilizando-se refratômetros do tipo ABBE **(Gentleman et al., 2004; Chandrasekhar et al., 2003)**.

No refratômetro de ABBE se mede o ângulo limite da reflexão total. Os principais componentes do refratômetro de ABBE são o prisma de medição, que trabalha em uma faixa de índice de refração (para o equipamento utilizado $1,300 < n < 1,700$); a objetiva de focalização; e o círculo graduado de cristal com microscópio de leitura **(Wahlstrom, 1969)**.

O prisma de medição está montado em um sistema que pode girar em torno de um eixo horizontal, juntamente com o prisma de iluminação. Com a junção das bases desses dois prismas por uma dobradiça, é possível fazer uma pequena abertura permitindo que a amostra seja depositada no espaço criado entre os prismas.

Em medidas de materiais sólidos, a camada de ar entre a amostra e o prisma de medição deve ser previamente eliminada. Para isso utilizou-se um líquido inerte para contato (no nosso caso, óleo de bálsamo). É importante ressaltar que nos corpos sólidos (exceção dos plásticos) o índice de refração não varia tanto como nos líquidos **(Costa, 2005)**. Por isso, as medidas foram realizadas cuidadosamente para não acarretar erros.

1.4.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura opera com um feixe de elétrons emitidos de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, comumente na faixa de 1-30 KV. O feixe é direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. As lentes produzem um feixe fino de elétrons e o dirige sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão colocados antes das lentes finais fazem com que o feixe de elétrons colimados rastreie toda a superfície da amostra **(Kane e Larrabee, 1974)**.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas (se possuir acessório adequado) de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados. Se na colisão do feixe com a amostra existir emissão de elétrons da amostra pode-se obter a imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente **(Goodhew e Humphreys,1988)**, com resolução espacial.

Nesse trabalho as imagens das superfícies dos hidrogéis foram obtidas através de elétrons retroespalhados.

1.4.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia da superfície dos polímeros até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica **(Jandt, 2001)**. Isto torna possível obter imagens com aumento de várias dezenas de milhões de vezes, com a vantagem de ter a mesma resolução nas três dimensões (X, Y e Z) se comparado com os microscópios eletrônicos comerciais que possibilitam aumento de no máximo algumas centenas de milhares de vezes.

A principal vantagem dessa técnica sobre outras técnicas microscópicas, por exemplo, MEV, é a possibilidade de quantificação direta da rugosidade média das superfícies dos materiais. Outra importante vantagem é a análise mais detalhada de superfícies muito planas e rígidas.

Dois modos de operação do microscópio de força atômica são bastante utilizados: o modo de contato e o modo de não contato **(Jandt, 2001; Goodhew e Humphreys, 1988)**.

No modo de contato, a força entre a ponta do cantilever e a amostra é mantida constante, ocorrendo apenas um contato físico, o qual pode ser usado para obter imagens de amostras rígidas e estáveis, que não são afetadas por componentes de forças friccionais quando a ponta toca a amostra. O modo de não contato é indicado para superfícies de materiais mais macios. Neste método, a ponta do cantilever é colocada em uma região de forças atrativas (van der Waals) logo, apenas gradientes de força são detectados.

Em nosso trabalho, as superfícies dos hidrogéis foram analisadas pelo método de não contato.

1.4.5 – Propriedades Mecânicas

Propriedades mecânicas de um material estão relacionadas com a capacidade de resistência do material a determinadas forças mecânicas (Elias,1997). São exemplos de propriedades mecânicas a resistência à deformação, elasticidade, ductibilidade, fluência, dureza e tenacidade.

Para uma melhor compreensão das propriedades mecânicas de um determinado material é necessário um prévio conhecimento sobre tensão e deformação.

Tensão é a relação entre a carga aplicada e a área resistente (Figura 1.11).

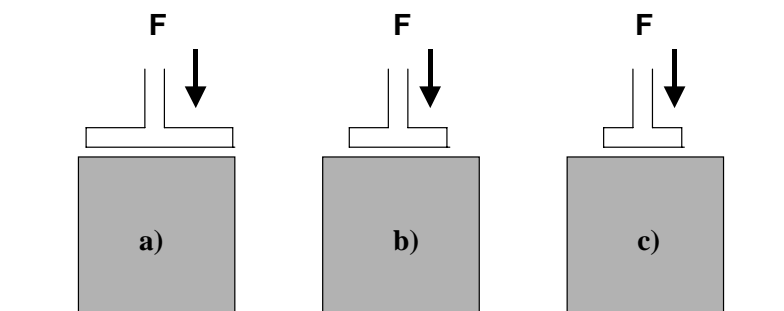


Figura 1.11: Diagrama de carga aplicada (F) sobre diferentes áreas.

Na Figura 1.11, ao componente **a** é aplicada uma tensão de compressão maior que aos componentes **b** e **c**, considerando **F** constante. Isto está relacionado com as diferentes áreas dos corpos de prova que comprimem os três componentes.

Deformação é definida como a relação entre a variação do comprimento, ΔL (após aplicar determinada carga no material) e o comprimento inicial, L_0 , mostrado na equação (1.1).

$$\lambda = \frac{L_0 - L_f}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{mm} / \text{mm}) \quad [1.1]$$

onde L_f é o comprimento final após a aplicação de uma determinada carga, no caso de compressão.

A rigidez de um determinado material pode ser definida como a capacidade de um material (ou componente) resistir à deformação quando submetido a uma dada tensão. A rigidez é medida pelo módulo de elasticidade (E), que é a relação entre a tensão aplicada no material e a deformação resultante desta tensão. O módulo de elasticidade é obtido a partir do gráfico de tensão vs deformação, sendo E a inclinação do gráfico na região elástica (pequenas deformações) (**Van Vlack,1970**).

Porém, gráficos de tensão vs deformação não são sempre lineares, salvo em alguns materiais metálicos. Assim, alguns cuidados são necessários na determinação de E .

Os valores de E para os hidrogéis semi-IPN foram obtidos para intervalos de pequenas deformações, o que garante que as deformações observadas são elásticas.

1.4.6 – Grau de Intumescimento (Q)

O grau de intumescimento, Q , é definido como a razão entre a massa do hidrogel intumescido, em equilíbrio, e a massa do hidrogel seco. O prévio

conhecimento do grau de intumescimento de um hidrogel é de extrema importância na avaliação para usos e aplicações específicas dos hidrogéis.

A teoria do intumescimento foi desenvolvida por Flory e Rehner em 1943, e considera que o fenômeno de intumescimento é controlado basicamente por três forças: 1) a variação de entropia pela mistura solvente-polímero; 2) a variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações das cadeias, em consequência de seu estiramento e 3) a entalpia de mistura do solvente e polímero **(Flory e Rehner,1943)**.

Assim, o intumescimento é dependente do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/ polímero, χ **(Flory e Rehner,1943)**.

1.4.7- Massa molar média entre retículos, M_c

Normalmente, uma rede polimérica é caracterizada através do grau de intumescimento (Q) e massa molar média entre retículos, M_c .

Quando uma rede polimérica é colocada em contato com um determinado solvente, os segmentos poliméricos podem interagir com o solvente, assumindo um estado de solvatação, o que ocasionará aumento na massa molar média entre retículos.

Na Figura 1.12 é mostrado esquematicamente um modelo que ilustra a estrutura dos retículos, quando o hidrogel está seco (Figura 1.12a) e intumescido (Figura 1.12b).

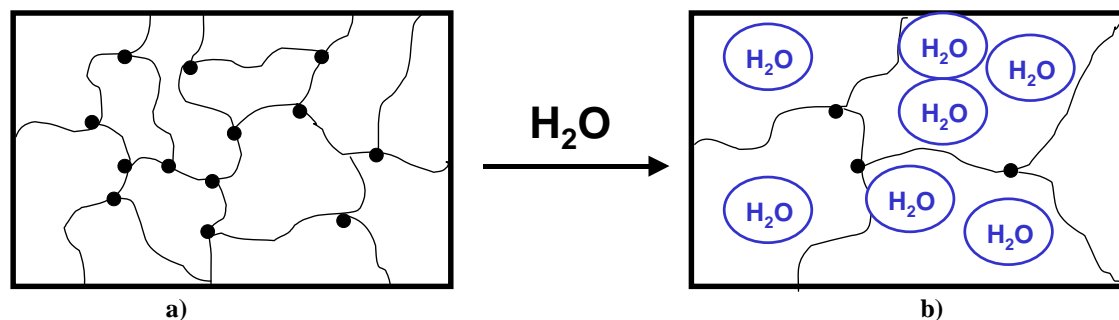


Figura 1.12: Modelo proposto para retículos de um hidrogel no a) estado seco e b) intumescido.

Pode-se perceber que ao passar do estado seco para o estado intumescido, ocorre uma expansão no hidrogel, aumentando a distância entre os retículos que é quantificado pelo valor de M_c . Quando intumescidos as redes poliméricas encontram-se mais elásticas. A força osmótica que auxilia na condução do solvente para dentro da rede polimérica é contra-balanceada por uma força elástica retrativa (**Flory e Rehner, 1943**).

Assim, quando as forças osmóticas e elásticas forem iguais, o hidrogel terá atingido o estado de equilíbrio de intumescimento.

1.4.8 – Condutância Iônica

As medidas de condutância iônica realizadas nessa dissertação foram adaptadas seguindo o método de medidas por Eletrômetro. Esse método é baseado em medidas de resistividade elétrica pelo método de duas pontas. O método do Eletrômetro é um método padrão, recomendado pela ASTM (D257-99) quando o material a ser analisado possui uma altíssima resistência elétrica (**Giroto e Santos, 2002**), o que conseqüentemente requer a detecção de valores muito baixos de intensidade de corrente elétrica e de condutância iônica.

Quando se trata de condutância iônica, é muito importante ressaltar que a condutância iônica foi calculada a partir de medidas de resistividade elétrica e não de resistência elétrica. Ambas são grandezas físicas que expressam o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, sujeitos à ação de um campo elétrico, ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado corpo. A diferença entre elas é que a resistência elétrica é dependente das dimensões e do tipo de material do qual este corpo é constituído; enquanto que a resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões dos corpos estudados (**Giroto e Santos, 2002**). Portanto, resistividade elétrica é uma propriedade da matéria.

1.4.9 – Aplicação Eletroquímica: Capacitores

Eletrodos porosos, como hidrogéis, estão sendo utilizados como supercapacitores (**Arbizzani et al., 1996; Sarangapani et al., 1996**). Estes atuam como dispositivos de armazenamento de energia, similares a bateria, mas com maior poder de armazenamento do que as baterias comerciais (**Conway, 1991**). O crescente interesse nesses dispositivos, particularmente na área industrial, é estimulado pela sua potencial aplicação em veículos elétricos, lasers de alta energia (**Conway, 1991**), filmadoras, telefones celulares, etc. Polímeros condutores também tem sido utilizados como supercapacitores (**Arbizzani et al., 1996**). Nesses, o armazenamento de energia ocorre através de reações eletroquímicas reversíveis, conhecidas como dopagem/desdopagem.

1.4.10 – Motivação

Atualmente, existe um enorme interesse no confinamento de materiais eletro-ópticos, polímeros condutores (PC) e cristais líquidos (CL), em matrizes poliméricas devido às suas diferentes aplicações tecnológicas. As mais conhecidas são os PDLC's (Polymer Dispersed Liquid Crystals), que são utilizados em "displays" e "cortinas eletrônicas". No entanto, o confinamento desses materiais eletro-ópticos em hidrogéis está sendo pouco estudado. Assim, o interesse em sintetizar e caracterizar hidrogéis com birrefringência óptica (confinamento de CL) e hidrogéis com propriedades condutoras (confinamento de PC) para serem aplicados como dispositivos ópticos e capacitores, respectivamente.

CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Síntese dos hidrogéis

2.1.1 – Síntese dos hidrogéis de PAAm com MBBA confinado

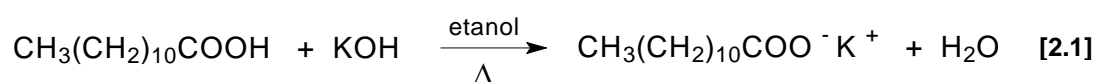
Os hidrogéis foram sintetizados em ambiente selado por meio de polimerização fotoquímica radicalar do monômero acrilamida, AAm, (Aldrich), na presença de N',N'-metileno-bis-acrilamida, MBAAm, (Plusone), que atua como agente de reticulação. Como iniciador da fotopolimerização utilizou-se periodato de potássio, KIO₄, (Vetec). O cristal líquido utilizado foi o termotrópico N-[(4-metóxi benzilideno)-4-(butil anilina)], MBBA, (Riedel-De Haën Ag). As concentrações de AAm, MBAAm e MBBA utilizadas na síntese estão descritas na Tabela 2.1. Para efetuar a síntese, adicionou-se o monômero AAm, o agente de reticulação (MBAAm) e o cristal líquido (MBBA) em uma solução aquosa de KIO₄ ($5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). A solução resultante foi inserida entre duas lâminas de vidro com dimensões em (mm) de 76 x 26 x 1,1, com espaçador de 1,0 mm de espessura. Após, foram expostas por 40 minutos em lâmpada de vapor de Hg ($\lambda = 254 - 580 \text{ nm}$). Para caracterização das membranas poliméricas foi adotada a notação (A-M-X), onde A é a concentração molar de AAm, M é a concentração de MBAAm (% molar em relação a AAm) e X é a quantidade de MBBA (em % v/v).

Tabela 2.1: Concentrações de AAm, MBAAm e MBBA utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis (A-M-X).

	AAm (mol L ⁻¹)	MBAAm (mol L ⁻¹)	MBBA (% v/v)
Hidrogel 2-1-X			
(2-1-0)	2,0	0,02	0
(2-1-1)	2,0	0,02	1,0
(2-1-2,5)	2,0	0,02	2,5
Hidrogel 3,5-1-X			
(3,5-1-0)	3,5	0,035	0
(3,5-1-1)	3,5	0,035	1,0
(3,5-1-2,5)	3,5	0,035	2,5
Hidrogel 5,0-1-X			
(5-1-0)	5,0	0,050	0
(5-1-1)	5,0	0,050	1,0
(5-1-2,5)	5,0	0,050	2,5
Hidrogel 10-1-X			
(10-1-0)	10,0	0,10	0
(10-1-1)	10,0	0,10	1,0
(10-1-2,5)	10,0	0,10	2,5

2.1.2 – Síntese do Laurato de Potássio (LP)

O surfactante dodecanoato de potássio, também conhecido como laurato de potássio, foi obtido por meio da reação de neutralização do ácido láurico (Acros), descrita na equação abaixo:



Depois de obtido, o laurato de potássio foi recristalizado por três vezes em etanol. Após a purificação do composto LP, o material foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H .

2.1.3 - Preparação da Mesofase Liotrópica

O cristal líquido liotrópico (CLL) utilizado neste trabalho foi preparado apresentando a seguinte composição (% em massa): Laurato de potássio (LP) 24,79; Decanol (DeOH) 6,24 e Água (H_2O) 68,97.

A preparação da amostra, efetuada a temperatura ambiente, obedeceu a seguinte ordem: no tubo de ensaio foi introduzida parte da quantidade desejada de laurato de potássio e sobre este foi adicionado decanol. O tubo de ensaio foi agitado e, após, foi adicionado o restante de laurato de potássio, de forma a obter a razão LP/DeOH desejada. Foi adicionada, então a quantidade de água necessária para se atingir a concentração de 68,97 % (m/m). O tubo foi fechado e selado com parafilme, a fim de evitar perdas por evaporação e conseqüentemente alteração das propriedades do cristal líquido liotrópico resultante.

O processo de homogeneização da amostra foi realizado manualmente, e para se eliminar as possíveis bolhas e espumas que por ventura se formassem, utilizou-se uma centrífuga. O processo foi repetido várias vezes até que a amostra apresentasse totalmente homogênea.

2.1.4 – Síntese dos hidrogéis de PAAm com cristal líquido liotrópico (CLL) confinado.

Os hidrogéis de PAAm com CLL confinado foram sintetizados em ambiente selado por meio de polimerização fotoquímica radicalar do monômero acrilamida, AAm, (Aldrich), na presença de N',N'-metileno-bisacrilamida, MBAAm, (Plusone), que atua como agente de reticulação. Como iniciador da fotopolimerização utilizou-se periodato de potássio, KIO₄ (Vetec). O cristal líquido liotrópico utilizado foi preparado como descrito anteriormente. A síntese foi efetuada adicionando o monômero AAm, o agente de reticulação MBAAm, e o KIO₄ em 1,0 mL de cristal líquido liotrópico. As concentrações de AAm, utilizadas na síntese foram 2,0; 3,5 e 5,0 mol L⁻¹, mantendo a concentração de agente reticulante constante em 1,0 % em relação a concentração molar de AAm. A solução resultante foi inserida entre duas lâminas de vidro com dimensões em (mm) de 76 x 26 x 1,1, com espaçador de 1,0 mm de espessura e exposta por 40 minutos em lâmpada de vapor de Hg ($\lambda = 254 - 580$ nm). Para identificação das diferentes formulações adotou-se a seguinte notação (A-M-CLL), onde A é a concentração molar de AAm, M é a concentração de MBAAm (% em relação à conc. de AAm) e CLL é a composição do cristal líquido liotrópico.

2.1.5 - Síntese dos hidrogéis de PAAm com PEDOT/PSS confinado

Os hidrogéis semi-IPN constituídos por cadeias de poli(3,4-etileno dioxitiofeno) / poli(estireno sulfonato) PEDOT/PSS entrelaçadas na rede de poli(acrilamida) foram obtidos por meio de polimerização química do monômero

acrilamida em solução aquosa contendo PEDOT/PSS e MBAAm. A concentração de TEMED foi mantida constante em $2,85 \mu\text{mol mL}^{-1}$. Persulfato de sódio ($4,20 \mu\text{mol mL}^{-1}$) foi utilizado como iniciador da reação de polimerização via radical livre. Depois de preparar a mistura, borbulhou-se N_2 na solução durante 20 minutos. A solução resultante foi inserida entre duas placas de vidro ($12 \times 12 \text{ cm}$) separadas por um espaçador de borracha ($3,0 \text{ mm}$). O sistema permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas. Para caracterização das membranas poliméricas foi adotada a notação (A-M-P), onde A é a concentração molar de AAm, M é a concentração de MBAAm (% molar em relação a AAm) e P é a quantidade de PEDOT/PSS (em % v/v). As concentrações de AAm, MBAAm e PEDOT/PSS utilizadas na síntese dos hidrogéis semi-IPN estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Concentrações de AAm, MBAAm e PEDOT/PSS utilizadas nas soluções de síntese dos hidrogéis (A-M-P).

	AAm (mol L^{-1})	MBAAm (mol L^{-1})	PEDOT/PSS (% v/v)
hidrogel 2-1-P			
(2-1-0)	2,0	0,020	0
(2-1-1)	2,0	0,020	1,0
(2-1-5)	2,0	0,020	5,0
Hidrogel 2-2,5-P			
(2-2,5-0)	2,0	0,050	0
(2-2,5-1)	2,0	0,050	1,0
(2-2,5-5)	2,0	0,050	5,0
Hidrogel 5-1-P			
(5-1-0)	5,0	0,050	0
(5-1-1)	5,0	0,050	1,0
(5-1-5)	5,0	0,050	5,0
Hidrogel 5-2,5-P			
(5-2,5-0)	5,0	0,125	0
(5-2,5-1)	5,0	0,125	1,0
(5-2,5-5)	5,0	0,125	2,5

2.2 – Técnicas Experimentais Utilizadas para Caracterização dos Hidrogéis

2.2.1 – Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) é uma técnica importante no estudo de mesofases líquido cristalinas e de temperatura de transição de fase em cristais líquidos. O microscópio utilizado neste trabalho (Microscópio DM - LP Leica com Câmera CCD – DXC – 107A Sony acoplada) possui um polarizador (P) situado na base do microscópio e um analisador (A) a 90° , localizado acima da lente objetiva, ver Figura 2.1. A amostra fica entre os dois polarizadores. Ao passar pela amostra, a luz sofre modificação no seu plano de polarização em virtude da anisotropia óptica do material, revelando texturas típicas de cada fase.

Neste trabalho, as texturas foram obtidas em diferentes ângulos de rotação da platina: 0 , $22,5$, 45 , $67,5$ e 90° em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ \text{C}$). Dessa forma, pode-se observar gradativamente o surgimento da birrefringência nas amostras. As micrografias do sistema PAAm-MBBA obtidas por MOLP possuem ampliação de 50 vezes. As micrografias do sistema PAAm-CLL foram obtidas com ampliação de 100 vezes.

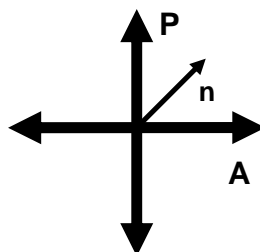


Figura 2.1: Modelo de polarizadores cruzados do microscópio óptico DM - LP Leica, onde P é o polarizador, A é o analisador posicionado a 90° em relação a P e n é o vetor diretor.

2.2.2 – Refratometria

Para efetuar as medidas de índice de refração utilizou-se um refratômetro de ABBE, modelo 3T-Atago. A escala é completa, compreendendo toda a faixa do índice de refração de 1,300 a 1,700 com precisão na leitura de 0,001 e BRIX 0-95% com precisão de 0,2 %. O refratômetro possui ainda recurso para iluminação pelo prisma superior, o que possibilita analisar substâncias opacas. Possui conectores para termostatização, permitindo que se façam leituras sempre na mesma temperatura ou ainda fazer medidas em diferentes temperaturas. Neste trabalho, as temperaturas utilizadas para a realização das análises variaram de 12,0 a 46,0 °C. Dessa forma, foi possível observar a dependência do índice de refração dos hidrogéis com a temperatura.

2.2.3 – Transmitância Óptica

As medidas de transmitância óptica dos hidrogéis com cristal líquido termotrópico (MBBA) confinado foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), utilizando um espectrofotômetro UV-Visible Cary 50 Conc com intervalo de leitura de 200 a 1100 nm. Tal espectrofotômetro possui um aparato opcional (porta amostra) que permite a análise de materiais como sólidos e hidrogéis. Para efetuar as medidas, os hidrogéis foram cortados em dimensões de 2,0 X 2,0 cm, colocados entre duas lâminas de vidro e inseridos no porta amostra, obtendo assim um espectro de transmitância em função do comprimento de onda para toda a região do visível.

2.2.4 – Intensidade Relativa de luz transmitida (I/I_0)

As medidas de intensidade relativa de luz transmitida através dos hidrogéis foram realizadas nos materiais tipo semi-IPN constituídos de PAAm-PEDOT/PSS baseando-se no método utilizado por **Crispim et al., (1999)**. Os hidrogéis (intumescidos até equilíbrio) foram cortados em forma circular (área de 706,5 mm²), sendo imersos em uma cela de vidro transparente contendo 20,0 mL de água destilada. Um banho termostático foi acoplado à cela e os experimentos foram conduzidos no interior de uma caixa fechada, onde a incidência de luz externa foi minimizada. Um feixe proveniente de um laser He-Ne (632,8 nm) foi incidido na amostra e a quantidade I/I_0 transmitido através da amostra foi determinado por meio de um fotodiodo (EG & G Optoeletronic modelo HUV 200 B) usado como um detector, acoplado a um multímetro. Intensidade relativa de luz transmitida através da amostra foi registrada a 25,0 °C.

2.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para efetuar as análises das propriedades morfológicas da superfície dos hidrogéis, utilizou-se à técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a realização das análises, congelaram-se as amostras utilizando nitrogênio líquido. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas utilizando o equipamento Christ gefriertrocknungsanlagen. Durante a liofilização, a temperatura foi mantida em -55 ° C. O processo de liofilização durou aproximadamente 24 horas. As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan.

2.2.6 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para caracterização da rugosidade das superfícies dos hidrogéis de PAAm e PAAm com PEDOT/PSS confinado foram obtidas imagens de AFM (modo topográfico de não contato), utilizando um microscópio Shimadzu, modelo SPM 9500-J3, instalado no DQI/UEM. Para isso, foram utilizados um cantilever de 200 μm de comprimento e uma sonda com ponta piramidal de nitreto de silício, mantendo a constante de mola em $0,12 \text{ N m}^{-1}$.

Para realização das análises, os hidrogéis foram secos em temperatura ambiente (lentamente) para que adquirissem estado vítreo.

2.2.7 – Perda de Água

Primeiramente, foi determinada a massa do hidrogel intumescido (em equilíbrio) em água. Em seguida, o gel foi retirado da água e mantido em estufa na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nas primeiras 10 horas, a variação da massa do hidrogel foi acompanhada a cada 0,5 horas. Após esse período, a massa do hidrogel foi medida em intervalos de tempo maiores. Os valores referentes à perda de água dos hidrogéis foram obtidos por meio da equação (2.2):

$$\text{Perda de água (\%)} = [(M_{\text{eq}} - M_t) \times (M_{\text{eq}})^{-1}] \times 100 \quad [2.2]$$

onde M_{eq} e M_t são, respectivamente, a massa do hidrogel intumescido no equilíbrio e a massa do hidrogel após um tempo “t” em estufa.

2.2.8 – Grau de Intumescimento (Q)

O hidrogel foi colocado em contato com água e deixado intumescer até equilíbrio, em temperaturas entre 15,0 e 50,0 °C. Neste trabalho, o grau de intumescimento foi determinado por meio da equação (2.3):

$$Q = \frac{M_{eq}}{M_s} \quad [2.3]$$

onde M_s é a massa do hidrogel seco.

2.2.9 – Massa Molar Média entre Retículos, M_c

Muitas teorias têm sido propostas para calcular a massa molar entre retículos de um hidrogel (**Kulkarmi et al., 1999**). Tal parâmetro descreve a massa molar numérica entre duas junções consecutivas, que podem ser formadas por retículos químicos, entrelaçamentos físicos, regiões cristalinas e complexos poliméricos. Provavelmente, a teoria mais utilizada é a proposta por Flory e Rehner, em 1943 (**Flory e Rehner, 1943**). Assim, para calcular os valores de M_c , utilizou-se a equação (2.4):

$$M_c = -\delta_p V_s \phi^{1/3} [\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2]^{-1} \quad [2.4]$$

onde δ_p e V_s são densidade do polímero e volume molar do solvente, respectivamente, χ é o parâmetro de interação polímero-solvente de acordo com a teoria de Flory-Huggins (**Amutha et al., 2001; Shmakov, 2004**).

A fração volumétrica do polímero, ϕ , foi obtida a partir da equação (2.5):

$$\phi = [1 + \delta_p \delta_s^{-1} (m_{eq} \cdot m_s^{-1}) - \delta_p \delta_s^{-1}]^{-1} \quad [2.5]$$

onde δ_s é a densidade do solvente.

2.2.10 – Propriedades Mecânicas

A resistência à compressão (dureza) dos hidrogéis foi determinada por meio de testes de tensão máxima de compressão (σ_{max}). Para isso, foi utilizado o equipamento Texture Analyzers (Stevens L. F. R. A) contendo corpo de prova circular de 12,7 mm de diâmetro. A velocidade de descida do corpo de prova foi programada para 0,2 mm s⁻¹. A temperatura do hidrogel foi controlada usando um banho termostático. Valores de σ_{max} foram obtidos a 25,0 °C.

A σ_{max} de compressão foi determinada medindo-se a força (f) necessária para comprimir em 1 mm as membranas dos hidrogéis. Valores de f foram obtidos em quatro pontos distintos da membrana. A espessura média das membranas dos hidrogéis sintetizados em nosso trabalho é cerca de 3,0 mm. A σ_{max} foi obtida por meio da equação (2.6) (Gutowska et al., 1994).

$$\sigma = \frac{f}{S_0} = E(\lambda - \lambda^{-2}) \quad [2.6]$$

onde σ é a tensão aplicada, em Pa m⁻², f é o valor da força exercida, S_0 é a área do corpo de prova e λ é a deformação relativa.

Por meio da equação (2.6), determinou-se o módulo elástico (E) de cada hidrogel na temperatura de 25,0 °C. O módulo elástico é determinado a partir da inclinação da reta obtida pela equação (2.6).

A densidade aparente de reticulação, v_e , foi determinada utilizando a seguinte equação (2.7) (Gutowska et al., 1994).

$$\sigma = RT \left(\frac{\phi_{p,0}}{\phi_p} \right)^{2/3} \phi_p v_e (\lambda - \lambda^{-2}) \quad [2.7]$$

onde $\phi_{p,0}$ e ϕ_p é fração volumétrica de polímero no hidrogel no estado relaxado (logo após a reticulação) e no estado intumescido, respectivamente.

2.2.11 – Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi medido através da deposição de uma gota de água (Mili-Q®) sobre a superfície dos hidrogéis de poliácridamida e dos hidrogéis com o polímero condutor PEDOT/PSS, a 25,0 °C, utilizando um aparelho Tanteq Contact Angle Meter.

2.2.12 – Condutância Iônica

A condutância iônica foi obtida por meio de medidas de resistividade iônica, usando o método de duas pontas, apresentada pelo hidrogel inserido entre dois eletrodos circulares (área de 706,5 mm²) construídos em aço inox. A condutância

iônica é definida como sendo o inverso da resistividade iônica. A resistividade iônica (ρ) é calculada pela equação (2.8), **(Giroto e Santos, 2002)**.

$$\rho = \frac{\frac{(d)^2 \pi}{4}}{w} \frac{V}{i} \quad [2.8]$$

onde d é o diâmetro do eletrodo, w é a espessura do hidrogel, V é o potencial aplicado e i é a corrente gerada.

2.2.13 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O estado da água nos hidrogéis foi investigado por meio de medidas de DSC com análises realizadas em temperaturas de -40 até 140 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Primeiramente foi determinada a quantidade de água total (EWC) presente nos hidrogéis semi-IPN por meio de medidas de grau de intumescimento (Q). A quantidade de água livre foi calculada por meio dos valores de entalpia de fusão (Q_{end}) obtidos dos respectivos termogramas.

A quantidade de água ligada foi calculada por meio da seguinte equação, **(Ju et al., 2002.)**

$$W_b (\%) = EWC - (Q_{\text{end}} / Q_f) \times 100 \quad [2.9]$$

onde W_b é a quantidade de água ligada (%); Q_f é a entalpia de fusão da água ($332,62 \text{ J g}^{-1}$).

2.2.14 – Aplicação Eletroquímica: Capacitores

O comportamento eletroquímico do hidrogel condutor contendo (PAAm-PEDOT/PSS) tipo semi-IPN (2,5-1,5-5) foi estudado através de voltametria cíclica em temperatura ambiente (25 °C). O aparelho utilizado foi um potenciostato/galvanostato modelo FAC 200A. A faixa de potenciais estudados foi de -1,0 V a 1,0 V. Os voltamogramas foram obtidos em diferentes velocidades de varredura, compreendendo o intervalo de 0,06 V/s a 10,0 V/s. Experimentos que simularam tempo de vida de um capacitor foram obtidos em 3 diferentes intensidades de corrente: 0,01563 mA; 0,125 mA e 1,0 mA e seus resultados apresentados por meio de gráficos de potencial (V) em função do tempo. O sistema eletrolítico utilizado em tais experimentos foi constituído pelo hidrogel (2,5-1,5-0) fotopolimerizado em presença de perclorato de lítio (LiClO₄) 0,10 mol L⁻¹. Foi utilizado um dispositivo eletroquímico (totalmente isolado) como eletrodo de trabalho, sendo o mesmo constituído por 2 eletrodos de aço, com área circular de 0,950 cm² (cada eletrodo). Como contra-eletrodo (CE) foi utilizado um fio de platina e como eletrodo de referência (ER) um eletrodo de calomelano saturado.

A capacitância específica (Cap Esp) dos hidrogéis condutores foi determinada por meio da equação (2.10).

$$\text{Cap Esp} = \frac{2 \ t \ i}{\Delta V \ A \ m} \quad [2.10]$$

onde t é o tempo de carga/descarga, i é a corrente aplicada, ΔV é o potencial elétrico gerado pela corrente aplicada no tempo de carga/descarga, A é a área do eletrodo e m a massa dos eletrodos.

2.2.15 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H utilizados na caracterização do laurato de potássio (LP) foram obtidos em um espectrômetro Varian modelo Oxford 300 operando com frequência de 300 MHz. Para isso, prepararam-se soluções de ácido láurico e LP em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e D_2O , respectivamente. O ângulo de pulso e o tempo de relaxação utilizados nos espectros de ^1H foram de 90° e 30 segundos, respectivamente. Todos os espectros foram obtidos a $25,0^\circ\text{C}$. Utilizou-se como referência o tetra metil silano (TMS).

CAPÍTULO III - SISTEMA A: HIDROGÉIS DE PAAm COM MBBA CONFINADO.

3.1 - OBJETIVOS

- Sintetizar hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) com o cristal líquido termotrópico MBBA, variando a concentração de AAm e do cristal líquido, buscando hidrogéis com propriedades ópticas e eletrônicas para aplicação como dispositivo óptico.
- Caracterizar os hidrogéis utilizando técnicas microscópicas (óptica e eletrônica), espectroscópica (UV) e óptica (refratometria).
- Estudar a hidrofiliabilidade dos hidrogéis sintetizados por medidas de grau de intumescimento e de perda de água.

3.2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A partir das texturas obtidas por MOLP estudou-se a evolução temporal da birrefringência dos hidrogéis. Na Figura 3.1 são apresentadas micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), em três diferentes ângulos de polarização, nas quais pode-se observar a textura e a birrefringência do hidrogel com cristal líquido incluso, 1 dia após a preparação do material.

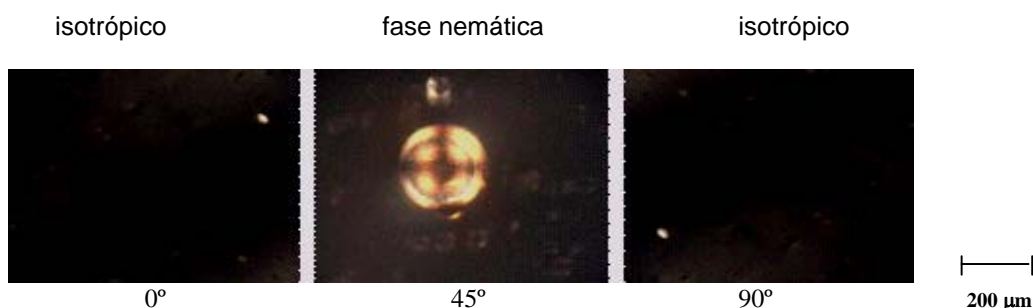


Figura 3.1: Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 1 dia após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.

Nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 são apresentadas as micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), 5, 40 e 100 dias após a preparação do material, respectivamente.

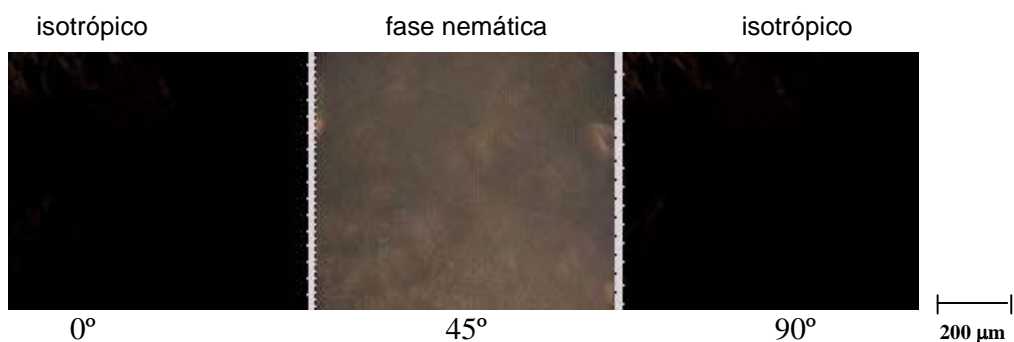


Figura 3.2: Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 5 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.

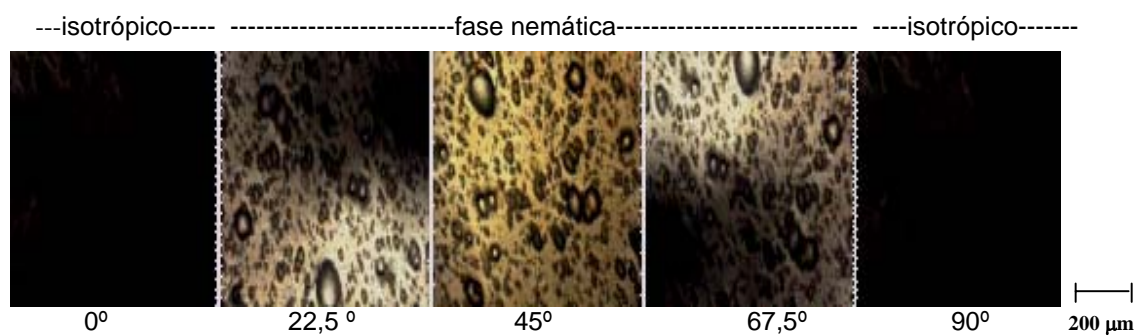


Figura 3.3: Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 40 dias após a síntese do hidrogel, em cinco diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.

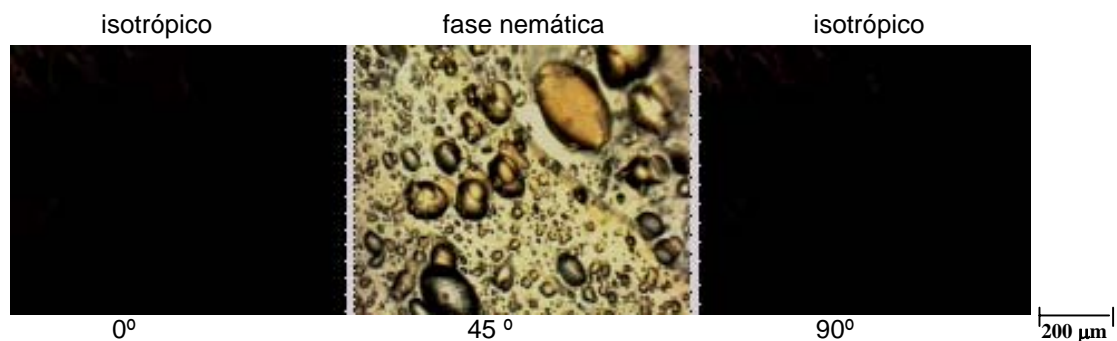


Figura 3.4: Micrografias ópticas do hidrogel (5-1-2,5), obtidas 100 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.

Na Figura 3.5 são apresentadas micrografias ópticas do hidrogel (5-1-0) nas quais pode ser observada a textura do hidrogel sem cristal líquido.

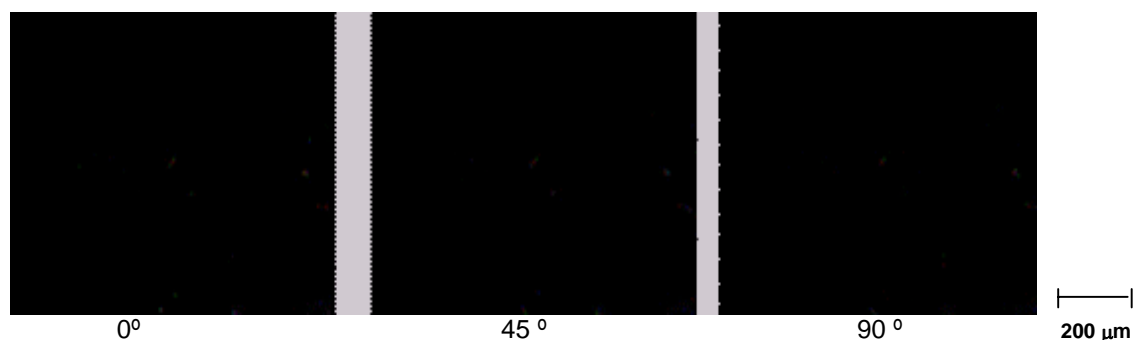


Figura 3.5: Micrografias ópticas da amostra (5-1-0), obtidas 40 dias após a síntese do hidrogel, em três diferentes ângulos de polarização. Texturas obtidas entre polarizadores cruzados.

Comparando as texturas dos hidrogéis que possuem MBBA confinado (Figuras 3.1 a 3.4) com as dos hidrogel sem MBBA (Figura 3.5), pode-se observar que amostras que possuem o cristal líquido MBBA confinado na matriz polimérica apresentam birrefringência (anisotropia óptica). As texturas observadas nas amostras sem cristal líquido são típicas de sistemas isotrópicos, nos quais a

anisotropia óptica é nula. Dessa forma, pode-se atribuir a birrefringência apresentada nos sistemas compostos por hidrogéis contendo o MBBA exclusivamente à presença do cristal líquido. Verificou-se também que para todas as amostras a birrefringência torna-se estável 40 dias após a síntese da amostra.

3.2.2 - Refratometria

Por meio de medidas de índice de refração utilizando um refratômetro de ABBE, determinou-se o valor do índice de refração (n) para os hidrogéis com e sem MBBA, e também para o cristal líquido termotrópico MBBA puro. Assim, foi possível determinar a birrefringência efetiva (Δn) para os sistemas estudados. Para a determinação de Δn foram utilizados dois métodos distintos: o primeiro, correspondente à diferença entre os índices de refração do hidrogel com MBBA (n_{HLC}) e o hidrogel sem MBBA (n_H) que será denominado Δn_1 ($\Delta n_1 = n_H - n_{HLC}$), representados nas Figura 3.6 e 3.7; o segundo método, Figura 3.8, foi obtido pela diferença entre os índices de refração do cristal líquido (n_{LC}) e os índices de refração dos hidrogéis contendo MBBA (n_{HLC}), que será denominado de Δn_2 ($\Delta n_2 = n_{LC} - n_{HLC}$).

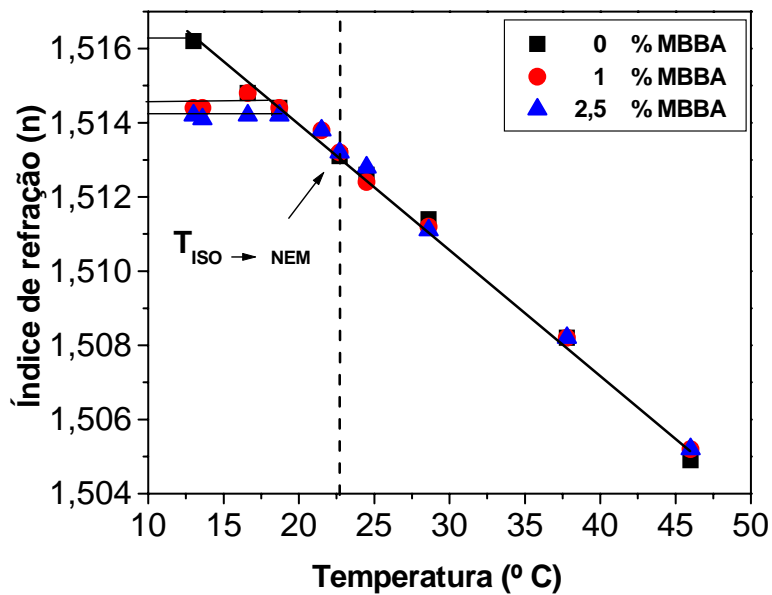


Figura 3.6: Dependência do índice de refração com a temperatura para o sistema (2-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.

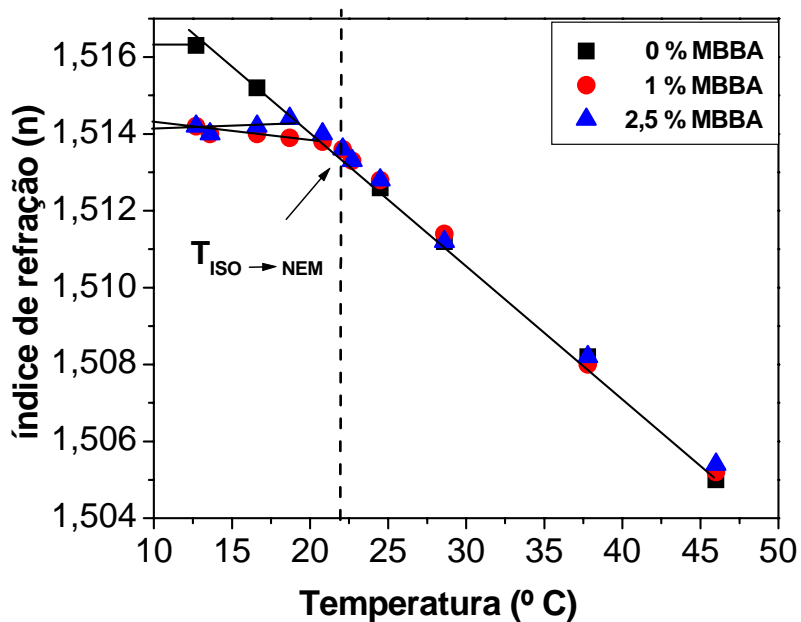


Figura 3.7: Dependência do índice de refração com a temperatura para o sistema (3,5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.

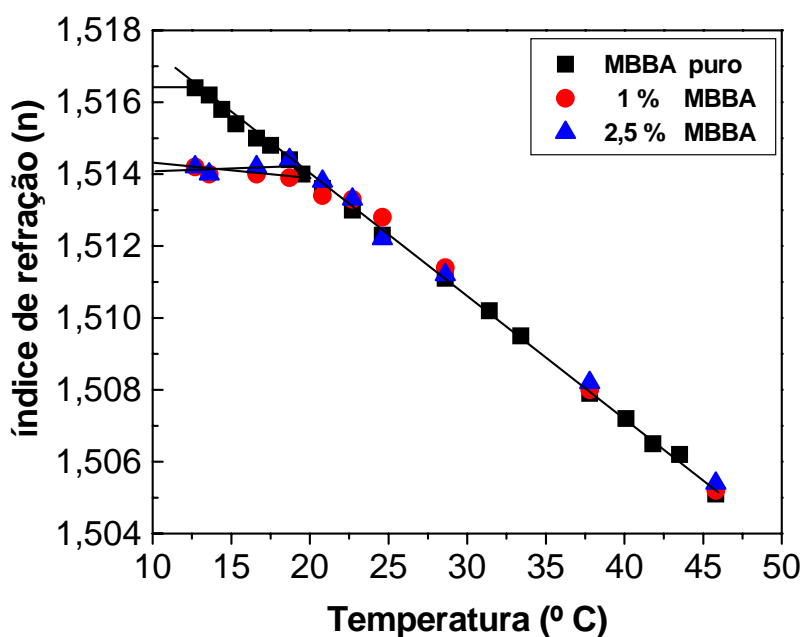


Figura 3.8: Dependência do índice de refração com a temperatura para MBBA puro e para o sistema (3,5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.

Para as amostras com concentração de 1,0 % de MBBA, os valores de Δn_1 (10^{-4}) foram 17,2, 18,2 e 17,8 e os valores de Δn_2 (10^{-4}) foram 18,3, 20,8 e 22,6, nas concentrações de 2,0, 3,5 e 5,0 mol L⁻¹ de AAm, respectivamente. Para os sistemas com 2,5 % de MBBA, os valores de Δn_1 (10^{-4}) foram 20,3, 22,1 e 25,9 e Δn_2 (10^{-4}) foram 22,3, 25,0 e 29,6, nas concentrações de AAm, já citadas acima.

Na Figura 3.9 é mostrada a dependência dos valores de Δn_1 e Δn_2 com a concentração de AAm no hidrogel.

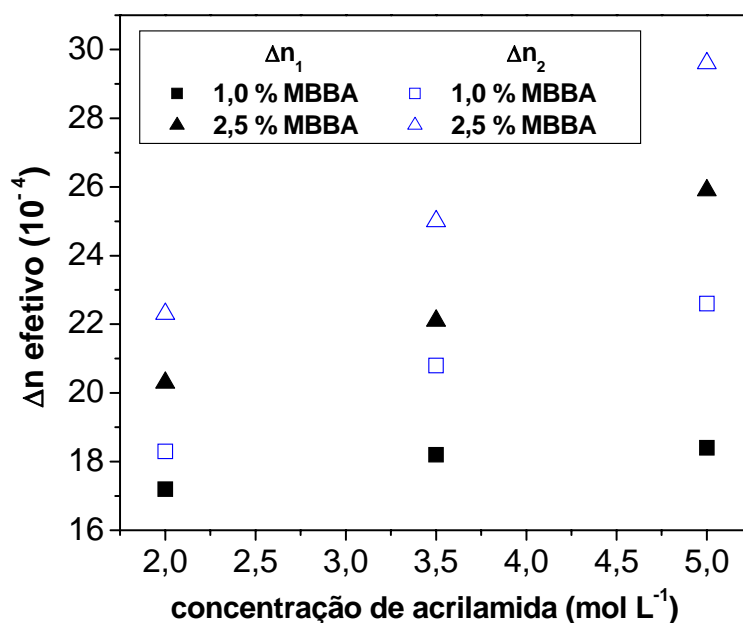


Figura 3.9: Dependência de Δn efetivo com a concentração de acrilamida para sistemas compostos de hidrogel +MBBA.

Observa-se que, em ambos os métodos, Δn aumenta com o aumento na concentração de AAm. Dessa forma, pode-se atribuir o incremento em Δn ao aumento da quantidade de polímero na amostra, visto que o aumento da concentração de acrilamida torna a matriz mais compacta, o que reduz a mobilidade do MBBA. O mesmo efeito é observado para Δn_2 , porém com maior intensidade quando comparado a Δn_1 . Observa-se ainda que em ambos os métodos (Δn_1 e Δn_2), os maiores valores de Δn efetivo são obtidos com 2,5 % de cristal líquido.

Pode-se observar através das Figuras 3.10 e 3.11, que os índices de refração dos hidrogéis sem MBBA confinado e o índice de refração do MBBA puro, decrescem linearmente com a temperatura.

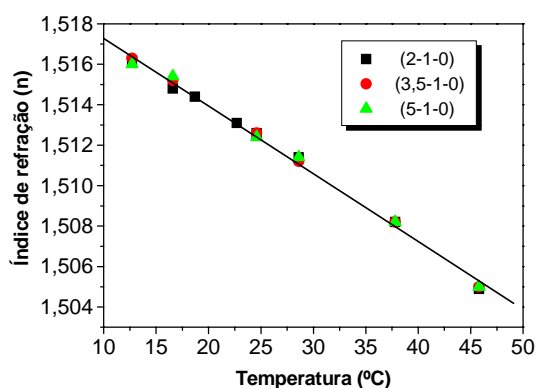


Figura 3.10: Dependência do índice de refração com a temperatura para hidrogéis sem MBBA.

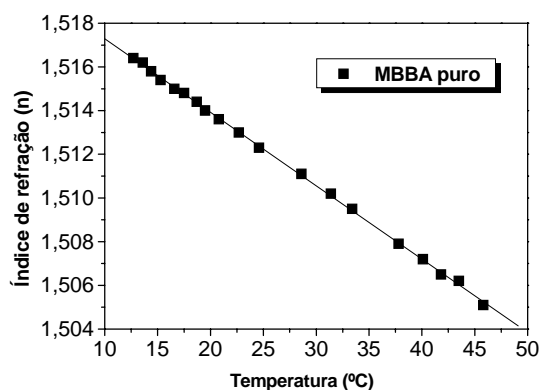


Figura 3.11: Dependência do índice de refração com a temperatura para MBBA.

Por outro lado, quando o cristal líquido encontra-se confinado na matriz polimérica, observam-se dois comportamentos distintos, veja Figuras 3.6 a 3.8. Entre as temperaturas de 12 °C e aproximadamente 20 °C, o índice de refração não varia com a temperatura. Acima de 20 °C, o índice de refração das amostras decresce linearmente com a temperatura. Essa mudança de comportamento em Δn , é relacionada com a transição de fase do cristal líquido termotrópico MBBA (cristalino \rightarrow nemático) que se situa em torno de 21,0 °C (Kelker e Hatz, 1980). Quando confinado, o cristal líquido termotrópico MBBA, apresenta, provavelmente, interações com a matriz de PAAm. Em temperaturas menores que 20 °C, o MBBA encontra-se na fase cristalina e, portanto, suas moléculas estão organizadas (baixa entropia). Se uma pequena quantidade de energia for fornecida ao sistema,

mantendo $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, provavelmente aumentará o grau de agitação molecular sem, no entanto, superar as forças de interação existentes no sistema PAAm-MBBA. Por outro lado, ao fornecer energia suficiente para que a temperatura do sistema se eleve acima de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, as interações PAAm-MBBA não mais seriam favorecidas e as propriedades ópticas do sistema hidrogel + cristal líquido, tal como índice de refração, tornam-se próximas das observadas nos componentes individuais.

Vale ressaltar que, em um meio isotrópico, a luz incidente em uma dada amostra propaga-se segundo uma onda esférica (**Wahlstrom, 1969**). Logo, o índice de refração apresentado pelo meio é invariante com a direção de polarização da luz incidente. Em um meio anisotrópico (ou birrefringente), a velocidade de propagação da luz é dependente da direção de polarização. Tais meios birrefringentes possuem dois índices de refração principais: ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) e a birrefringência apresentada pelo meio é definida como sendo a diferença entre esses dois índices, $\Delta n = n_e - n_o$.

Dessa forma, para determinar a birrefringência em cristais líquidos, é necessário que as moléculas do cristal líquido estejam orientadas. Isto é possível por exposição em campo magnético e/ou campo elétrico. Depois de serem orientadas, o meio em que as mesmas se encontram passa a apresentar uma única direção preferencial, ou seja, um único eixo óptico.

Em nosso trabalho, todas as amostras utilizadas nas medidas de refratometria não foram previamente orientadas. Por isso a birrefringência encontrada em nossos experimentos está sendo referida como sendo birrefringência efetiva.

Como relatado anteriormente, o índice de refração encontrado para o cristal líquido MBBA decresce linearmente com a temperatura (Figura 3.11). Por outro lado, se as moléculas de MBBA fossem orientadas por indução magnética (não espontânea), provavelmente a relação linear de tal Figura seria alterada. O comportamento de $\Delta n \times T$ para amostras orientadas tornaria mais nítida a transição de fase do MBBA. No entanto, foi possível observar a transição mesmo com amostras não previamente orientadas (Figuras 3.6 a 3.8). Assim, as moléculas de MBBA (na fase isotrópica) são orientadas espontaneamente dentro dos hidrogéis.

Dessa forma, para observar a transição de fase do cristal líquido MBBA (cristalino \rightarrow nemático) por meio de refratometria, não foi necessária a orientação das moléculas de MBBA por indução magnética, ou seja, nesses sistemas os hidrogéis de PAAm estão fazendo o papel do campo magnético.

Observou-se também que o índice de refração do MBBA dentro do hidrogel abaixo da temperatura de transição de fase isotrópica para fase nemática ($T_{ISO \rightarrow Nem}$) é menor que as espécies MBBA puro ou PAAm. Isto é um indicativo da diminuição na mobilidade do MBBA no interior do hidrogel devido as interações deste com a matriz de PAAm.

A fim de avaliar o comportamento do cristal líquido termotrópico MBBA confinado nos hidrogéis de PAAm, estudou-se a temperatura de transição de fase isotrópica para fase nemática, $T_{ISO \rightarrow Nem}$ em função da concentração de acrilamida, mostrado na Figura 3.12.

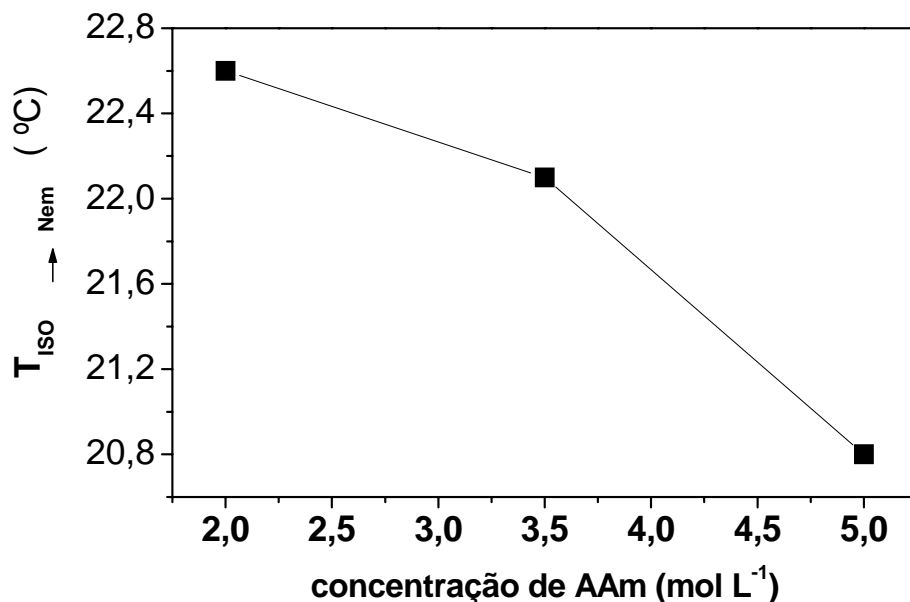


Figura 3.12: Comportamento de transição de fase isotrópica para fase nemática ($T_{ISO \rightarrow Nem}$) em função da concentração de acrilamida.

Pode-se perceber que a $T_{ISO \rightarrow Nem}$ diminui com o aumento da compactação da matriz polimérica, ou seja, aumento de AAm. Este comportamento em $T_{ISO \rightarrow Nem}$ está sendo relacionado com a perda de mobilidade do cristal líquido termotrópico MBBA confinado nos hidrogéis. Além disso, nos hidrogéis sintetizados a partir de soluções com 5,0 mol L⁻¹ de AAm, a $T_{ISO \rightarrow Nem}$ é praticamente igual a $T_{ISO \rightarrow Nem}$ do MBBA puro, cerca de 21,0 °C. Isto indica que nessas condições, o comportamento do MBBA confinado nos hidrogéis se assemelha ao comportamento do MBBA puro.

3.2.3 - Transmissão Óptica

Na Figura 3.13, são mostrados os espectros de transmissão óptica entre 400 a 900 nm obtidos para o sistema (A-1-1) na região do visível.

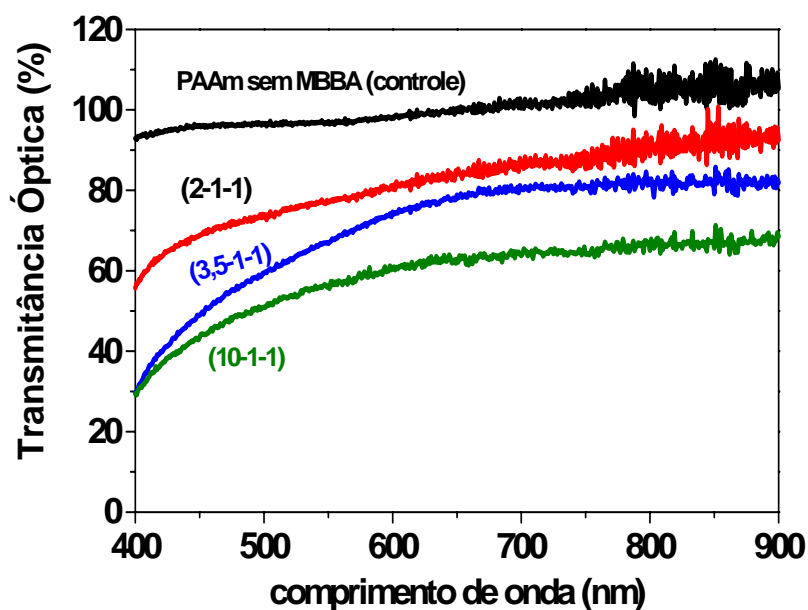


Figura 3.13: Dependência da transmissão óptica com o comprimento de onda para o sistema (A-1-1), onde A é a concentração de acrilamida. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Pode-se observar que para o hidrogel de PAAm sem MBBA a transmissão óptica praticamente não varia em toda região do visível. O valor da transmissão para esse sistema permanece em torno de 90 a 100 %, indicando que praticamente toda a luz é transmitida através da amostra, visto que hidrogéis são constituídos praticamente por água. Pode-se observar ainda que maiores valores de transmissão são encontrados para sistemas do tipo (2-1-1), onde a densidade de reticulação é baixa em relação aos demais hidrogéis. À medida que a matriz

polimérica vai tornando-se mais densa em material polimérico, pelo aumento da concentração de acrilamida nas soluções nas quais foram sintetizados os hidrogéis, ocorre uma diminuição considerável da transmitância óptica. Isto foi atribuído também à perda de mobilidade do cristal líquido na matriz polimérica.

Na Figura 3.14 são mostrados os espectros de transmitância óptica para sistema (A-1-2,5), na região do visível.

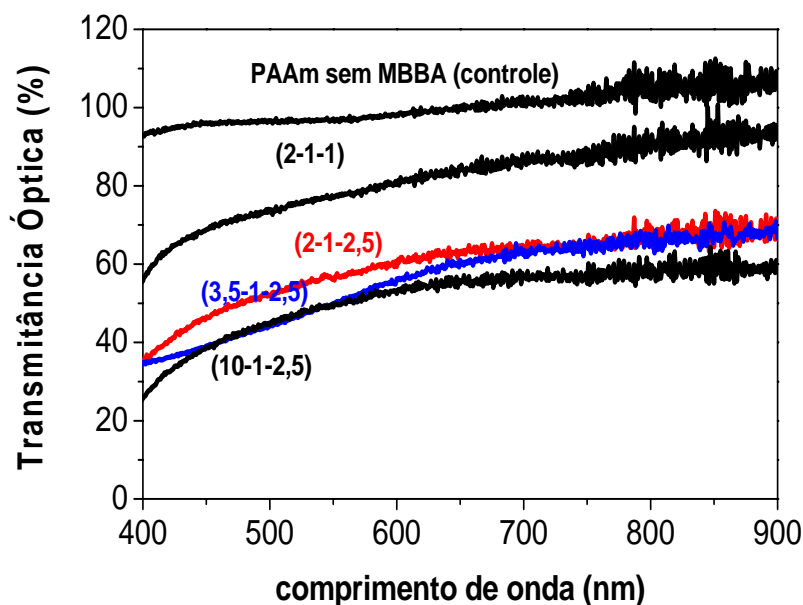


Figura 3.14: Dependência da transmitância óptica com o comprimento de onda para o sistema (A-1-2,5), onde A é a concentração de acrilamida. As medidas foram realizadas a 25 °C.

De acordo com a Figura 3.14, observa-se que os valores de transmitância obtidos para o sistema (2-1-X) decrescem quando o cristal líquido está confinado em maiores quantidades nos hidrogéis de poli(acrilamida). Isso se deve à absorção da luz pelo cristal líquido nos comprimentos de onda estudado.

Pode-se observar ainda um comportamento idêntico ao sistema (A-1-1), Figura 3.13. No entanto, para esse sistema, não é observada diminuição significativa na transmitância óptica com o aumento da concentração de acrilamida, ou seja, a transmitância do sistema (3,5-1-2,5) é praticamente igual à observada para o sistema (2-1-2,5). Dessa forma, quando o MBBA está presente na matriz polimérica em maiores concentrações (2,5 %), a maior densidade da matriz polimérica não causa decréscimo da transmitância óptica de tal sistema, ou seja, o fator preponderante na diminuição dessa propriedade nesse sistema é a presença do cristal líquido e não a concentração de acrilamida.

3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 3.15a são mostradas micrografias obtidas por MEV das superfícies do hidrogel de PAAm e nas Figuras 3.15b, c e d são mostradas micrografias em três diferentes magnificações da superfície de hidrogel de PAAm com MBBA confinado. Pode-se observar, por meio de micrografias obtidas por MEV, que a superfície do hidrogel de PAAm é extremamente porosa. Analisando a morfologia do hidrogel com MBBA confinado (Figura 3.15b), não se observa tal porosidade, o que indica que o MBBA contribui para o aumento da compactação da matriz em relação à matriz de PAAm. Em ampliações maiores (Figura 3.15c e d), pode-se observar que o aumento na compactação de tais hidrogéis deve-se à presença de estruturas bem organizadas, que se distribuem ao redor dos poros da membrana.

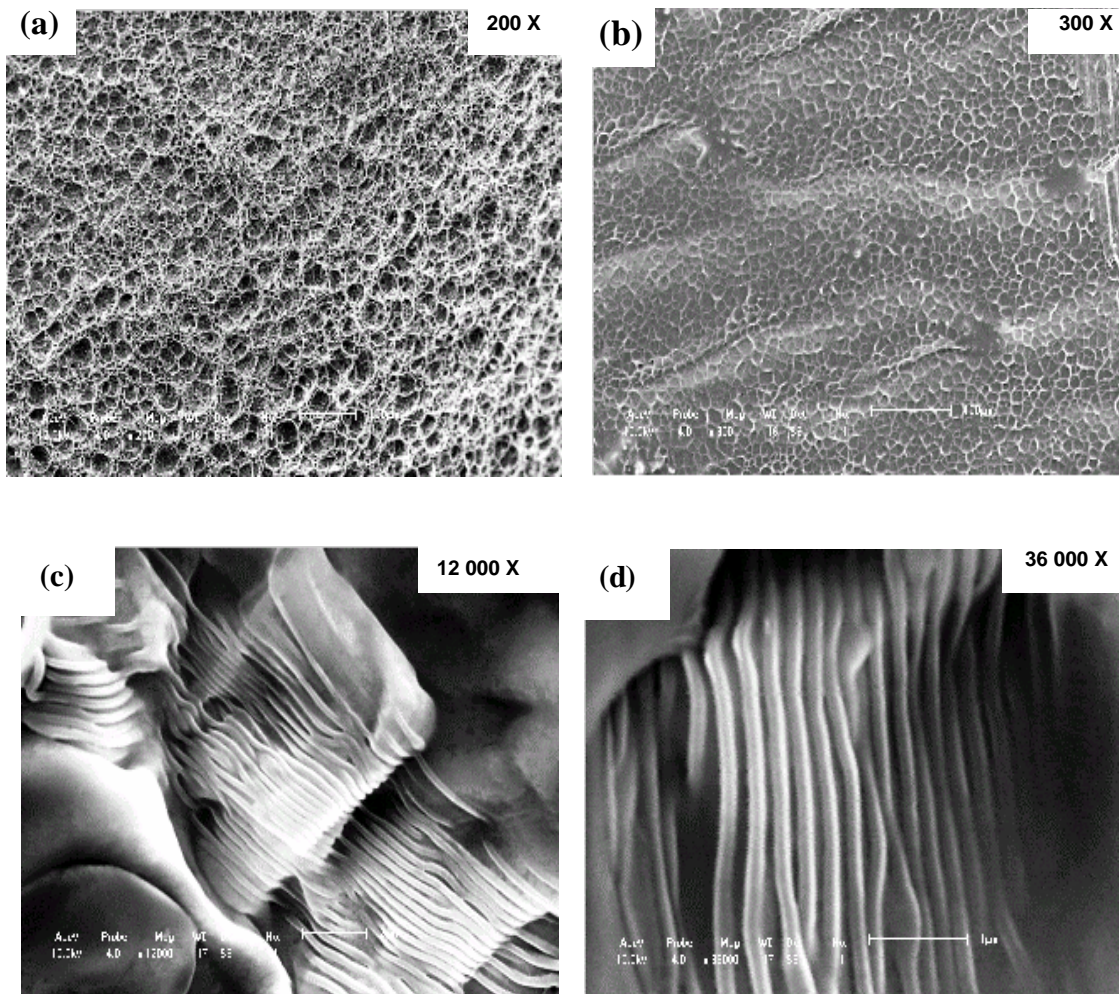


Figura 3.15: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis: (a) de PAAm; (b,c e d): de PAAm com MBBA confinado, liofilizados após intumescimento a 25,0 °C.

3.2.5 - Perda de Água

O aumento na compactação da matriz com o confinamento de MBBA foi ainda estudado através de medidas de perda de água dos hidrogéis intumescidos em equilíbrio. O conhecimento da quantidade de água liberada pelo hidrogel é um parâmetro importante na avaliação do potencial de liberação, bem como a capacidade de permeabilidade, devido à porosidade do mesmo.

Na Figura 3.16, são mostradas curvas de perda de água do hidrogel de PAAm (5-1-0) e de hidrogéis com 1,0 e 2,5 % de MBBA.

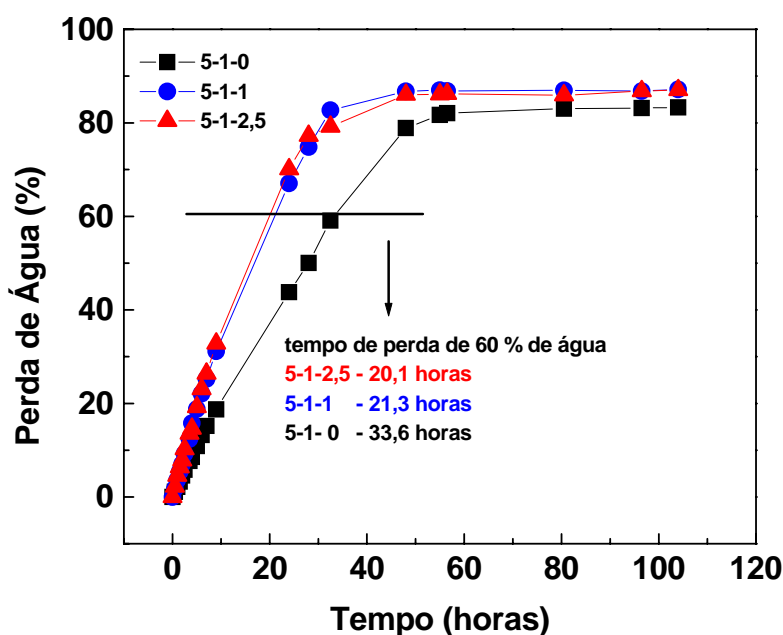


Figura 3.16: Curvas de perda de água em função do tempo para os hidrogéis do sistema (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Por meio da Figura 3.16 pode-se perceber que a perda de água nos hidrogéis com cristal líquido ocorre mais rapidamente que nos hidrogéis sem MBBA, ou seja, a presença de MBBA deixa a matriz mais hidrofóbica. Observando a curva obtida para o hidrogel 5-1-0 (curva em preto) verifica-se que o hidrogel perde 60 % de sua água em aproximadamente 34 horas. Para perder a mesma quantidade relativa de água, os hidrogéis com 1,0 e 2,5 % MBBA confinado, demoram aproximadamente 21 horas. Dessa forma, pode-se perceber que a

perda de água nas matrizes poliméricas é favorecida com a presença de MBBA, devido ao aumento da hidrofobicidade do sistema.

3.2.6 - Medidas de grau de intumescimento (Q)

Saber quanto o hidrogel intumescce é um parâmetro muito importante para várias aplicações dos hidrogéis. O grau de intumescimento pode ser alterado por alguns fatores como: densidade de reticulação, temperatura, mudança de pH, entre outros. Neste trabalho, os ensaios de Q foram realizados, em princípio, como intuito de avaliar a influência da temperatura e da variação de concentração de MBBA confinado nos valores de Q dos hidrogéis estudados.

A dependência do grau de intumescimento, Q, com a temperatura para os hidrogéis do sistema (5-1-X) está representada na Figura 3.17.

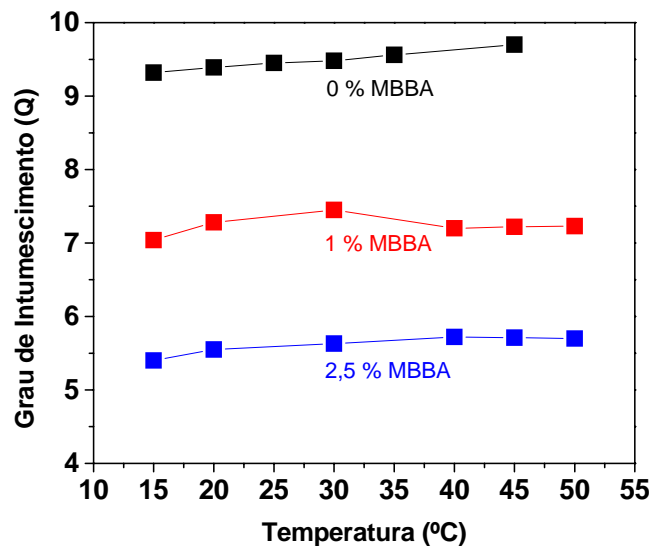


Figura 3.17: Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para hidrogéis do sistema (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.

Pode-se observar que os maiores valores de grau de intumescimento foram obtidos para hidrogéis de poliacrilamida sem MBBA confinado, em torno de 9,5. Para hidrogéis com 1,0 % de MBBA, o grau de intumescimento obtido permaneceu em torno de 7,0, ou seja, uma redução de aproximadamente 26 % em relação ao hidrogel (5-1-0). Hidrogéis do tipo (5-1-2,5), ou seja, com 2,5 % de MBBA confinado, apresentam valores de Q em torno de 5,5. Assim esses hidrogéis quando comparados aos hidrogéis constituídos somente por cadeias de poliacrilamida reticulados apresentam diminuição de aproximadamente 42 % no grau de intumescimento. Dessa forma, quanto maior for a concentração de MBBA na matriz polimérica menor será o valor de grau de intumescimento.

Na mesma Figura, observa-se ainda que os hidrogéis estudados apresentaram um pequeno incremento no grau de intumescimento com a temperatura. Isto foi atribuído a um aumento da afinidade da PAAm pela água.

3.2.7 - Massa Molar Média entre Retículos, M_c

Na Figura 3.18 está representada a dependência de M_c em função da temperatura para hidrogéis do sistema (5-1-X). Pode-se observar que os maiores valores de M_c são obtidos para hidrogéis sem MBBA confinado, ou seja, para hidrogéis de PAAm, cujos valores flutuam entre 2,6 e $3,2 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$. Estes valores de M_c estão de acordo com os valores obtidos de Q, ou seja, as redes destes hidrogéis são mais flexíveis, o que possibilita um maior acúmulo de solvente (água) em seu interior. Como discutido anteriormente, hidrogéis com MBBA confinado apresentam redes mais compactas quando comparados aos hidrogéis constituídos somente por cadeias de PAAm. Assim, esses hidrogéis

apresentam menores valores de M_c . Em adição, os menores valores de M_c foram obtidos para hidrogéis com 2,5 % de MBBA confinado.

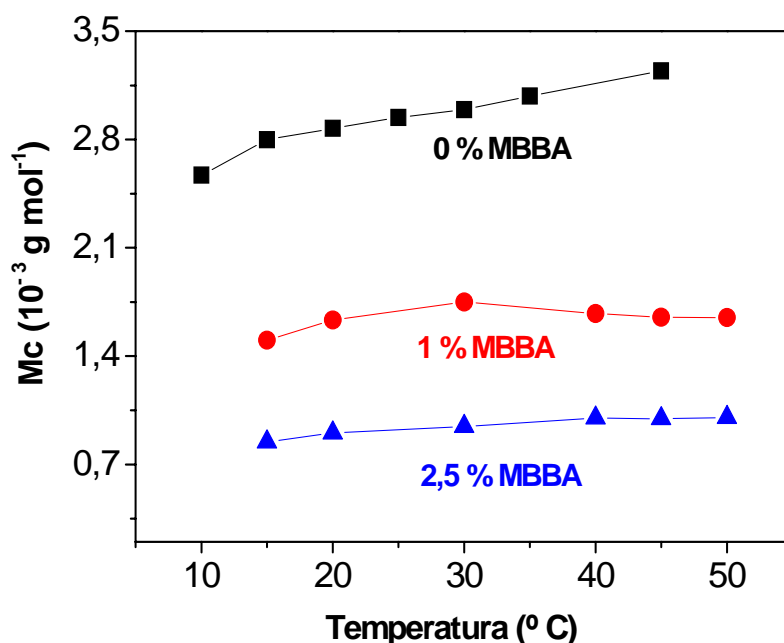


Figura 3.18: Dependência de M_c em função da temperatura para hidrogéis (5-1-X), onde X é a concentração de MBBA confinado.

3.3 – CONCLUSÕES

Os resultados de microscopia óptica e refratometria indicam que sistemas compostos de hidrogel de poliacrilamida e cristal líquido possuem uma dinâmica própria de ordenação. Por meio de MOLP, verificou-se que a birrefringência apresentada nos sistemas compostos por hidrogéis com cristal líquido confinado deve-se exclusivamente à presença deste na matriz polimérica.

Dados de refratometria indicam alteração no índice de refração efetivo (n) dos sistemas compostos por hidrogéis + MBBA, quando comparados com os

valores de n característicos dos sistemas individuais (MBBA puro ou hidrogéis de poli(acrilamida sem MBBA)). Pode-se observar ainda que a birrefringência efetiva do sistema composto de hidrogel e cristal líquido (Δn) é favorecida pelo aumento da concentração de acrilamida e cristal líquido na matriz polimérica.

Por meio de medidas de transmitância óptica dos sistemas hidrogéis + cristal líquido, pode-se observar que para o sistema (2-1-X), o aumento da concentração de MBBA na matriz polimérica causa diminuição nos valores de transmitância óptica. Para hidrogéis do tipo (A-1-1), um aumento na concentração de acrilamida (aumento na densidade de reticulação), causa diminuição na transmitância óptica, devido à perda de mobilidade do cristal líquido na matriz polimérica. A diminuição na transmitância óptica dos hidrogéis do sistema (A-1-2,5) não é mais observada quando a concentração de acrilamida é aumentada. Dessa forma, conclui-se que o fator preponderante na diminuição de transmitância óptica para o sistema (A-1-2,5) é a presença do cristal líquido e não a concentração de acrilamida.

Micrografias, obtidas por MEV, mostraram que hidrogéis com cristal líquido MBBA confinado apresentam estruturas bem organizadas, distribuídas ao redor dos poros da matriz polimérica, e essas estruturas contribuem para a compactação do hidrogel. Tal compactação foi confirmada através de medidas de perda de água em função do tempo e medidas de grau de intumescimento dos hidrogéis. Observou-se que a perda de água é favorecida pela presença de cristal líquido termotrópico MBBA nos hidrogéis; assim como a diminuição no grau de intumescimento com o aumento da concentração de MBBA nos hidrogéis. Dessa

forma, conclui-se que a presença de MBBA nos hidrogéis deixa a matriz mais hidrofóbica.

O confinamento do MBBA nos hidrogéis de PAAm mostrou alguns aspectos negativos, dos quais podem-se destacar o aumento da perda de água e a redução da transmitância óptica dos hidrogéis (~ 40 %). No entanto, aspectos positivos podem ser citados: o confinamento de MBBA torna o hidrogel de PAAm birrefringente, o que viabiliza os hidrogéis para serem aplicados como dispositivos ópticos.

CAPÍTULO IV - SISTEMA B: HIDROGÉIS DE PAA_m COM CRISTAL LÍQUIDO LIOTRÓPICO CONFINADO.

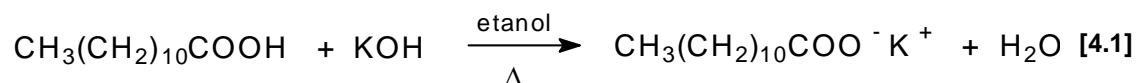
4.1 – OBJETIVOS

- Preparar amostras de hidrogéis contendo cristal líquido liotrópico e caracterizar suas propriedades ópticas, morfológicas e hidrofílicas, buscando hidrogéis birrefringentes para aplicação como dispositivos ópticos.

4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 – Caracterização do Laurato de Potássio (LP)

O surfactante dodecanoato de potássio, também conhecido como laurato de potássio, foi obtido através da reação de neutralização do ácido láurico, descrita na equação (4.1):



Na Figura 4.1a é mostrado o espectro de RMN de ¹H do ácido láurico e na Figura 4.1b é mostrado o espectro de RMN de ¹H para o laurato de potássio (LP). Para obtenção dos espectros, as soluções de ácido láurico e LP foram preparadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃) e D₂O, respectivamente.

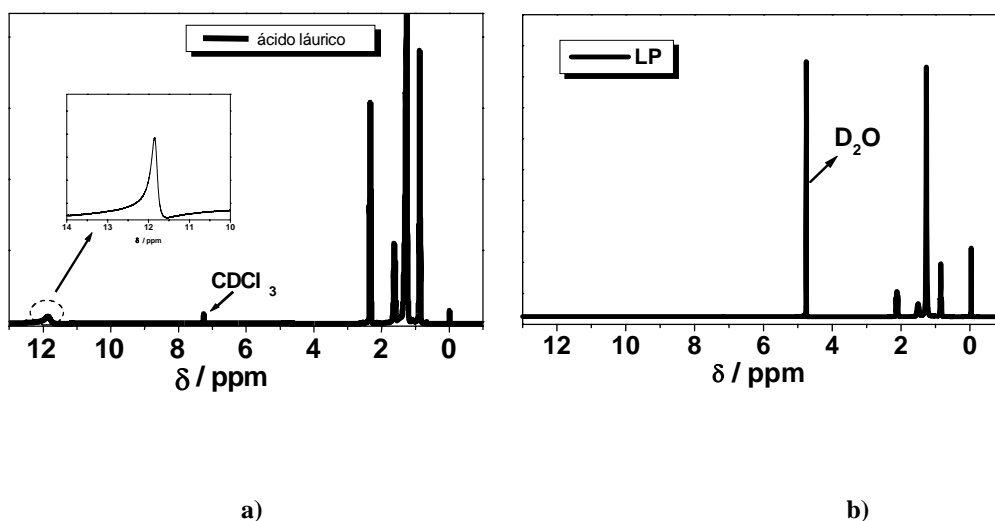


Figura 4.1: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H : a) ácido láurico e b) laurato de potássio (LP).

Pode-se observar na Figura 4.1a um sinal em aproximadamente 12,0 ppm referente ao próton da carboxila pertencente ao ácido láurico. Como visto, após a reação de neutralização com KOH, obtém-se o produto de interesse, LP. Após o término da reação, o produto é formado por substituição do próton da carboxila por uma molécula de potássio, que pode ser visto pelo desaparecimento da banda em aproximadamente 12,0 ppm no espectro 4.1b.

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 4.2a são mostradas micrografias obtidas por MEV das superfícies do hidrogel de poliácridamida (2-1-0) e nas Figuras 4.2b, c e d são mostradas a superfície do hidrogel de poliácridamida com CLL confinado (2-1-CLL), em três diferentes ampliações.

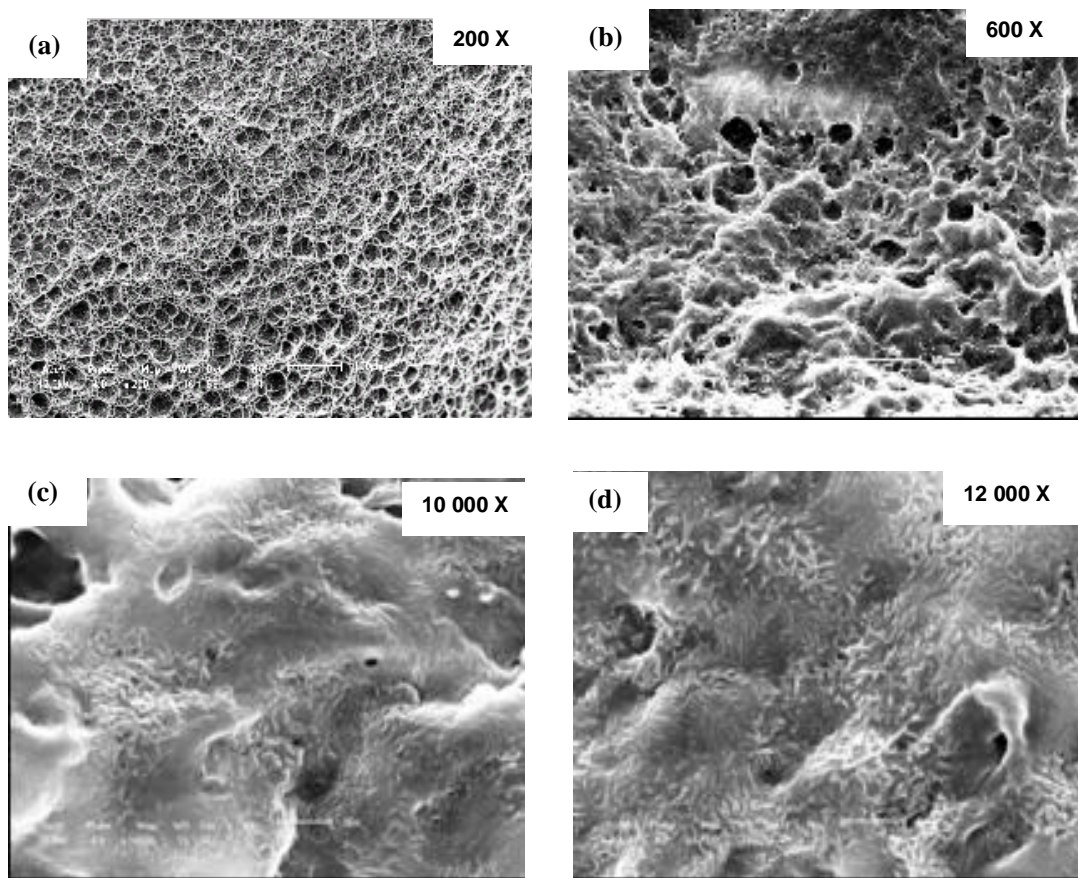


Figura 4.2: Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis: (a) de PAAm (2-1-0); (b,c,d) de PAAm com CLL confinado (2-1-CLL), liofilizados após intumescimento a 25,0 °C.

Nas micrografias da Figura 4.2 observa-se que hidrogel de PAAm possui superfície extremamente porosa. Pode-se observar também que hidrogéis com CLL confinado apresentam superfície bem mais rugosa quando comparado com a superfície dos hidrogéis de PAAm sem CLL. Essa rugosidade é atribuída à presença do cristal líquido liotrópico na matriz de PAAm. Em ampliações maiores (Figura 4.2c e d), as superfícies dos hidrogéis com CLL apresentam em todas

suas extensões cristais bem definidos que são provenientes do laurato de potássio (LP).

A presença desses cristais afeta, provavelmente, a hidrofiliabilidade do hidrogel, visto que cristais de laurato de potássio são materiais extremamente hidrofílicos.

Para investigar a mudança da hidrofiliabilidade dos hidrogéis com o confinamento da mistura ternária LP/DeOH/H₂O, foram realizadas medidas de grau de intumescimento e de perda de água em função do tempo.

4.2.3 - Medidas de grau de Intumescimento (Q)

Na Figura 4.3 são mostradas curvas de medidas de grau de intumescimento em função da temperatura para hidrogéis com e sem a presença de cristal líquido liotrópico. Foi possível observar um aumento na hidrofiliabilidade dos hidrogéis de PAAm com o confinamento do cristal líquido liotrópico. Assim, nas mesmas concentrações de AAm, hidrogéis com CLL são mais hidrofílicos que hidrogéis de PAAm. Pode-se observar também que hidrogéis com maior densidade de cadeias de acrilamida (5,0 mol L⁻¹) apresentaram menores valores de Q. Isso se deve ao fato que nessas condições os materiais são mais rígidos e conseqüentemente as cadeias poliméricas são menos flexíveis, acumulando um menor volume de água.

Hidrogéis de PAAm sem CLL sintetizados a partir de soluções com 2,0 mol L⁻¹ de AAm apresentam valores de Q em torno de 15. O grau de intumescimento para hidrogéis do tipo (3,5-1-0) situa-se em torno de 11,3-11,5; já

hidrogéis sintetizados a partir de soluções com maior concentração de acrilamida ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$) apresentam valores de Q em torno de 9,5.

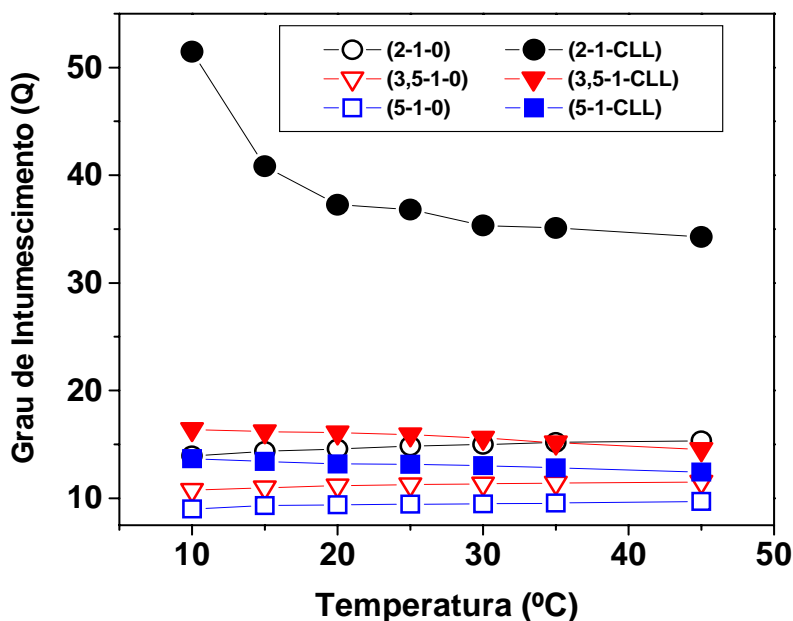


Figura 4.3: Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para os diferentes hidrogéis estudados.

Os três hidrogéis de PAAm sem CLL descritos na Figura 4.3 apresentaram pequeno incremento de Q com a temperatura, devido ao aumento da hidrofilicidade da rede de PAAm.

Nota-se também que a hidrofilicidade do sistema (2-1-CLL) diminuiu bruscamente com o aumento da temperatura. A $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, o grau de intumescimento (Q) é 51,5; a $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Q diminuiu para 34,3, redução de 33,4 %. Esse decréscimo em Q é mais pronunciado até temperaturas de aproximadamente $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura na qual estamos atribuindo a transição de fase $T_{\text{IRe} \rightarrow \text{Nem}}$ (ver refratometria).

Nos outros hidrogéis contendo CLL, a diminuição de Q em função da temperatura é menos pronunciada devido a maior compactação das redes poliméricas. Por exemplo, nos hidrogéis (3,5-1-CLL), Q reduz de 16,4 (a 10 °C) para 14,5 (a 45 °C), decréscimo de aproximadamente 16 %. Para hidrogéis (5-1-CLL), a redução de Q é em torno de 9,5 %, 13,7 à 10 °C e 12,4 à 45 °C.

Dessa forma, a variação de Q em função da temperatura decresce com a quantidade de AAm no hidrogel; isto é forte indicativo de que o aumento na compactação das redes poliméricas afeta diretamente na organização das espécies ali confinadas.

4.2.4 – Perda de Água

Na Figura 4.4 é mostrada a curva de perda de água em função do tempo para os hidrogéis sintetizados a partir de soluções com $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de AAm com e sem a presença de cristal líquido liotrópico. Pode-se observar na Figura 4.4 que a perda de água de hidrogéis de PAAm sem CLL (curva vermelha) é mais rápida que de hidrogéis com CLL confinado (curva preta). Observa-se que o hidrogel de PAAm sem CLL libera em torno de 60 % de seu teor de água em aproximadamente 25 horas. Quando possui CLL confinado, o hidrogel libera 60 % de sua água em cerca de 50 horas.

A perda de toda a água do hidrogel (2-1-CLL) ocorre em aproximadamente 100 horas. Dessa forma, pode-se afirmar que a perda de água desse hidrogel é cerca de duas vezes mais lenta que o hidrogel (2-1-0).

Assim, a presença de CLL no interior dos hidrogéis de PAAm aumenta a hidrofiliicidade da matriz, ou seja, a interação matriz-água é maior em hidrogéis com cristal líquido liotrópico confinado.

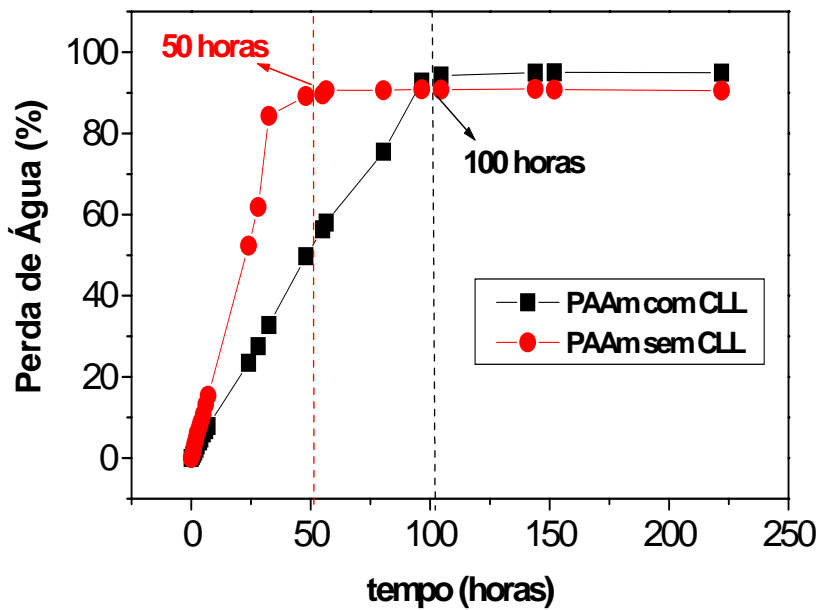


Figura 4.4: Dependência da perda de água com o tempo para hidrogéis (2-1-0) e (2-1-CLL). As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

4.2.5 – Refratometria

Determinou-se o valor do índice de refração (n) para os hidrogéis com (n_{HLC}) e sem CLL (n_H), e também para CLL puro (n_{LC}). A birrefringência efetiva (Δn) dos sistemas estudados foi análoga à apresentada para os sistemas compostos por hidrogéis de PAAm e MBBA.

A dependência do índice de refração com a temperatura para o hidrogel (5-1-CLL) está representada na Figura 4.5. Na mesma figura é apresentada também a dependência de n com a temperatura para o hidrogel (5-1-0).

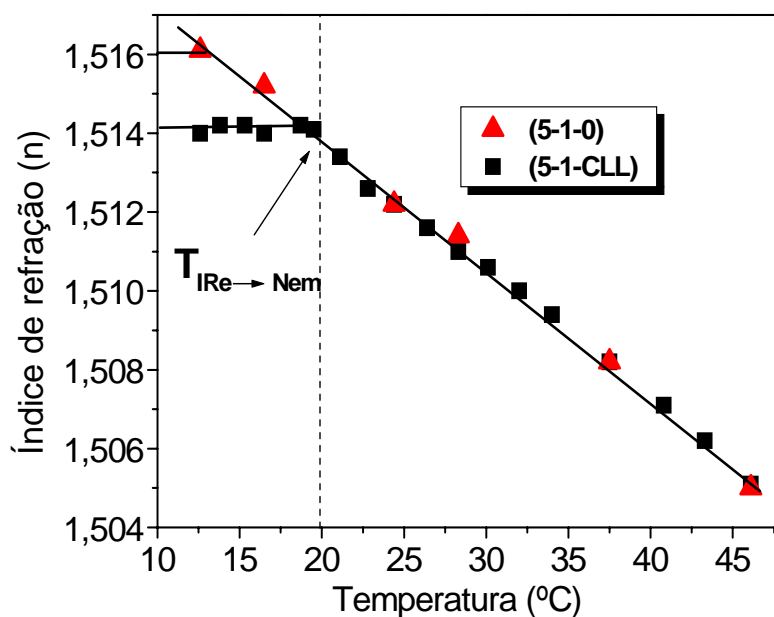


Figura 4.5: Dependência do índice de refração com a temperatura para hidrogéis (5-1-0) e (5-1-CLL).

A partir de figuras análogas à Figura 4.5 foi possível calcular os valores de Δn_1 ($\times 10^4$) para os hidrogéis estudados, cujos valores são 29,4; 23,2 e 19,4 e os valores de Δn_2 ($\times 10^4$) foram 30,2; 24,0 e 22,7, nas concentrações de 2,0; 3,5 e 5,0 mol L⁻¹ em AAm, respectivamente.

Na Figura 4.6 é mostrada a dependência dos valores de Δn_1 e Δn_2 com a concentração do monômero AAm no hidrogel.

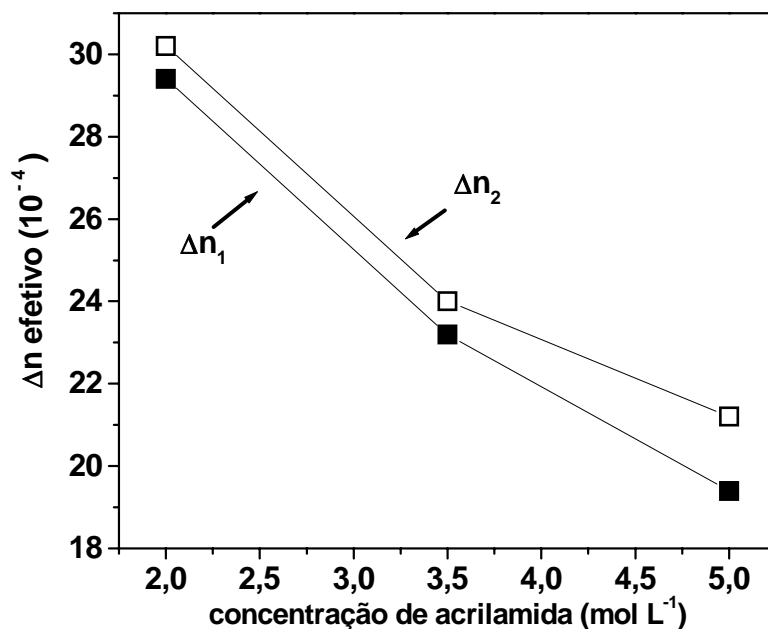


Figura 4.6: Dependência de Δn efetivo com a concentração de acrilamida para sistemas compostos de hidrogel + CLL.

Observa-se que, em ambos os métodos, Δn diminui com o aumento na concentração de AAm. Esse comportamento de Δn é antagônico ao observado para os hidrogéis de PAAm com cristal líquido termotrópico MBBA, onde Δn aumenta com a concentração de AAm no hidrogel (ver Figura 3.9).

A diminuição em Δn foi atribuída à diferença de densidade de reticulação dos hidrogéis. Por exemplo, o hidrogel fotopolimerizado a partir de soluções de 2,0 mol L⁻¹ de AAm, conseqüentemente com menor densidade de reticulação quando comparado com os demais hidrogéis estudados, apresenta os maiores valores de Δn_1 e Δn_2 . Por outro lado, hidrogéis sintetizados a partir de soluções

com $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de AAm apresentam os menores valores de Δn_1 e Δn_2 . Isto pode ser explicado pelo fato que hidrogéis com menor densidade de reticulação possuem redes poliméricas mais flexíveis, o que possibilita a formação de estruturas micelares (provenientes de mesofases cristalinas) maiores e mais organizadas. Por outro lado, as redes poliméricas de PAAm do hidrogel (5-1-CLL) são menos flexíveis, o que dificulta tal organização micelar, ocasionando valores menores de Δn .

Pode-se observar por meio da Figuras 4.7, que o índice de refração das espécies (5-1-0) e CLL (LP/DeOH/H₂O) são muito próximos e decrescem linearmente com a temperatura.

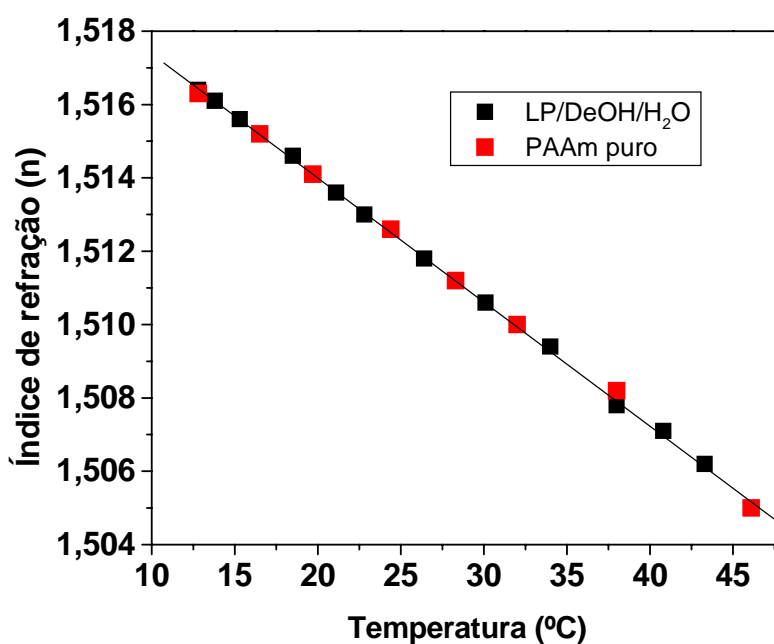


Figura 4.7: Dependência do índice de refração com a temperatura para o cristal líquido liotrópico puro (LP/DeOH/H₂O) e para hidrogel sem hidrogéis LP/DeOH/H₂O.

Da mesma forma que observado no sistema A (veja Figuras 3.10 e 3.11), são observados dois comportamentos distintos nas Figuras que representam a dependência do índice de refração com a temperatura para hidrogéis do sistema B. Essa mudança de comportamento em n está sendo relacionada à transição de fase do cristal líquido liotrópico ($T_{IRe \rightarrow Nem}$). Em temperaturas menores que 19 °C ou 20 °C, as estruturas micelares encontram-se na fase isotrópica reentrante (I_{Re}). Nessa fase, as espécies do CLL apresentam-se mais organizadas, portanto em um estado de baixa entropia.

Como relatado anteriormente, todas as amostras utilizadas em medidas de refratometria não foram previamente orientadas. No entanto, foi possível observar a transição de fase do cristal líquido CLL ($T_{IRe \rightarrow Nem}$) por meio de medidas de índice de refração (refratometria). Assim como para o sistema A, não houve a necessidade da orientação por indução magnética (campo magnético, campo elétrico) das moléculas de CLL. Dessa forma, nesses sistemas as micelas de CLL também são orientadas apenas pelo confinamento nos hidrogéis de PAAM; o que possivelmente disponibiliza a aplicação desses dispositivos como “displays” ópticos próximo da temperatura de transição ($T_{IRe \rightarrow Nem}$).

A diferença na compactação das redes poliméricas dos hidrogéis estudados afeta também a temperatura de transição da fase isotrópica reentrante para fase nemática ($T_{IRe \rightarrow Nem}$) dos CLL no interior do hidrogel, como mostrado na Figura 4.8.

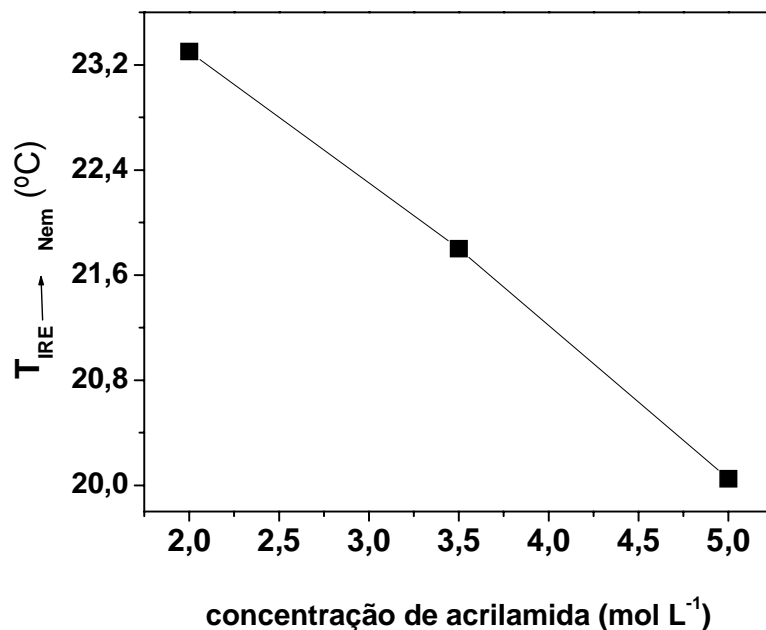


Figura 4.8: Comportamento de transição de fase isotrópica reentrante para fase nemática ($I_{Ree} \rightarrow N_{em}$) em função da concentração de acrilamida para hidrogéis (A-1-CLL), onde A é a concentração de AAm.

Pode-se perceber que hidrogéis com menor densidade de reticulação, sistemas (2-1-CLL), apresentam temperatura $T_{I_{Ree} \rightarrow N_{em}}$ em torno de 23,3 °C. Hidrogéis (3,5-1-CLL) apresentam $T_{I_{Ree} \rightarrow N_{em}}$ em torno de 21,8 °C. Por outro lado, sistemas com maior densidade de compactação (5-1-CLL) apresentam menores valores de $T_{I_{Ree} \rightarrow N_{em}}$, 20,1 °C.

A temperatura $T_{I_{Ree} \rightarrow N_{em}}$ encontrada nos hidrogéis decresce quase que linearmente com o aumento da concentração de AAm nas soluções que foram utilizadas para a síntese dos hidrogéis. Pode-se, por meio de concentração adequada de AAm obter hidrogéis com $T_{I_{Ree} \rightarrow N_{em}}$ com valor pré-determinado.

4.2.6 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

No Capítulo anterior, observou-se a evolução temporal da birrefringência de hidrogéis compostos por poliacrilamida e cristal líquido termotrópico MBBA. Verificou-se que a evolução temporal (birrefringência) tornava-se estável após 40 dias a síntese da amostra. Em adição, não foram observadas alterações significativas nas texturas com a mudança na densidade da matriz polimérica, ou seja, as texturas eram praticamente iguais nas diferentes concentração de AAm e/ou MBBA estudadas.

Neste Capítulo, foi estudada a birrefringência efetiva para sistemas formados por hidrogéis de PAAm e cristal líquido liotrópico (CLL) formado pelo sistema ternário LP/DeOH/H₂O.

Na Figura 4.9 são mostradas micrografias obtidas por MOLP de hidrogéis com CLL para diferentes concentrações de AAm. As texturas foram obtidas, com ângulo de polarização de 0° e 45°, com ampliação de 100 X.

0°

45°

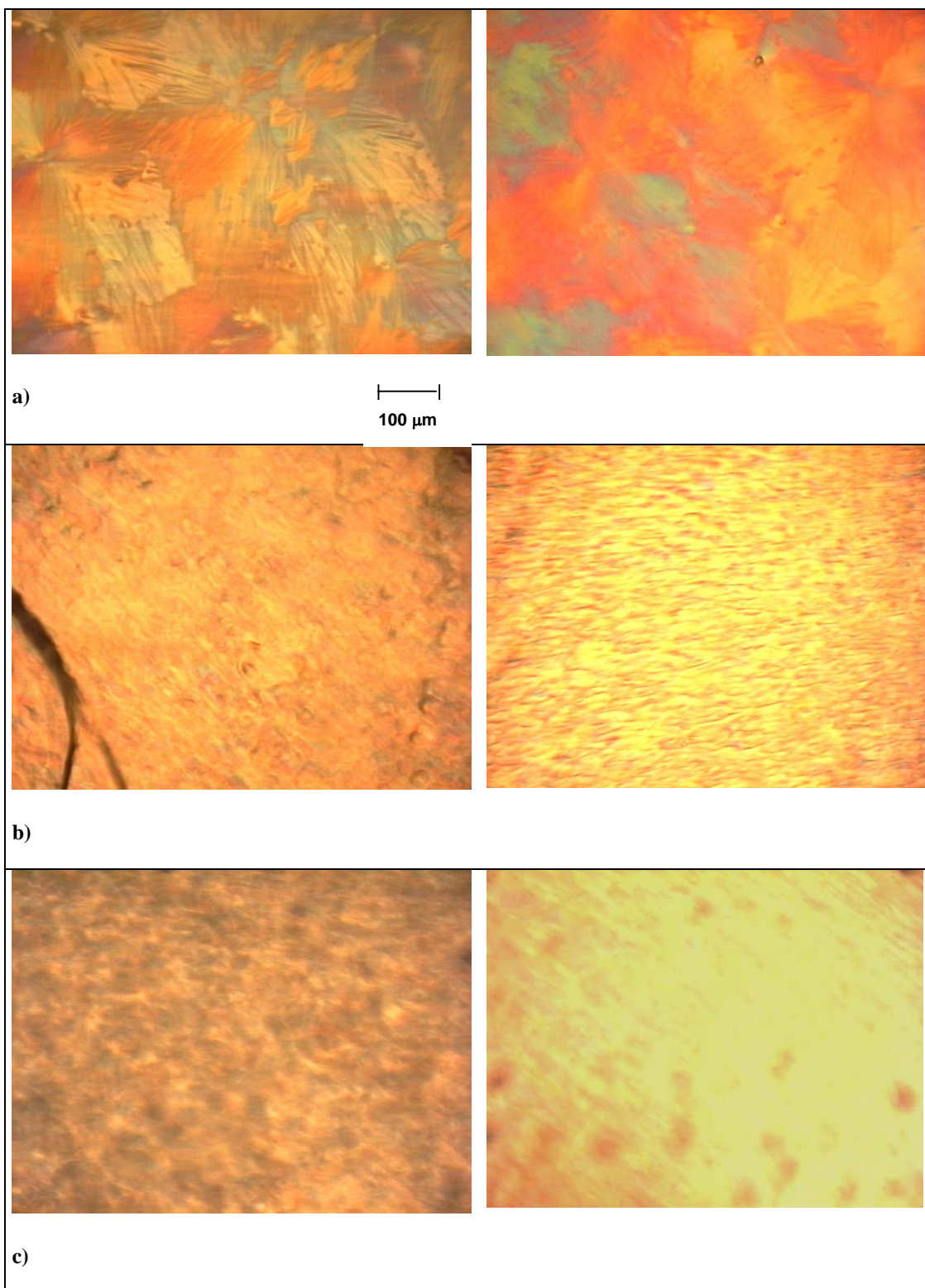


Figura 4.9: MOLP dos hidrogéis com CLL: a) 2-1-CLL; b) 3,5-1-CLL e c) 5-1-CLL. Todas as micrografias ópticas possuem ampliação de 100 X.

A textura obtida para hidrogéis sintetizados a partir de solução com $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de AAm (Figura 4.9a) é bem característica de sistemas nemáticos provenientes de cristais líquidos liotrópicos. As texturas observadas nos hidrogéis com $3,5$ e $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ em AAm, contendo CLL, não mais apresentam definição característica de domínios de fase nemática. Em adição, medidas de refratometria mostradas anteriormente revelaram que hidrogéis do tipo (2-1-CLL) apresentam altos valores de birrefringência efetiva (Δn), em torno de $30,0 \times 10^4$. Observou-se também que a birrefringência efetiva diminui com o acréscimo de acrilamida na solução de síntese dos hidrogéis.

Dessa forma, associando as texturas obtidas por MOLP com as medidas de refratometria, percebe-se que os hidrogéis que apresentam altos valores de Δn revelaram texturas mais bem definidas. Da mesma forma, sistemas com baixos valores de Δn , por exemplo, (5-1-CLL), apresentaram texturas menos definidas.

Para esses hidrogéis birrefringentes, ao contrário do sistema A, as texturas são fortemente dependentes da densidade de reticulação do hidrogel e são formadas logo após a síntese do hidrogel.

4.2.7 - Transmitância Óptica

Os hidrogéis de PAAm com CLL foram também caracterizadas utilizando medidas de transmitância óptica. Na Figura 4.10, são mostrados espectros de transmitância óptica entre 400 e 800 nm obtidos para hidrogéis sintetizados utilizando diferentes concentrações de AAm e contendo CLL.

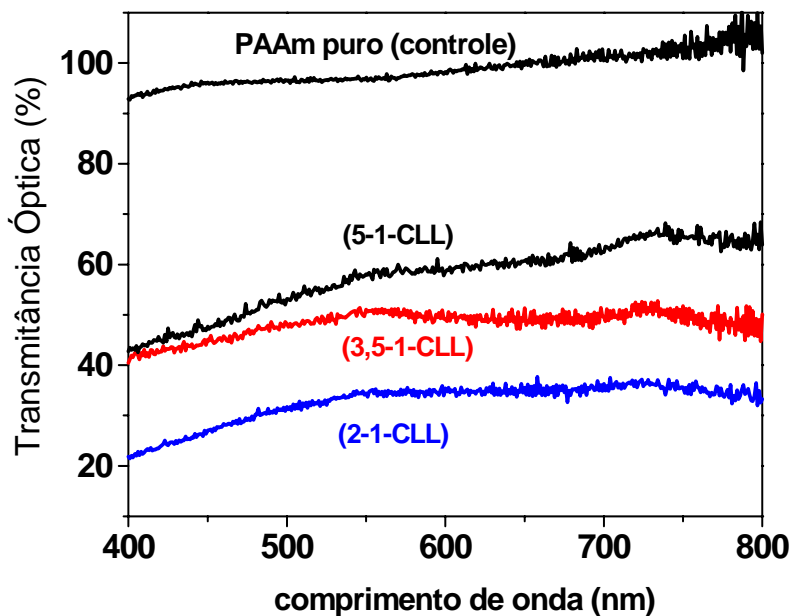


Figura 4.10: Dependência da transmitância óptica em função do comprimento de onda para o sistema (A-1-CLL). As medidas foram realizadas a 25 °C.

Pode-se observar que para o hidrogel de poliacrilamida sem CLL, a transmitância óptica praticamente não é alterada em toda região do visível. O valor da transmitância para esse sistema permanece em torno de 90 a 100 %, indicando que praticamente toda a luz é transmitida através da amostra, visto que hidrogéis são constituídos praticamente por água.

Para hidrogéis de PAAm com CLL confinado, os menores valores de transmitância (menor transparência) são encontrados para o hidrogel (2-1-CLL), onde a densidade de reticulação é pequena em relação aos demais hidrogéis. À medida que a matriz vai tornando-se mais densa em cadeias poliméricas, devido à maior concentração de acrilamida na síntese do hidrogel, observa-se um aumento

considerável nos valores de transmitância óptica (aumento da transparência). Como já discutido anteriormente, a organização das estruturas micelares no interior do hidrogel está relacionada com a densidade de reticulação. Assim, ambientes com menores valores de densidade de reticulação, possibilitam a formação de estruturas maiores e mais organizadas contribuindo para a diminuição nos valores de transmitância óptica dos materiais. Já sistemas com maior densidade de reticulação desviam menos luz, devido à formação de estruturas micelares menores e/ou menos organizadas.

4.3 - Conclusões

Foi possível obter hidrogéis birrefringentes a partir da polimerização/reticulação de acrilamida em solução contendo a mistura ternária LP/DeOH/H₂O.

Micrografias obtidas por MEV mostraram que hidrogéis com CLL confinado apresentam superfície bem mais rugosa quando comparadas com a superfície dos hidrogéis de PAAm sem CLL. Tal rugosidade foi atribuída à presença do cristal líquido liotrópico na matriz de PAAm. O confinamento de CLL em matriz de PAAm afeta diretamente a hidrofiliabilidade do hidrogel.

Por meio de medidas de grau de intumescimento (Q) observou-se que hidrogéis com CLL apresentam maiores valores de Q quando comparados aos hidrogéis de PAAm sem CLL confinado nas mesmas concentrações de AAm, ou seja, o confinamento de CLL torna os hidrogéis mais hidrofílicos.

Observou-se também que a perda de água de hidrogéis birrefringentes é cerca de duas vezes mais lenta que hidrogéis de PAAm sem CLL. Isso também

mostrou que as matrizes dos hidrogéis birrefringentes possuem maior interação com a água.

Os resultados de refratometria foram similares aos obtidos para os hidrogéis com cristal líquido termotrópico, exceto a dependência de Δn que diminui com a concentração de AAm.

A partir de MOLP observou-se que as texturas obtidas para hidrogéis birrefringentes são fortemente dependentes da densidade de reticulação do hidrogel. Hidrogéis com menor densidade de reticulação, principalmente o (2-1-CLL) apresentam texturas bem características de fase nemática liotrópica, enquanto que hidrogéis com alta densidade de reticulação, por exemplo, o hidrogel (5-1-CLL), não mais apresenta definição dos domínios característicos da fase nemática. Isto está relacionado com a birrefringência efetiva (Δn) dos hidrogéis, ou seja, hidrogéis com maiores valores de Δn apresentam texturas com domínios bem definidos.

Medidas de transmitância óptica mostraram que à medida que a matriz vai tornando-se mais densa em cadeias poliméricas, ocorre aumento considerável nos valores de transmitância óptica (aumento da transparência). Ou seja, ambientes com menores valores de densidade de reticulação, possibilitam a formação de estruturas maiores e mais organizadas contribuindo para a diminuição nos valores de transmitância óptica dos materiais.

Os hidrogéis formados por PAAm e cristal líquido liotrópico sintetizados neste trabalho podem também, potencialmente serem utilizados como dispositivos ópticos.

CAPÍTULO V - SISTEMA C: HIDROGÉIS DE PAAm COM PEDOT/PSS CONFINADO.

5.1 – OBJETIVOS

• Sintetizar hidrogéis de poliacrilamida (PAAm) com polímero condutor, variando a concentração de: AAm, agente reticulante (MBAAm) e PEDOT/PSS, buscando hidrogéis com propriedades condutoras para aplicação como capacitores.

• Caracterizar os hidrogéis por meio de propriedades:

i) ópticas, usando espectroscopia UV;

ii) morfológicas, usando MEV e AFM;

iii) mecânicas, efetuando testes de compressão;

iv) hidrofílicas, determinando grau de intumescimento e ângulo de contato;

v) elétricas, por medidas de condutância iônica.

• Analisar, a partir de planejamentos fatoriais, a influência das conc. de AAm, MBAAm e PEDOT/PSS nas propriedades dos hidrogéis.

• Relacionar as propriedades dos hidrogéis com suas estruturas.

5.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1- Cinética de Intumescimento

Na Figura 5.1 é apresentada a dependência do grau de intumescimento com o tempo a 25,0 °C, para os hidrogéis tipo semi-IPN de PAAm com PEDOT/PSS, (2-1-P). Observa-se que todos os hidrogéis (2-1-P) apresentaram o

mesmo perfil de intumescimento. Esses hidrogéis atingem o equilíbrio de intumescimento em aproximadamente 22 horas.

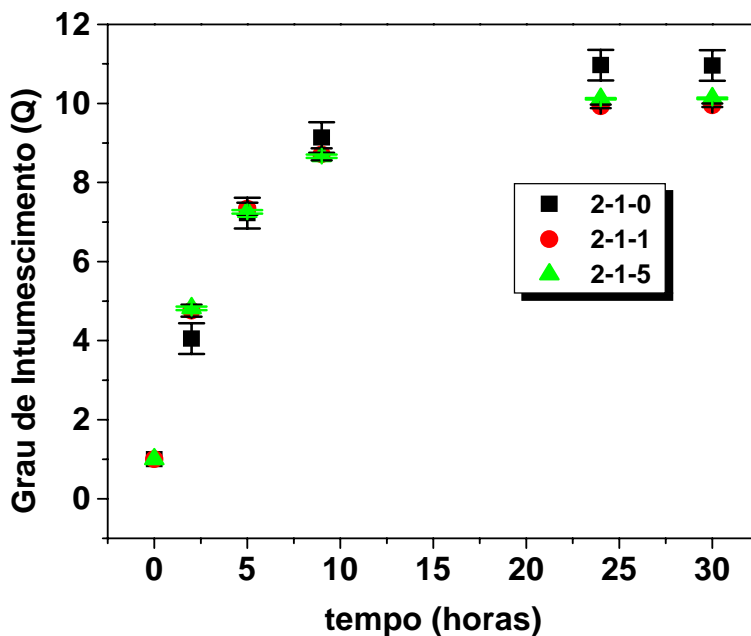


Figura 5.1: Cinética de intumescimento para hidrogéis (2-1-P), onde P é a concentração de PEDOT/PSS confinado. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

Para o sistema do tipo (2-2,5-P) observou-se comportamento análogo ao apresentado pelo sistema (2-1-P). No entanto, o sistema (2-2,5-P) atinge o equilíbrio no intumescimento em aproximadamente 15 horas. Ambos os sistemas, (5-1-P) e (5-2,5-P) apresentaram também o mesmo perfil e o grau de intumescimento atinge o equilíbrio em aproximadamente 10 horas. Devido a essa similaridade no grau de intumescimento desses hidrogéis, as curvas cinéticas não foram apresentadas para os demais sistemas.

Na Figura 5.2 são mostradas curvas de grau de intumescimento em função da concentração de PEDOT/PSS a 25,0 °C.

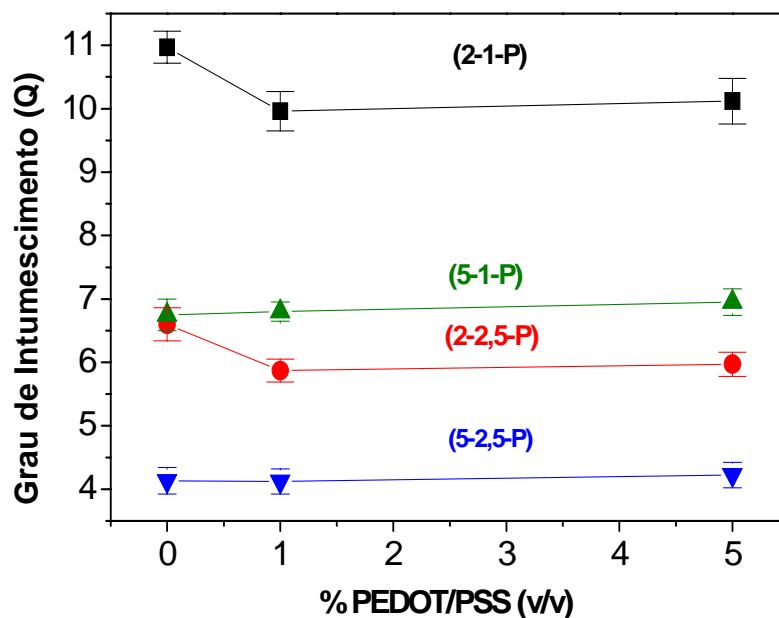


Figura 5.2: Dependência do grau de intumescimento em função da concentração de PEDOT/PSS nos hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Pode ser verificado que o hidrogel (2-1-0), constituído apenas de PAAm reticulado apresentou maiores valores de Q no equilíbrio, que situa-se em torno de 11. Os hidrogéis com PEDOT/PSS confinado (2-1-1) e (2-1-5), apresentaram menores valores de Q no equilíbrio, em torno de 10, o que representa redução de aproximadamente 9,1 %. A presença de PEDOT/PSS na matriz de PAAm diminuiu a hidrofiliabilidade do hidrogel, tornando menos favorável a interação hidrogel-água, refletindo em menor grau de intumescimento.

Pode ser verificado também que hidrogéis do sistema (2-2,5-P) apresentam menores valores de Q no equilíbrio quando comparados com os hidrogéis do sistema (2-1-P). Isto pode ser explicado pelo fato que hidrogéis tipo (2-2,5-P) possui maior grau de reticulação (cerca de 2,5 vezes), o que contribui para a diminuição da elasticidade da rede e, em consequência, dos espaços vazios que porventura poderiam ser ocupados pela água conduzindo à diminuição no valor de Q. Ainda, para esses hidrogéis também pode ser observada a diminuição de Q quando o PEDOT/PSS é confinado na matriz polimérica. O hidrogel (2-2,5-0) apresenta Q em equilíbrio em torno de 6,6. Já os hidrogéis com 1,0 e 5,0 % de PEDOT/PSS apresentam Q em equilíbrio em torno de 5,9, redução de 10,6 %.

Pode-se observar que os hidrogéis do sistema (5-1-P) apresentam menores valores de Q quando comparados aos respectivos hidrogéis do sistema (2-1-P). Isso pode ser atribuído ao fato que o sistema (5-1-P) apresenta maior densidade de cadeias poliméricas (PAAm), consequentemente maior compactação da matriz polimérica, o que contribui para a diminuição de Q.

Os hidrogéis (5-2,5-P) apresentaram os menores valores de Q para todos os sistemas estudados, devido ao fato que este sistema é o que apresenta os maiores graus de reticulação e, portanto, densidade de cadeias poliméricas.

Para os sistemas (5-1-P) e (5-2,5-P) a presença de PEDOT/PSS nos hidrogéis não contribui para a diminuição no grau de intumescimento. Nesses hidrogéis a densidade de reticulação é alta. Logo, as cadeias do polímero condutor não interferem no valor de Q.

Foi também analisada a dependência do grau de intumescimento em função da temperatura para diferentes hidrogéis estudados, representados na Figura 5.3.

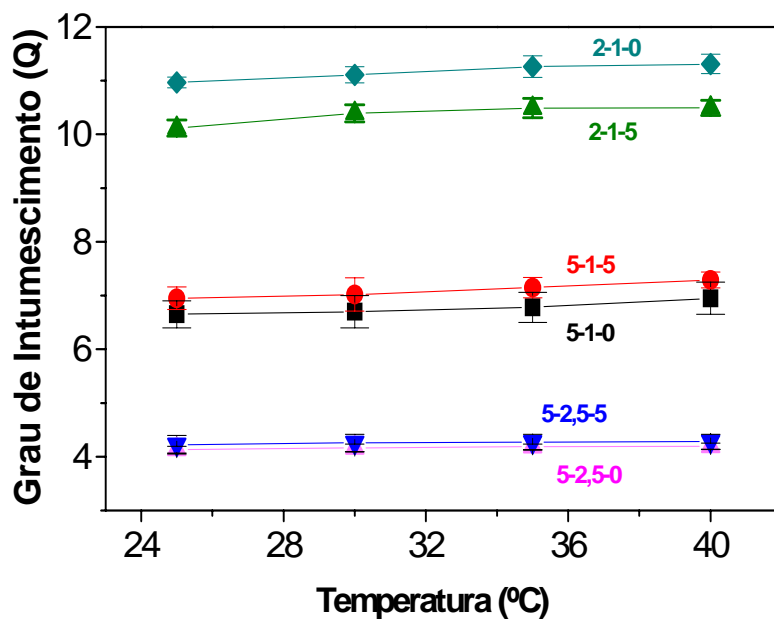


Figura 5.3: Dependência do grau de intumescimento com a temperatura para diferentes hidrogéis.

Pode-se verificar que todos os hidrogéis apresentam um pequeno incremento no grau de intumescimento com o aumento da temperatura. Isto pode ser atribuído ao aumento da afinidade das cadeias da PAAm pela água.

5.2.2 - Massa molar média entre os retículos, M_c

A dependência dos valores de M_c em função da quantidade de PEDOT/PSS nos hidrogéis está representada na Figura 5.4.

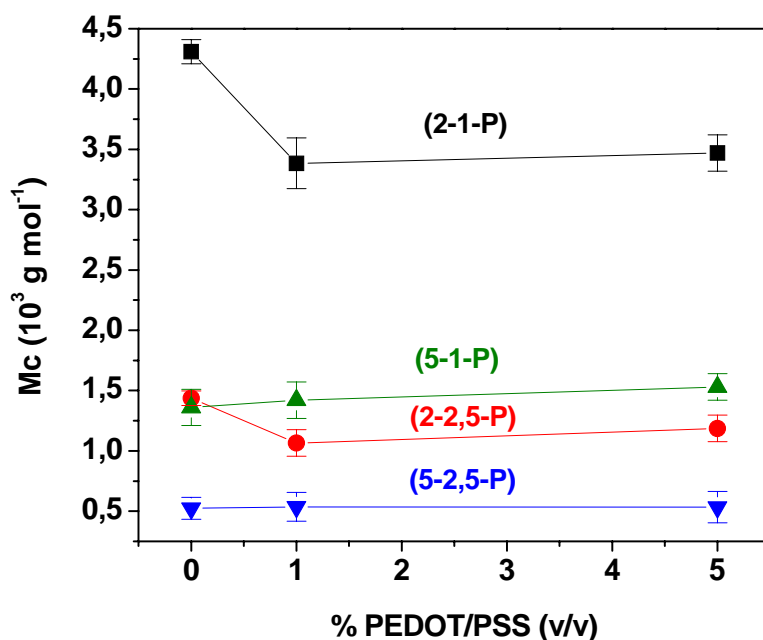


Figura 5.4: Dependência de M_c com a quantidade de PEDOT/PSS nos hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

Os maiores valores de M_c foram encontrados para o hidrogel (2-1-0). A presença de PEDOT/PSS no interior dos hidrogéis (2-1-P) e (2-2,5-P), conduz a redução nos valores de M_c devido ao entrelaçamento das cadeias de PAAm com as cadeias de PEDOT/PSS. Os valores obtidos de M_c estão de acordo com os valores obtidos para intumescimento, ou seja, quanto maior o grau de intumescimento, maior será o valor de M_c e conseqüentemente menor será a compactação das redes.

Para os hidrogéis semi-IPN (5-1-P) e (5-2,5-P) observa-se que os valores de M_c não apresentam variação significativa com o aumento da concentração de PEDOT/PSS. Isto se deve ao fato que tais hidrogéis são muito compactos,

dificultando a expansão e/ou contração dos retículos e conseqüentemente a alteração nos valores de M_c .

Nos hidrogéis estudados, os que apresentaram maiores valores de M_c foram do tipo (2-1-P), ou seja, de menor densidade de reticulação. Por outro lado, hidrogéis (5-2,5-P), apresentaram menores valores de M_c devido ao elevado grau de reticulação.

A diminuição nos valores de M_c devido à presença de PEDOT/PSS no interior dos hidrogéis, só é evidenciada em sistemas com densidade de reticulação não muito elevada, sistemas (2-1-P) e (2-2,5-P).

5.2.3 - Propriedades mecânicas

Na Figura 5.5 são apresentadas curvas de tensão-deformação obtidas para hidrogéis (2-1-0) e (2-1-5) intumescidos até equilíbrio, a 25,0 °C.

As curvas da Figura 5.5 são lineares, ou seja, nesses hidrogéis a deformação é reversível e o material é praticamente elástico, retornando completamente ao seu formato original, após a retirada da carga aplicada. Isto ocorre devido ao realinhamento das cadeias poliméricas.

Neste trabalho, a tensão máxima de compressão (σ_{max}) foi definida como sendo a força necessária para comprimir em 1 mm as membranas de hidrogéis. A dependência de σ_{max} com a concentração de polímero condutor nos diferentes hidrogéis estudados é mostrada na Figura 5.6.

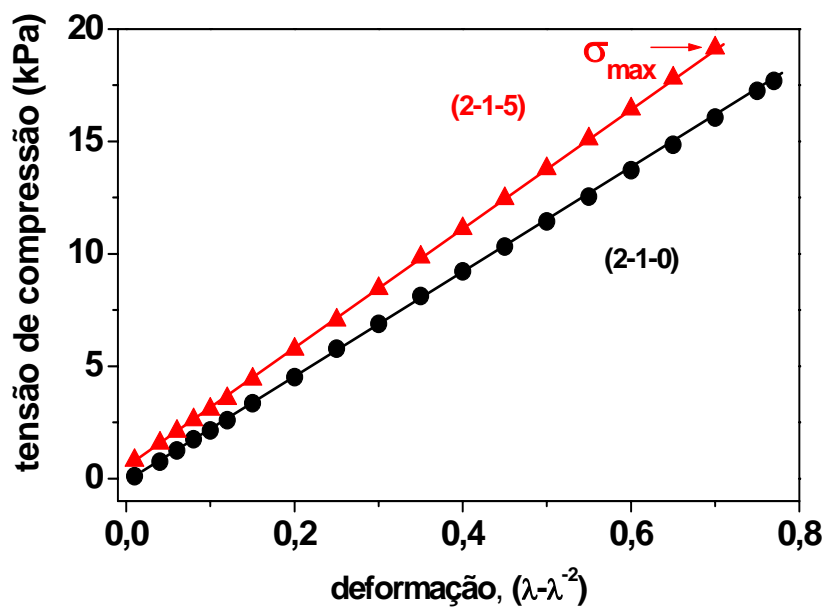


Figura 5.5: Dependência da tensão de compressão em função da deformação para hidrogéis (2-1-0) e (2-1-5). As medidas foram realizadas a 25 °C.

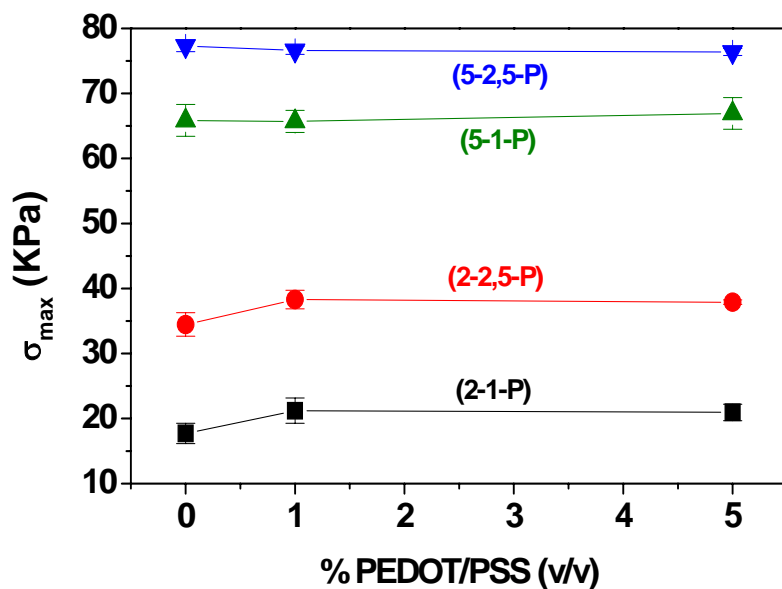


Figura 5.6: Dependência da tensão máxima de compressão em função da concentração de PEDOT/PSS para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

Pode-se observar para os sistemas (2-1-P) e (2-2,5-P) os hidrogéis sem PEDOT/PSS, portanto constituídos somente de PAAm reticulada, apresentaram menores valores de σ_{\max} . Como já foi mencionado anteriormente, o confinamento do PEDOT/PSS nos hidrogéis de PAAm, diminui a hidrofiliabilidade do sistema, deixando a matriz compacta, contribuindo assim para o aumento dos valores de σ_{\max} . Os hidrogéis (2-1-P) possuem a menor densidade de reticulação dentre os hidrogéis estudados, portanto são os hidrogéis com menores valores de σ_{\max} .

Para hidrogéis sintetizados a partir de solução com $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ de AAm, a dependência da tensão máxima de compressão com a concentração de PEDOT/PSS é praticamente constante a um valor constante de MBAAm. Ao contrário dos hidrogéis (2-1-P) e (2-2,5-P), nos hidrogéis (5-1-P) e (5-2,5-P) a presença de PEDOT/PSS não altera a compactação das redes de PAAm. Em adição, os hidrogéis (5-2,5-P) possuem maiores valores de σ_{\max} devido ao maior grau de reticulação dos hidrogéis estudados.

Além do grau de reticulação, a variação na densidade das cadeias polimérica pode provocar alterações nos valores de σ_{\max} . Quando se compara os hidrogéis (2-1-P) com os hidrogéis (5-1-P), pode-se perceber que os maiores valores de σ_{\max} são obtidos para os sistemas que apresentam maior densidade de cadeia de PAAm, hidrogéis (5-1-P).

Na Figura 5.7 é apresentada a dependência do módulo elasticidade (E) com a concentração de PEDOT/PSS para os diferentes hidrogéis estudados.

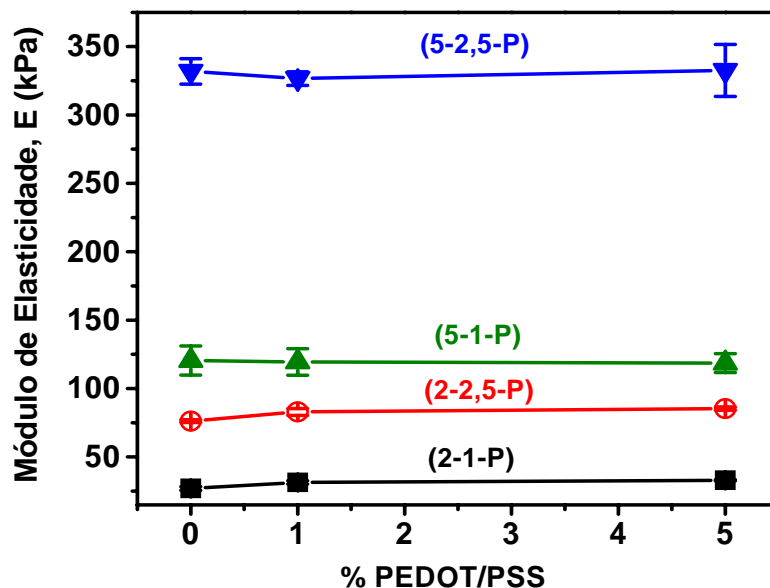


Figura 5.7: Dependência do módulo de elasticidade (E) com a concentração de PEDOT/PSS para os diferentes hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Assim como observado em medidas de tensão máxima de compressão para hidrogéis de PAAm, maiores concentrações de acrilamida e/ou agente reticulante, ocasionam aumento significativo nos valores de E . Por exemplo, o valor calculado de E para o hidrogel (2-1-0) é cerca de 27 kPa; já os valores de E para hidrogéis (2-2,5-0) e (5-1-0) foram 76 e 121 kPa, respectivamente. Agora, ao sintetizar hidrogéis com altas concentrações de AAm e MBAAm, por exemplo $5,0 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, o valor de E aumenta abruptamente, em torno de 332 kPa (aumento de mais de 12 vezes em relação ao valor de E obtido para o hidrogel (2-1-0)). Logo, o incremento de qualquer um dos fatores (AAm ou MBAAm), ou de ambos, torna os hidrogéis mais rígidos.

A presença de PEDOT/PSS confinado nos hidrogéis de PAAm provoca alterações somente nos hidrogéis sintetizados a partir de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de AAm. Para o hidrogel (2-1-P), os valores de E (kPa) obtidos foram: $17,7 \pm 1,55$; $21,20 \pm 0,67$ e $20,95 \pm 1,12$, para 0; 1,0 e 5,0 % de PEDOT/PSS, respectivamente.

Esse acréscimo ($\sim 20 \%$) nos valores de módulo de elasticidade dos hidrogéis condutores é explicado pela formação de entrelaçamentos (**Guilherme et al., 2004; Montembault et al., 2005**), ou seja, interações não covalentes formadas entre as cadeias do polímero condutor com as redes de cadeias de poliacrilamida.

Nos hidrogéis (2-2,5-P), o acréscimo de E ocasionado pelo confinamento do PEDOT/PSS, é em torno de 10 %. Observa-se redução em relação aos hidrogéis (2-1-P), ou seja, nesses hidrogéis com 2,5 % de MBAAm, a formação dos entrelaçamentos é dificultada pela maior rigidez do sistema (2-2,5-0).

Para hidrogéis mais rígidos, (5-1-P) e (5-2,5-P), a dependência de E com a concentração de PEDOT/PSS no interior dos hidrogéis é praticamente linear. Assim, em sistemas com alta densidade de reticulação, a compactação ocasionada pelos entrelaçamentos é minimizada.

A densidade aparente de reticulação (ν_e) foi calculada a partir da equação (2.7) e a dependência de ν_e com a concentração de PEDOT/PSS nos hidrogéis estudados é mostrada na Figura 5.8.

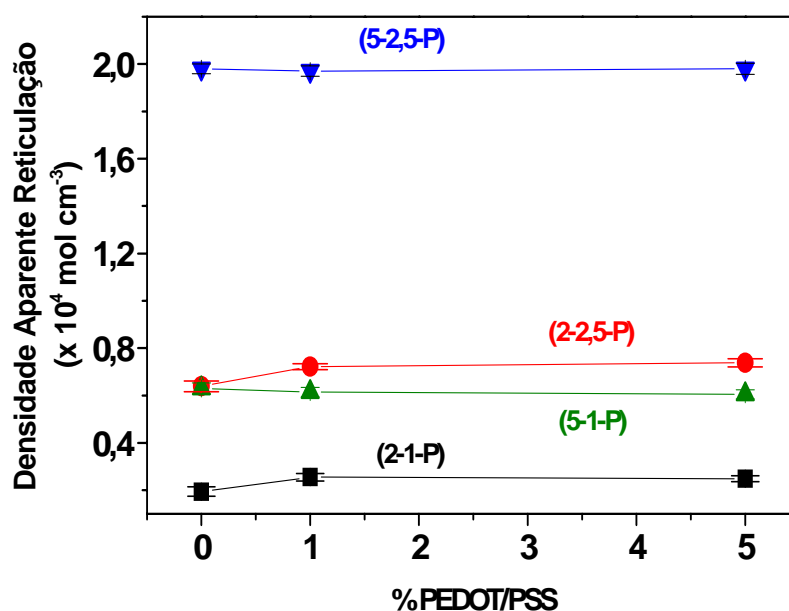


Figura 5.8: Densidade aparente de reticulação dos hidrogéis estudados em função da concentração de PEDOT/PSS. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Pode-se observar um comportamento idêntico aos gráficos obtidos de σ_{max} vs % PEDOT/PSS e E vs % PEDOT/PSS, Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. Observou-se que apenas hidrogéis sintetizados a partir de soluções com 2,0 mol L⁻¹ de AAm apresentam alterações significativas de ν_e com a concentração de PEDOT/PSS. Hidrogéis (2-1-1) e (2-1-5) apresentam aumento de 30 % nos valores de ν_e quando comparados aos hidrogéis (2-1-0). O aumento em ν_e nos hidrogéis condutores (2-2,5-P) é menos acentuado, em torno de 14 %.

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de propriedades mecânicas (σ_{max} , E e ν_e) para todos os hidrogéis estudados neste Capítulo. Todos os valores foram obtidos a 25,0 °C.

Tabela 5.1: Valores de propriedades mecânicas (σ_{max} , E e ν_e) dos hidrogéis estudados.

Hidrogel	σ_{max}(kPa)	E (kPa)	ν_e (mol . cm⁻³) x 10⁴
(2-1-0)	17,70 ± 1,55	27,02 ± 1,38	0,194 ± 0,020
(2-1-1)	21,20 ± 0,67	31,48 ± 1,27	0,255 ± 0,016
(2-1-5)	20,95 ± 1,12	33,03 ± 0,50	0,249 ± 0,012
(2-2,5-0)	34,46 ± 1,81	76,22 ± 1,00	0,639 ± 0,023
(2-2,5-1)	38,30 ± 0,82	82,99 ± 2,50	0,722 ± 0,012
(2-2,5-5)	37,90 ± 0,35	85,38 ± 1,30	0,738 ± 0,017
(5-1-0)	65,83 ± 2,45	120,50 ± 10,61	0,630 ± 0,023
(5-1-1)	65,69 ± 1,70	119,47 ± 9,67	0,614 ± 0,020
(5-1-5)	66,93 ± 2,43	118,63 ± 6,85	0,599 ± 0,019
(5-2,5-0)	77,30 ± 0,88	331,85 ± 9,31	1,98 ± 0,021
(5-2,5-1)	76,61 ± 0,59	326,60 ± 4,50	1,95 ± 0,022
(5-2,5-5)	76,37 ± 0,56	332,59 ± 19,0	1,98 ± 0,023

5.2.4 - Ângulo de Contato

A dependência do ângulo de contato com a concentração de PEDOT/PSS para vários hidrogéis está mostrada na Figura 5.9.

Para todos os sistemas estudados, observa-se que o ângulo de contato aumenta com o incremento da quantidade do polímero condutor PEDOT/PSS no interior dos hidrogéis. O aumento no ângulo de contato é devido à diminuição da hidrofiliabilidade na superfície do hidrogel causada pela presença do PEDOT/PSS. É conhecido que o PEDOT/PSS apresenta caráter menos hidrofílico que a poliacrilamida. Os maiores valores no ângulo de contato são observados para o hidrogel (2-1-P), pois este hidrogel possui menor densidade de reticulação, assim há menor número de cadeias de poliacrilamida reticuladas em uma mesma área

do hidrogel. Hidrogéis (2-1-0) apresentam ângulo de contato inicial de cerca de 32°. Já hidrogéis do tipo (5-1-0), o ângulo de contato diminui para perto de 22°.

Os valores de ângulo de contato dos hidrogéis (5-1-P) e (5-2,5-P) são praticamente iguais, ou seja, um aumento na quantidade de reticulante não provoca alterações significativas na hidrofiliicidade dos materiais. Isso se deve ao fato que nessas condições, as redes de tais hidrogéis estão compactadas.

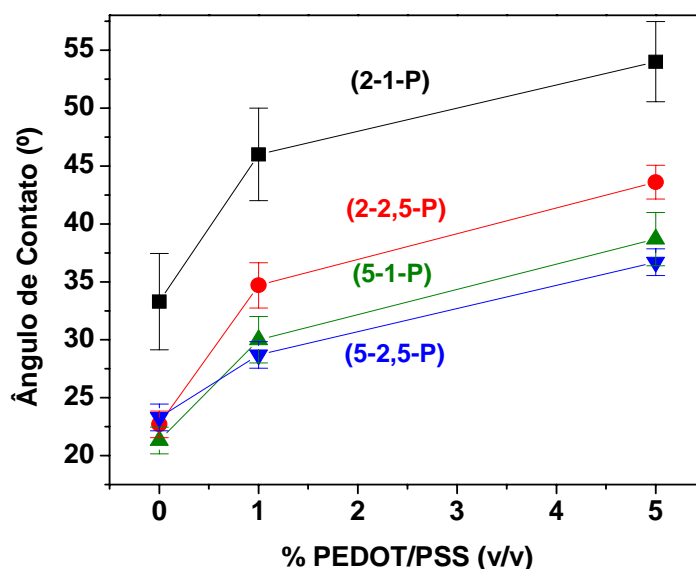


Figura 5.9: Dependência de ângulo de contato com a concentração de PEDOT/PSS para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25 °C.

5.2.5 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Figura 5.10 são ilustradas as imagens obtidas da superfície dos hidrogéis (2-1-P) através de Microscopia de Força Atômica. Para o hidrogel (2-1-0) a rugosidade média quadrática (RMQ) obtida foi de $29,12 \pm 11,93$ nm. Os

valores de RMQ para hidrogéis com PEDOT/PSS confinado foram de $62,33 \pm 9,29$ nm e $204,33 \pm 64,0$ nm, para 1,0 % e 5,0 %, respectivamente.

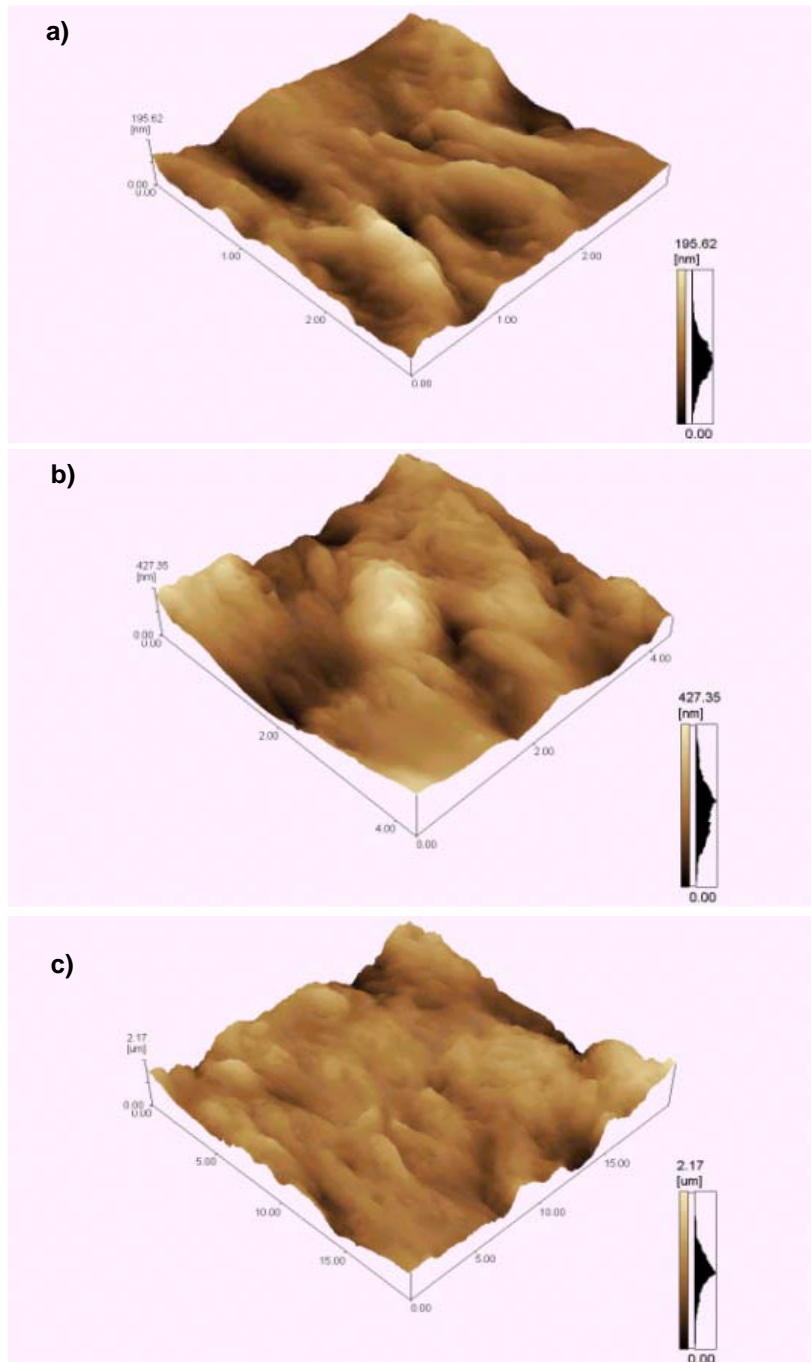


Figura 5.10: Imagens, obtidas por AFM, para superfícies de hidrogéis: (a) de PAAm (2-1-0); (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado, (2-1-1) e (c) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS confinado, (2-1-5).

Como esperado (Ghosh e Inganäs, 2001), a presença do polímero condutor PEDOT/PSS aumenta a rugosidade da superfície dos hidrogéis. Esse aumento de rugosidade é mais evidenciado nos hidrogéis com 5,0 % (v:v) de PEDOT/PSS.

Na Figura 5.11 são relacionados os valores de RMQ com os valores de ângulo de contato. Nota-se um incremento em ambas as propriedades com o aumento da quantidade de PEDOT/PSS. Isso é indicativo que cadeias do polímero condutor são expostas na superfície do hidrogel, fazendo com que ocorra aumento nos valores de tais propriedades. Pode ser inferido que a exposição de cadeias de PEDOT/PSS na superfície é mais acentuada nos hidrogéis sintetizados com 5,0 % de polímero condutor.

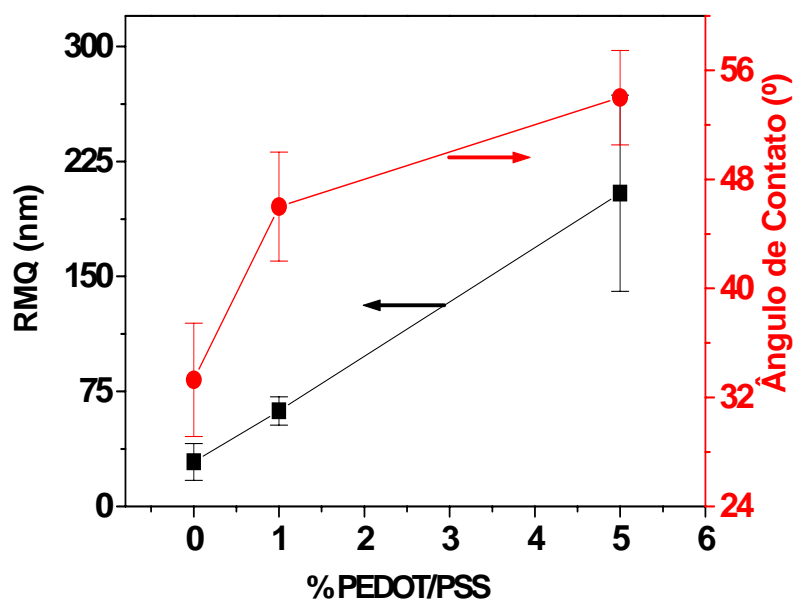


Figura 5.11: Relação ente RMQ e ângulo de contato com a concentração de PEDOT/PSS nos hidrogéis (2-1-P), onde P é a concentração de PEDOT/PSS confinado. As medidas foram realizadas a 25,0 °C.

5.2.6 - Condutância Iônica

É conhecido na literatura (Wieczoresk et al., 1995) que a mobilidade de espécies iônicas confinadas em hidrogéis é facilitada com o aumento da quantidade de água no interior destes. Assim, a mobilidade de uma dada espécie iônica será maior quanto maior for o grau de intumescimento e menor a densidade de reticulação do ambiente de confinamento. Dessa forma, a condutância iônica dos hidrogéis discutidos neste Capítulo será relacionada com outras propriedades, como grau de intumescimento (Q) e tensão máxima de compressão (σ_{\max}). A relação entre as propriedades Q e σ_{\max} é apresentada na Figura 5.12.

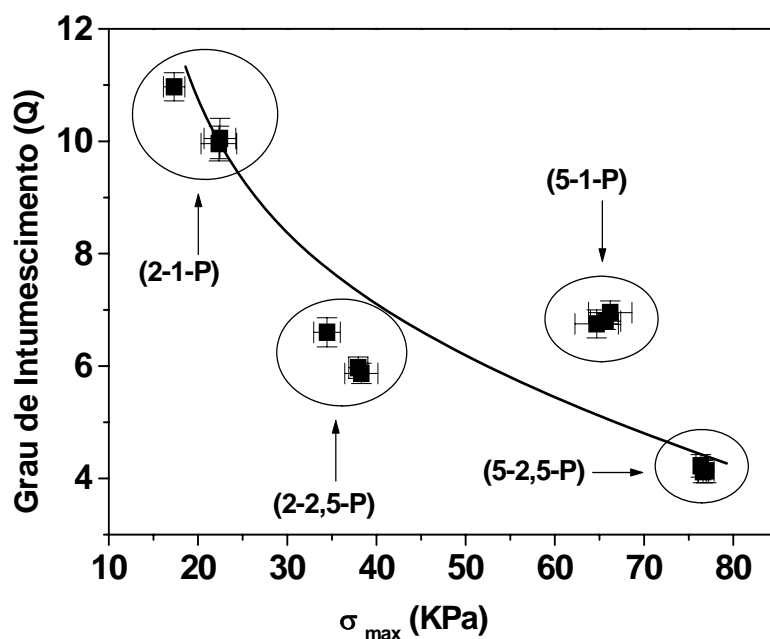


Figura 5.12: Dependência de Q com a σ_{\max} para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

Na Figura 5.13 são apresentados valores de condutância iônica em função do grau de intumescimento para os hidrogéis estudados.

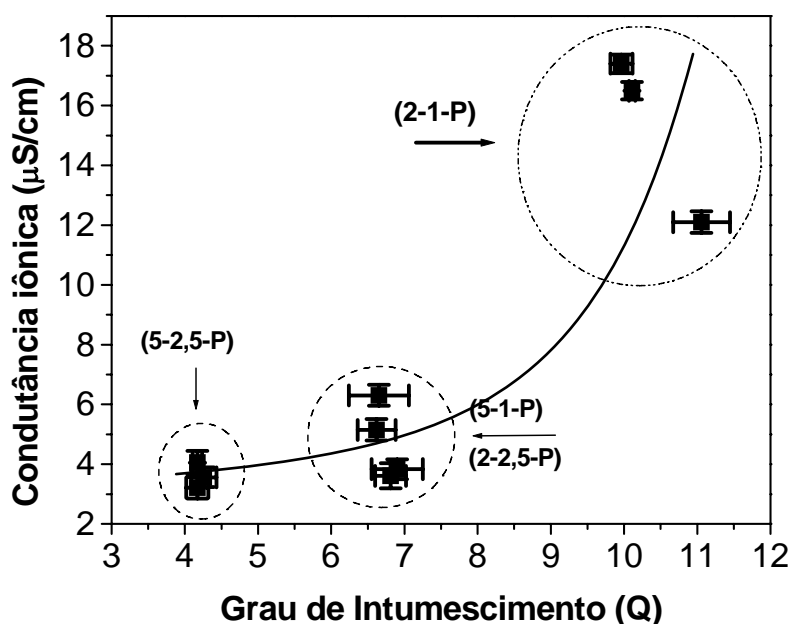


Figura 5.13: Comportamento da condutância iônica em função de Q para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

Pode-se observar por meio da Figura 5.13 que os hidrogéis que apresentam menores valores de grau de intumescimento (5-2,5-P) possuem baixa condutância iônica. Quanto maior o grau de intumescimento nos hidrogéis maior a condutância iônica, devido ao aumento da quantidade de água no interior dos hidrogéis. Os maiores valores de condutância iônica são obtidos para hidrogéis com alto grau de intumescimento, hidrogéis (2-1-P).

Na Figura 5.14 são apresentados valores de condutância iônica em função de σ_{\max} para os hidrogéis estudados. A condutância iônica para os hidrogéis

estudados diminui com o aumento dos valores de tensão máxima de compressão. Como já foi discutidos anteriormente, os maiores valores de σ_{\max} são obtidos para sistemas que apresentam maior grau de reticulação e densidade de cadeia polimérica. Assim, como para o grau de intumescimento, os maiores valores de condutância iônica são encontrados para hidrogéis com menor densidade de compactação.

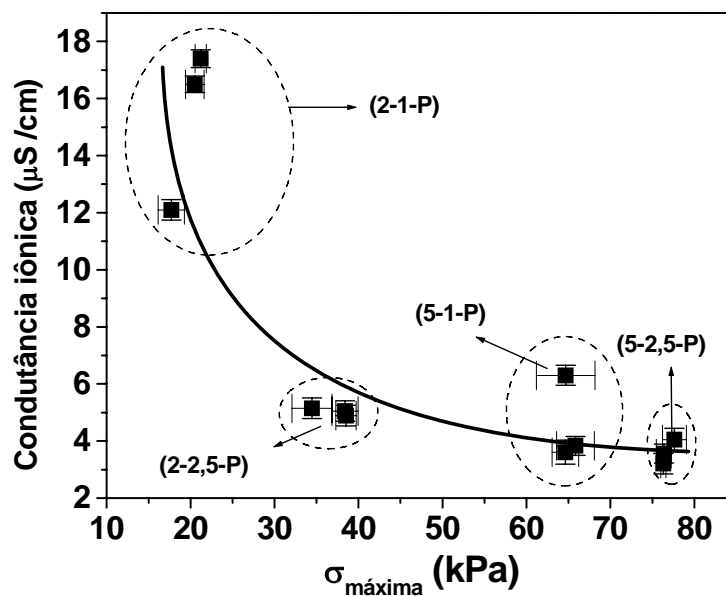


Figura 5.14: Comportamento da condutância iônica em função da σ_{\max} para os hidrogéis estudados. As medidas foram realizadas a 25,0 °C. A linha sólida é um guia de olho, e não necessariamente um ajuste matemático.

5.2.7 – Morfologia da superfície de fratura dos hidrogéis

A Figura 5.15 mostra uma foto, obtida em câmera digital, de hidrogéis de PAAm com e sem PEDOT/PSS.

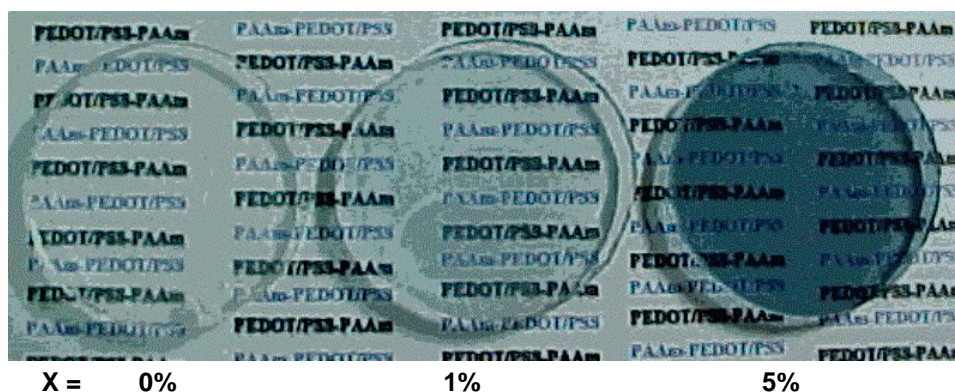


Figura 5.15: Fotografia digital dos hidrogéis intumescidos: (a) de PAAm ; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e (c) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS confinado.

Através da Figura 5.15 pode-se observar diferença na coloração dos hidrogéis com PEDOT/PSS, indicando que a incorporação do polímero condutor no hidrogel torna-o mais colorido. Para verificar se essa incorporação provoca separação de fases no interior dos hidrogéis, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para realizar tais medidas, os hidrogéis secos foram imersos em nitrogênio líquido e depois fraturados.

Na Figura 5.16a é mostrada a micrografia obtida por MEV da região fraturada do hidrogel de PAAm sem PEDOT/PSS. Na Figura 5.16b e 5.16c são mostradas micrografias da região fraturada dos hidrogéis com 1,0 e 5,0 % de PEDOT/PSS, respectivamente.

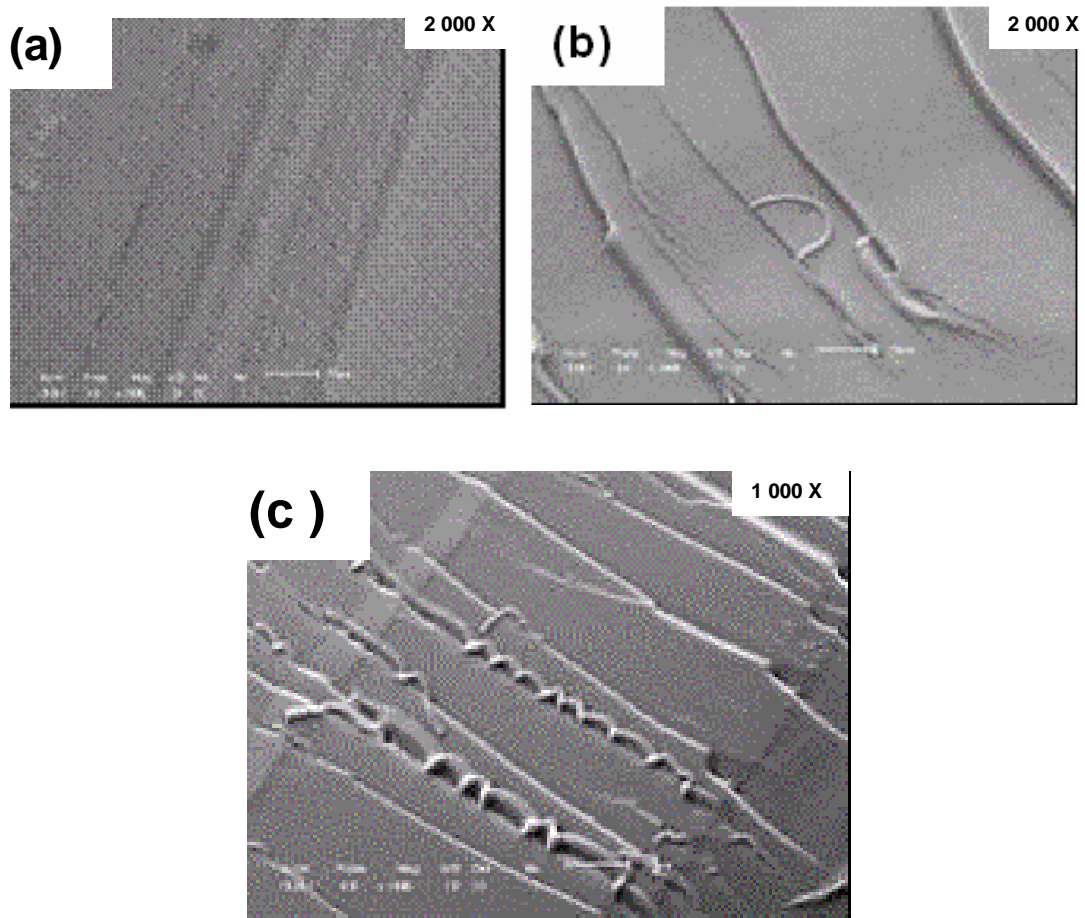


Figura 5.16: Micrografias, obtidas por MEV, de fratura dos hidrogéis: (a) de PAAm; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e C) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS. Estes materiais foram secos e posteriormente fraturados em N₂ líquido.

Observa-se pelas micrografias da Figura 5.16 que o confinamento do polímero condutor PEDOT/PSS em hidrogéis de PAAm não provoca heterogeneidade na morfologia o que indica a não ocorrência de separação de fase nas matrizes poliméricas detectáveis por MEV, isto é, o PEDOT/PSS é homogeneamente distribuído no hidrogel.

A fim de comprovar, a nível microscópico, o aumento da compactação do hidrogel (2-1-P) pela presença de PEDOT/PSS, realizou-se análises da morfologia por MEV dos hidrogéis liofilizados a partir de fraturas dos materiais intumescidos. Dessa forma, a morfologia dos hidrogéis intumescidos é mantida mesmo após o material estar seco. As micrografias são mostradas na Figura 5.17.

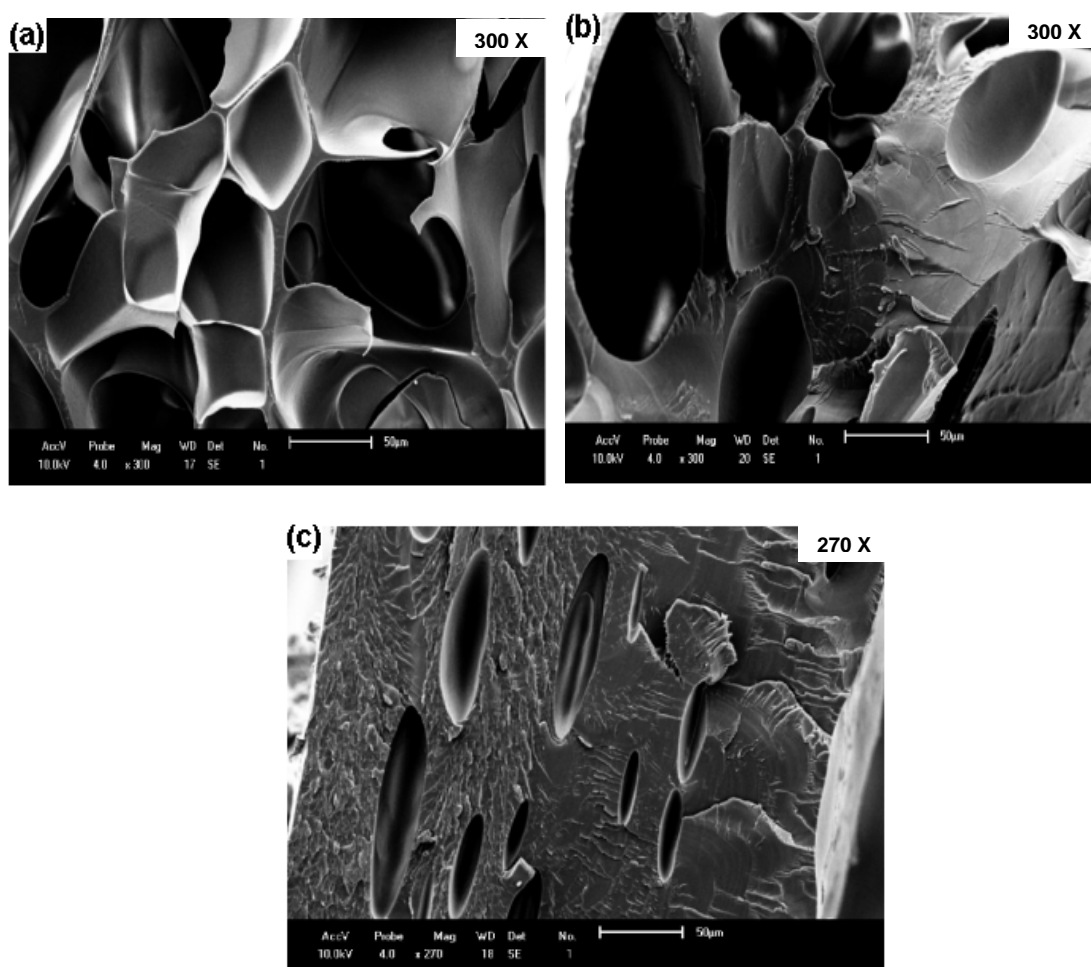


Figura 5.17: Micrografias, obtidas por MEV, de fratura dos hidrogéis: (a) de PAAm; (b) de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS confinado e C) de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS. Esses hidrogéis foram liofilizados a partir dos materiais intumescidos e posteriormente fraturados em N₂ líquido.

5.2.8 - Transmitância Óptica

Os hidrogéis com PEDOT/PSS incluso foram também caracterizados utilizando medidas de transmitância óptica. Na Figura 5.18, são mostrados espectros obtidos para os hidrogéis estudados, na região de 400 a 800 nm.

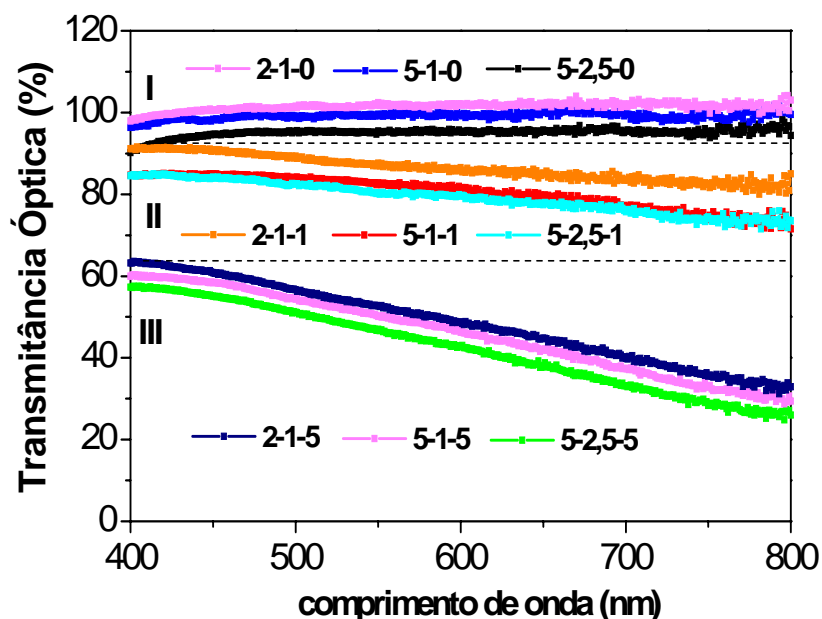


Figura 5.18: Transmitância óptica em função do comprimento de onda para hidrogéis do sistema PAAm-PEDOT/PSS: Região I: hidrogéis de PAAm do tipo (2-1-0), (5-1-0) e (5-2,5-0); Região II: hidrogéis de PAAm com 1 % de PEDOT/PSS do tipo (2-1-1), (5-1-1) e (5-2,5-1) e Região III: hidrogéis de PAAm com 5 % de PEDOT/PSS do tipo (2-1-5), (5-1-5) e (5-2,5-5) As medidas foram realizadas 25,0 °C.

Pode-se observar que os hidrogéis de PAAm (que se situam na região I da Figura 5.18), apresentam valores de transmitância óptica em torno de 90 a 100 %, indicando que praticamente toda a luz é transmitida através dos hidrogéis. Ao confinar o polímero condutor PEDOT/PSS nos hidrogéis observa-se um

decréscimo nos valores de transmitância óptica e os respectivos espectros se situam nas regiões II e III. Verifica-se também que o decréscimo é mais pronunciado nos hidrogéis com 5,0 % de PEDOT/PSS. Isso se deve à maior absorção de luz pelo polímero condutor na região estudada.

5.2.9 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 5.19 são mostrados os termogramas de DSC para diversos hidrogéis do sistema PAAm/PEDOT-PSS.

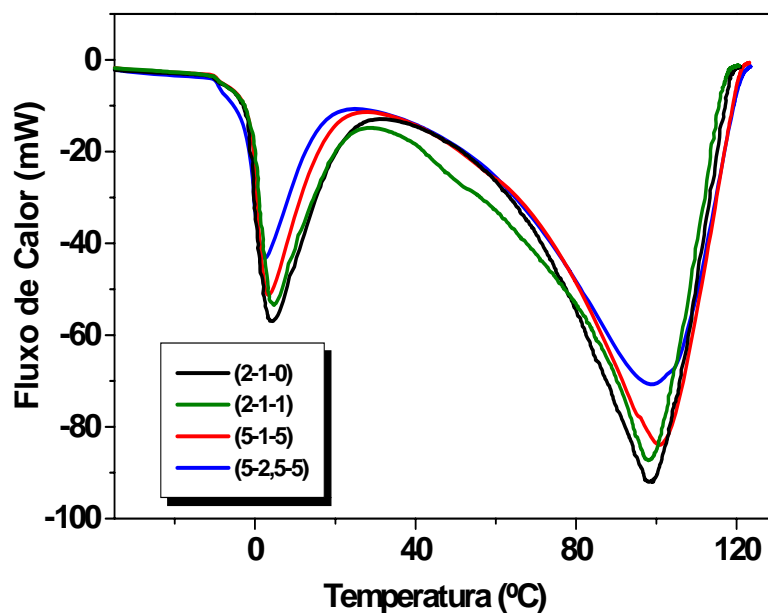


Figura 5.19: Termogramas de DSC obtidos para diferentes hidrogéis semi-IPN.

Os diferentes tipos de água presente nos hidrogéis (livre e ligada) foram determinados através da área do pico endotérmico (-20 a + 20 °C) dos

termogramas da Figura 5.19. A área total de tal pico fornece valores de Q_{end} , que é o calor necessário para provocar a mudança de estado (sólido \rightarrow líquido) da água presente no hidrogel.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de Q_{end} , água total (EWC), água livre e água ligada para os hidrogéis estudados.

Tabela 5.2: Valores de Q_{end} , EWC, Água ligada e Água livre dos hidrogéis estudados.

Hidrogel	Q_{end} (J/g)	EWC (%)	Água ligada (%)	Água livre (%)
2-1-0	245,0	90,9	17,5	73,4
2-1-1	218,5	89,9	24,4	65,5
2-1-5	227,3	90,1	22,0	68,1
5-1-0	176,9	85,0	32,0	53,0
5-1-1	178,9	85,3	31,7	53,6
5-1-5	179,1	85,6	31,9	53,7
5-2,5-0	148,7	75,8	31,2	44,6
5-2,5-1	149,1	75,8	31,1	44,7
5-2,5-5	147,1	76,3	32,2	44,1

Nos termogramas obtidos (Figura 5.19), a quantidade de calor absorvida (Q_{end}) pelos hidrogéis é fortemente influenciada pela quantidade de água livre presente. Por exemplo, o hidrogel (2-1-0), apresentou valor de Q_{end} de 245 J/g. Já hidrogéis com PEDOT/PSS, os valores de Q_{end} obtidos situam-se em torno de 220 J/g. Estes valores podem ser relacionados com valores de grau de intumescimento (Q), sendo que o hidrogel (2-1-0) apresentou maior valor de Q, em torno de 11. Já os hidrogéis (2-1-1) e (2-1-5) apresentaram valores de Q em torno de 10, o que representa redução de cerca de 10 %. Observa-se também redução

em torno de 10 % nos valores de Q_{end} para esses hidrogéis se comparados com o hidrogel (2-1-0). Em adição, observou-se também para esse sistema decréscimo na quantidade de água livre com a presença de cadeias de PEDOT/PSS entrelaçadas nas cadeias de PAAm. Isto pode ser relacionado com o aumento da compactação dos hidrogéis, como já discutido no tópico tratando das propriedades mecânicas.

A mudança da concentração de agente reticulante, de 1,0 para 2,5 %, provoca aumento na densidade aparente de reticulação ($0,61 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ para $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$). Logo, ocorre redução dos espaços existentes na matriz do hidrogel que poderiam ser ocupados pela água. Isto reflete nos valores de Q_{end} e de água livre obtidos dos termogramas, mostrado na Figura 5.19. Hidrogéis com menor densidade de reticulação, como o (5-1-2,5) apresentam valores de Q_{end} em torno de 179 J g^{-1} e teor de água livre em torno de 54 %. Já hidrogéis mais reticulados, tal como o (5-2,5-5), apresentam significativa redução em tais valores: $Q_{end} \approx 147 \text{ J g}^{-1}$ (redução de 18 %) e água livre $\approx 44 \%$ (redução de 18,5 %).

5.2.10 – Aplicação Eletroquímica: Capacitores

Recentemente, **Ghosh e Inganäs (1999)** prepararam capacitores baseados em hidrogéis inorgânicos (MgSO_4) contendo PEDOT-PSS e PEDOT-PSS/polipirrol. Os resultados mostraram que os sistemas estudados podem ser usados como supercapacitores, atingindo uma capacitância específica de 70 F g^{-1} . Em geral capacitores comerciais tem capacitância específica na ordem de mF g^{-1} .

O trabalho mencionado anteriormente nos encorajou a testar a aplicação do hidrogel (2,5-1,5-5) como material eletroativo em um capacitor simétrico e dois eletrodos, utilizando o próprio hidrogel carregado com LiClO_4 (não contendo PEDOT-PSS) como eletrólito.

A Figura 5.20 apresenta os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, para o capacitor constituído de dois eletrodos. Os voltamogramas possuem formatos retangulares, característicos de capacitores, mesmo a velocidades de varredura extremamente altas. Pode-se observar também um aumento (próximo a +1,0 V) e uma diminuição (próximo a -1,0 V) da capacitância específica, que não devem ser encarados como uma capacitância real do sistema pois nessas regiões ocorre reações redox da água contida no hidrogel, levando a uma pseudo-capacitância proveniente da corrente dos processos redox da água. **Ghosh e Inganäs (1999)** observaram um comportamento similar para eletrodos constituídos de hidrogel-inorgânico/PEDOT-PSS. A vantagem dos eletrodos estudados nesse trabalho sobre os estudados por Ghosh e Inganäs é a melhor propriedade mecânica.

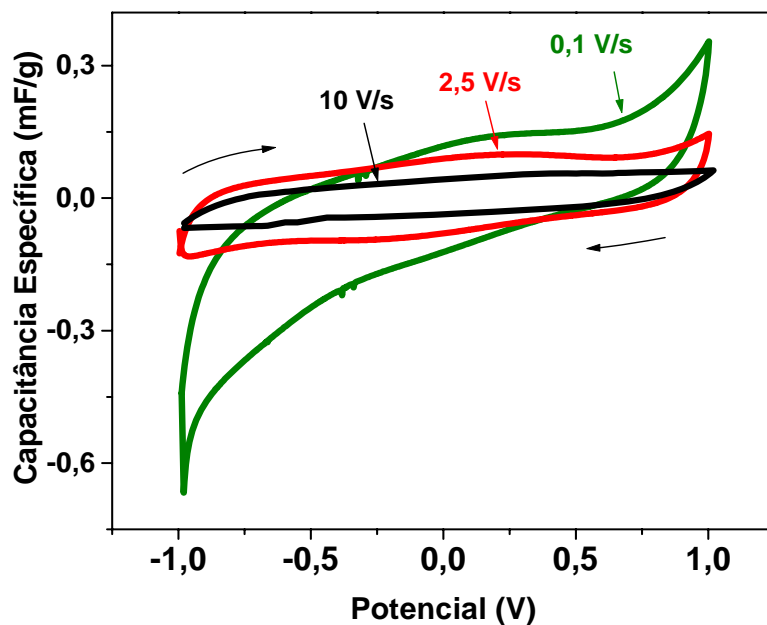


Figura 5.20: Curvas de capacitância específica em função do potencial para o hidrogel condutor (2,5-1,5-5) em três diferentes velocidades de varredura: 0,1 V/s; 2,5 V/s e 10 V/s. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Na Figura 5.21 é mostrada a eficiência coulômbica para o hidrogel condutor em função da densidade de corrente aplicada. A eficiência coulômbica (η) foi calculada através da razão entre os tempos de descarga e carga, (**Park et al., 2002**).

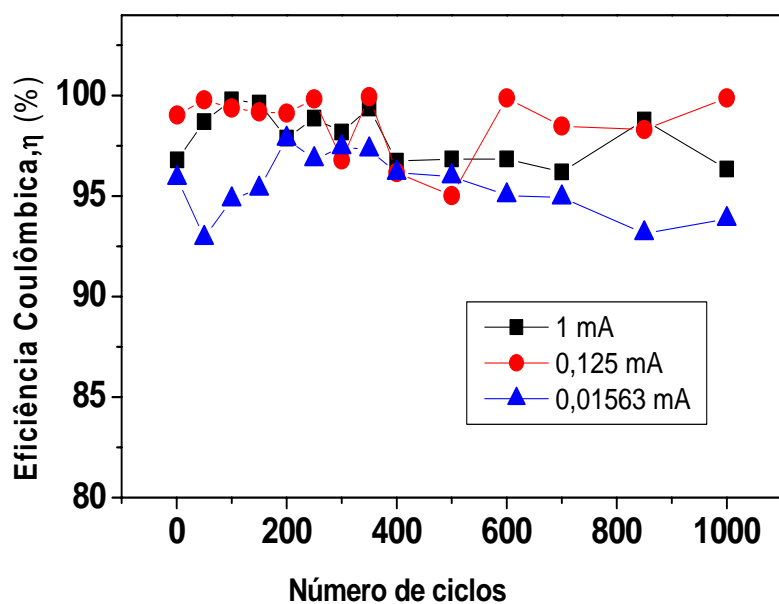


Figura 5.21: Eficiência coulômbica razão entre carga/descarga em função do número de ciclos para hidrogel condutor (2,5-1,5-5) em três diferentes intensidades de correntes: 0,01563 mA; 0,125 mA e 1mA. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Pode-se perceber que o hidrogel condutor apresentou, ao longo dos 1000 ciclos, uma eficiência coulômbica próxima a 100 % e que η não depende da corrente aplicada. Isso indica que os processos redox envolvidos são bem reversíveis do ponto de vista eletroquímico, o que leva a um material com boas propriedades eletroquímicas mesmo após a aplicação de vários ciclos de carga/descarga.

Com o intuito de investigar a estabilidade do hidrogel condutor para possível aplicação como capacitor, submeteu-se o material a 1000 ciclos de carga/descarga. Na Figura 5.22 são mostradas as curvas de potencial de carga/descarga em função de diferentes números de ciclos. O hidrogel condutor

apresentou praticamente o mesmo comportamento depois de 1000 ciclos de carga/descarga. Isto indica que o hidrogel apresenta uma estabilidade satisfatória e reversibilidade eletroquímica, o que mostra que o material pode ser aplicado como capacitor.

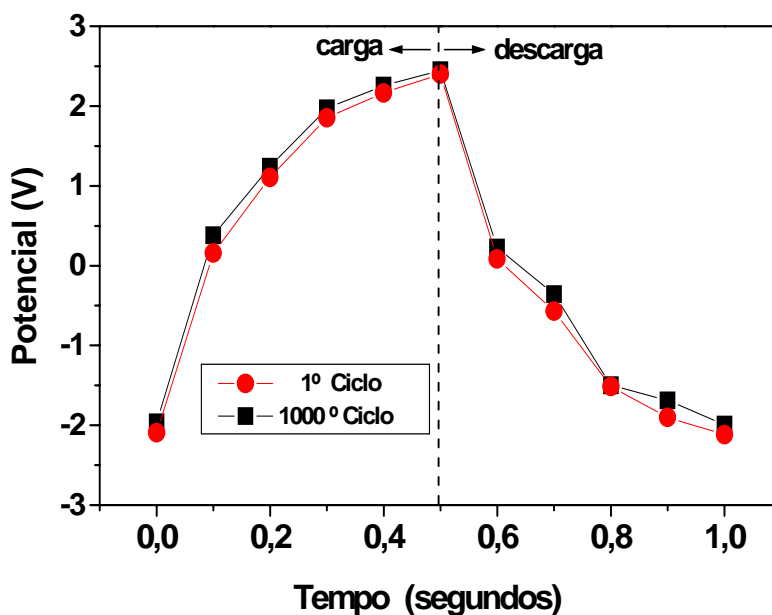


Figura 5.22: Teste de carga/descarga para o capacitor (2,5-1,5-5) em dois diferentes números de ciclos: 1º ciclo e 1000º ciclo. Corrente aplicada = 1 mA. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Na Figura 5.23 é mostrado o comportamento de carga/descarga do hidrogel (2,5-1,5-5) quando submetido a diferentes valores de corrente aplicada. Pode-se observar que as respostas de carga e descarga, em diferentes correntes, possuem um comportamento similar. Isso indica mais uma vez que os processos de carga e descarga ocorrem através de reações redox reversíveis (Wang e Zhang, 2004).

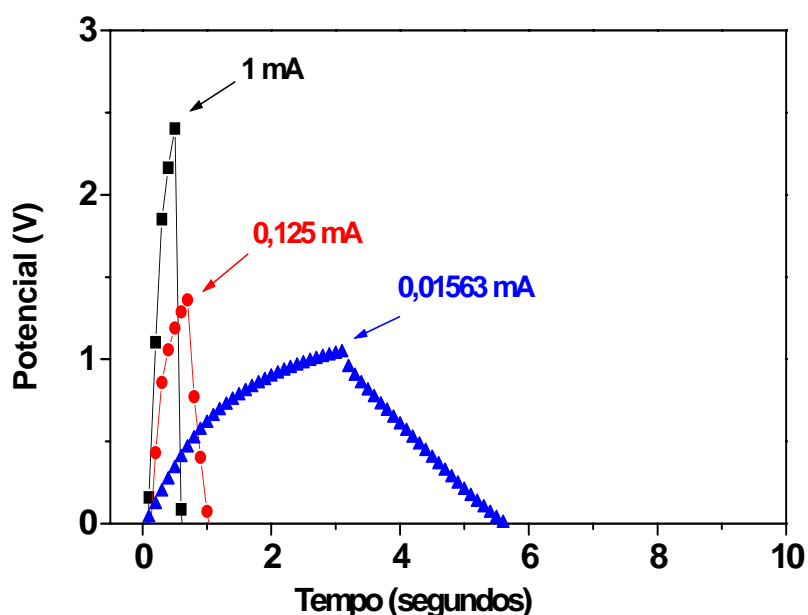


Figura 5.23: Curvas de carga/descarga do capacitor (2,5-1,5-5) quando submetido a diferentes valores de corrente aplicada: 0,01563 mA; 0,125 mA e 1mA. Essas curvas foram obtidas para o milésimo ciclo. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Na Figura 5.24 é mostrada a capacitância específica em função do número de ciclos em três diferentes intensidades de correntes. Os maiores valores de capacitância específica foram obtidos em maiores densidades de corrente, como esperado. Para a corrente de 1 mA a capacidade específica obtida (1º ciclo) foi de ca. 828 $\mu\text{F/g}$. Depois de 1000 ciclos, o valor obtido foi de 835 $\mu\text{F g}^{-1}$. Os valores de capacitância específica ao longo dos 1000 ciclos obtidos para corrente de 0,125 mA foi de 270 $\mu\text{F g}^{-1}$. Para corrente de 0,01563 mA, a capacitância específica obtida no 1º ciclo foi de 278 $\mu\text{F g}^{-1}$. Depois de 1000 ciclos, foi obtido 205 $\mu\text{F g}^{-1}$, uma redução de 26,3 %.

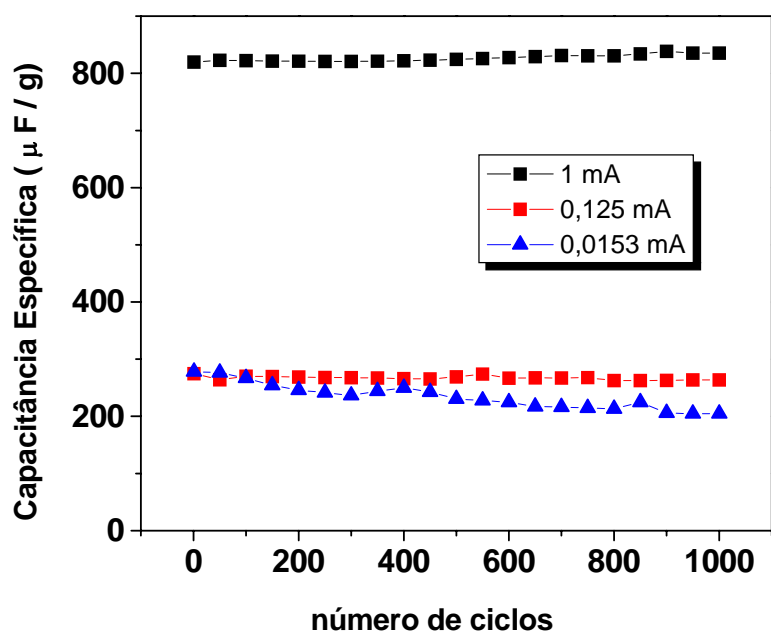


Figura 5.24: Tempo de vida dos capacitores: capacitância específica em função do número de ciclos em três diferentes intensidades de correntes: $I=1\text{ mA}$, $E_{\text{Cut off}} = 2,4\text{ V}$; $I = 0,0125\text{ mA}$, $E_{\text{Cut off}} = 1,4\text{ V}$ e $I= 0,015625\text{ mA}$, $E_{\text{Cut off}} = 1,0\text{ V}$. As medidas foram realizadas a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Embora os valores de capacitância específica apresentados pelo capacitor montado nesse trabalho tenham sido relativamente baixas (na ordem de μF), é importante ressaltar que o tempo de resposta de carga e descarga foi bastante curto e, portanto, ótimos para materiais capacitivos. Segundo **Gosh e Inganäs, (1999)**, a quantidade de água no hidrogel é um fator muito importante, pois além de aumentar a massa do material, a água não possui capacidade de acúmulo de carga. Uma maneira de se melhorar as propriedades do hidrogel/PEDOT-PSS é tentar substituir certa quantidade de água por PEDOT-PSS (acrescentar mais

PEDOT-PSS) ou outro material que possua propriedades capacitivas, como, por exemplo, compostos inorgânicos ou mesmo outros polímeros condutores.

5.2.11 - Planejamento Fatorial

Os hidrogéis semi-IPN foram caracterizados por meio de planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central, em três níveis de concentração de AAm, concentração de MBBA e quantidade de PEDOT/PSS. O planejamento foi construído para avaliar a influência desses fatores bem como interações entre os mesmos nos valores das propriedades (respostas) dos hidrogéis estudados. Todas as medidas foram realizadas a 25,0 °C.

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores para o nível inferior (-1), superior (+1) e para o ponto central (0) das variáveis estudadas.

Tabela 5.3: Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.

variáveis	nível inferior (-)	Ponto central (0)	nível superior (+)
AAm (mol L^{-1})	2,0	3,5	5,0
MBAAm (%)	1,0	1,75	2,5
PEDOT/PSS (% v:v)	1,0	3,0	5,0

A utilização do ponto central, como um terceiro nível para cada variável estudada, possibilita a realização do estudo do fatorial por meio da Metodologia de Superfície de Respostas (RSM) (Montgomery,1997). O ponto central pode ser

ainda utilizado para estimar os valores dos erros experimentais, uma vez que foram feitos em quadruplicata.

Os resultados do planejamento fatorial podem ser expressos pela equação $y = b_0 + b_1X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3$, onde y é a resposta, b_0 é uma constante, b_i são os coeficientes dos fatores e X_i é o nível do i -ésimo fator. Neste trabalho X_1 é a concentração de AAm, X_2 é a concentração de MBAAm (% molar em relação a AAm) e X_3 é a concentração de PEDOT/PSS (% v:v).

Para determinar quais variáveis são estatisticamente significativas, foram feitas análises por meio de tabelas (ANOVA) e gráficos de Pareto. A análise da significância dos efeitos pode ser realizada também com base nos valores de teste F , que é definido como a razão entre as médias quadráticas devido à regressão e aos resíduos (**Bruns et al., 2001**). Os valores calculados de F são comparados com valores críticos de F_0 (fornecidos por tabelas estatísticas) no limite de confiança de 95 %. Uma grande diferença entre F e F_0 ($F \gg F_0$) mostra que o efeito analisado é estatisticamente significativo (**Bruns et al., 2001**).

Pode-se também verificar quais efeitos são estatisticamente significativos através das análises de gráficos de Pareto. Nesses gráficos, a linha tracejada em $p=0,05$, grau de confiança igual a 95 %, determina quais efeitos são estatisticamente significativos nesse grau de confiança. Efeitos localizados à direita da linha (valores de $p < 0,05$) são estatisticamente significativos. Valores de $p < 0,05$ indicam uma probabilidade menor que 5% de que a hipótese nula seja verdadeira. Por outro lado, efeitos localizados à esquerda de tal linha ($p > 0,05$) são

ditos não significativos. Após a avaliação dos efeitos principais e de interação por meio de Tabelas de ANOVA e gráficos de Pareto, os efeitos foram estudados também por modelos empíricos construídos por meio de Metodologia de Superfície de Respostas (RSM). Valores de grau de intumescimento, de tensão máxima de compressão, de condutância iônica, de ângulo de contato e de intensidade relativa de luz transmitida obtidos dos hidrogéis foram utilizados como respostas nos planejamentos fatoriais.

Na Tabela 5.4 é apresentada a matriz planejamento e os valores das respostas para nove diferentes tipos de hidrogéis.

Tabela 5.4: Matriz planejamento e valores das respostas para cada experimento realizado.

Experimentos	A	B	C	Q	σ_{\max} (kPa)	I/I_0	Ângulo Contato / °	Cond. Ion. / μScm^{-1}
1	-	-	-	9,93	21,68	0,834	46,0	17,40
2	+	-	-	6,81	64,94	0,937	30,0	3,61
3	-	+	-	5,86	38,30	0,964	34,7	11,74
4	+	+	-	4,13	76,32	0,954	28,7	3,21
5	-	-	+	10,12	19,24	0,273	54,0	16,50
6	+	-	+	7,27	65,85	0,349	38,7	3,83
7	-	+	+	5,97	39,94	0,278	42,7	11,26
8	+	+	+	4,22	76,37	0,530	36,7	3,56
9	0	0	0	5,48	74,33	0,551	40,0	3,49
10	0	0	0	5,55	73,24	0,600	40,7	3,73
11	0	0	0	5,51	77,66	0,529	40,7	3,56
12	0	0	0	5,55	76,53	0,543	42,0	3,90

A = AAm em mol L⁻¹, B = MBAAm em % e C = PEDOT/PSS em % v/v.

5.2.11.1 - Medidas de grau de intumescimento (Q)

Os resultados do planejamento para a resposta grau de intumescimento, considerando a ANOVA (Tabela 5.5) e gráfico de Pareto (Figura 5.25), demonstraram que apenas as variáveis A e B são significativas. As interações de duas ou mais variáveis são todas não significativas. A curvatura da superfície de resposta demonstrou ser significativa para o intervalo de concentração estudado. O modelo obtido foi: $Q = 6,794 - 1,186 A - 1,749 B$, indicando que a variável B é mais importante que a variável A. Na Figura 5.26 é mostrada a superfície de resposta obtida para o grau de intumescimento em função das variáveis A e B.

Tabela 5.5: Análise das variáveis A, B e C na resposta grau de intumescimento, Q.

Variáveis	Soma Quadrática	Grau de liberdade (DF)	Média Quadrática	teste-F	P
A	11,26	1	11,26	4594,90	0,00939
B	24,47	1	24,47	9985,72	0,00637
C	0,082	1	0,082	33,47	0,1090
A B	0,800	1	0,800	326,58	0,0359
A C	0,011	1	0,011	4,29	0,2863
B C	0,021	1	0,021	8,56	0,2095
A B C	0,014	1	0,014	5,56	0,2554
Curvatura	2,616	1	2,616	1067,89	0,0195
Erro puro	0,0074	3	0,00245		
Total SS	39,27	11			

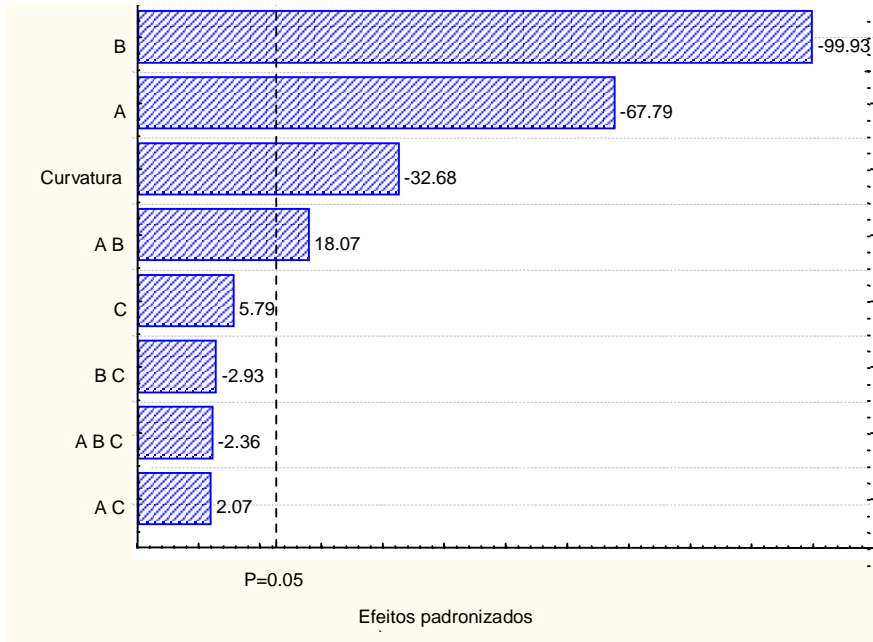


Figura 5.25: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta Q.

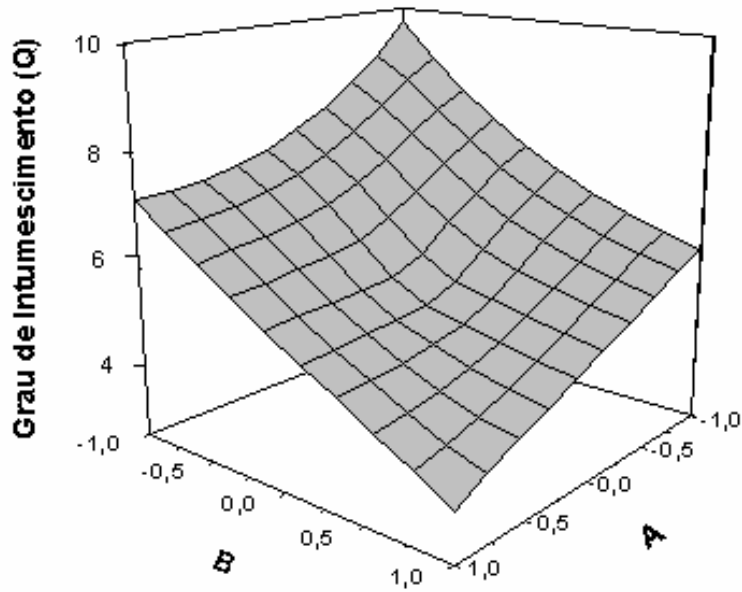


Figura 5.26: Superfície de resposta para o grau de intumescimento.

Pode-se observar também que ambas variáveis contribuem negativamente para os valores de Q dos hidrogéis, ou seja, maiores valores para A ou B, provocam aumento na densidade de cadeias poliméricas e no grau de reticulação dos hidrogéis, o que contribui para uma diminuição nos valores de Q . Através da superfície de resposta pode-se perceber que maiores valores de Q são obtidos para os níveis inferiores das variáveis A e B.

5.2.11.2 - Tensão máxima de compressão (σ_{max})

Na Tabela 5.6 são mostrados os dados de ANOVA para a tensão máxima de compressão dos hidrogéis com polímero condutor PEDOT/PSS confinado. Na Figura 5.27 é apresentado o gráfico de Pareto para a resposta σ_{max} .

Tabela 5.6: Análise das variáveis A, B e C na resposta tensão máxima de compressão, σ_{max} .

Variáveis	Soma Quadrática	Grau de liberdade (DF)	Média Quadrática	teste-F	P
A	3375,13	1	3375,13	830,73	0,000092
B	438,38	1	438,38	107,90	0,001904
C	0,0030	1	0,0030	0,0008	0,9794
A B	29,72	1	29,72	7,32	0,07349
A C	0,39	1	0,39	0,095	0,07777
B C	1,30	1	1,30	0,32	0,6117
A B C	3,05	1	3,05	0,75	0,4499
Curvatura	1681,37	1	1681,37	413,84	0,000260
Erro Puro	12,19	3	4,06		
Total SS	5541,52	11			

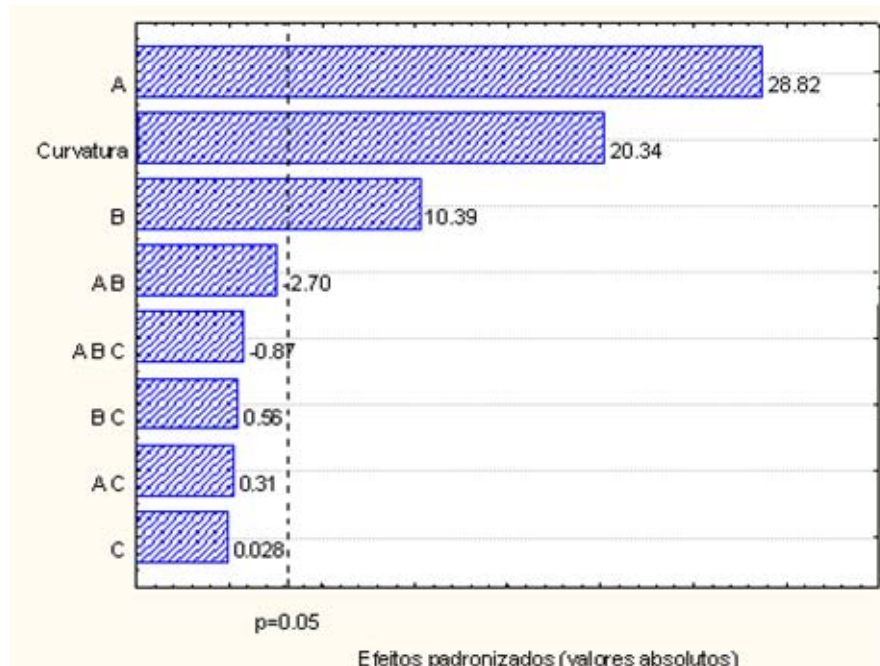


Figura 5.27: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta σ_{\max} .

Pode-se perceber por meio da análise desses elementos que as variáveis A e B também são estatisticamente significativas. O modelo obtido para o intervalo estudado foi: $\sigma_{\max} = 50,33 + 20,54 A + 7,40 B$. Ao contrário de Q, as variáveis A e B contribuem positivamente para a resposta σ_{\max} , ou seja, maiores valores em A e B ocasionam aumento nos valores de tensão máxima de compressão. A variável A é mais importante que a variável B. Dessa forma, dobrando os valores para essas duas variáveis, a variável A proporcionará aumento de quase 3 vezes na resposta quando comparada à variável B. Este efeito pode ser mais bem visualizado através da superfície de resposta, Figura 5.28.

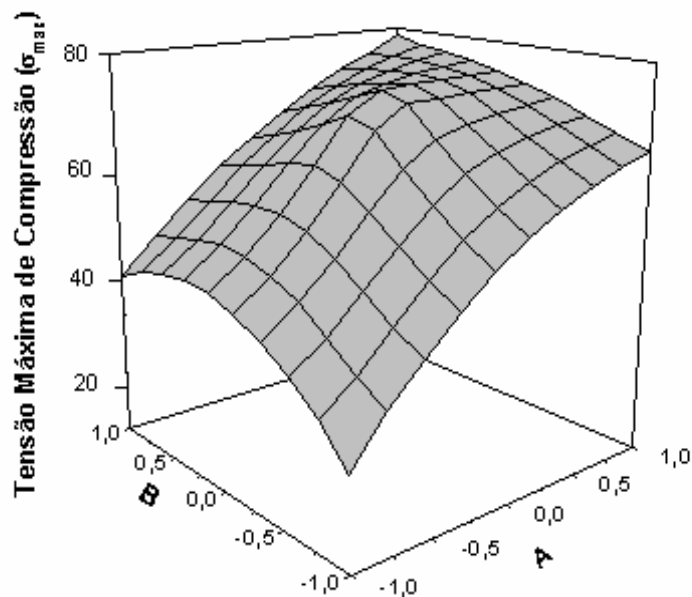


Figura 5.28: Superfície de resposta para a tensão máxima de compressão (σ_{max}).

Alterações no valor da variável C (do nível inferior para o nível superior, ou vice-versa) não proporcionam mudança significativa nos valores de grau de intumescimento e tensão máxima de compressão. É conhecido que em hidrogéis do tipo semi-IPN a presença de cadeias de um segundo polímero (não reticulado) pode ocasionar um aumento na compactação nos hidrogéis (**Muniz e Geuskens, 2001**). No presente trabalho, as cadeias de PEDOT/PSS contribuem para um aumento na compactação dos hidrogéis. Tal compactação não pode ser visualizada por meio das análises de ANOVA. Dessa forma não ocorrem mudanças significativas na compactação dos hidrogéis quando passamos de 1,0 % (nível inferior) para 5,0 % (nível superior). Por outro lado, medidas de

módulo de elasticidade, E , demonstraram que hidrogéis com PEDOT/PSS confinado apresentam maiores valores de E quando comparados com hidrogéis de PAAm sem PEDOT/PSS. Por exemplo, para o sistema (2-1-P), os valores de E (kPa) foram iguais a $27,02 \pm 1,38$; $34,18 \pm 1,27$ e $33,03 \pm 0,50$ para P igual a 0; 1,0 e 5,0 %, respectivamente. Isso mostra que a concentração de 1% (v:v) de PEDOT/PSS é suficiente para causar a mesma compactação observada para os respectivos hidrogéis contendo 5% (v:v) em PEDOT/PSS.

5.2.11.3- Intensidade relativa de luz transmitida (I/I_0)

Na Tabela 5.7 são mostrados os dados de ANOVA para tal resposta. Na Figura 5.29 mostra o gráfico de Pareto para a resposta I/I_0 .

Tabela 5.7: Análise das variáveis A, B e C na resposta intensidade relativa de luz transmitida, I/I_0 .

Variáveis	Soma Quadrática	Grau de liberdade (DF)	Média Quadrática	teste-F	P
A	0,0227	1	0,0227	18,89	0,1439
B	0,0143	1	0,0143	11,90	0,1797
C	0,641	1	0,641	533,70	0,02754
A B	0,00058	1	0,00058	0,48	0,6138
A C	0,00661	1	0,00661	5,51	0,2564
B C	0,000145	1	0,000145	0,12	0,7874
A B C	0,01008	1	0,01008	8,40	0,2115
Curvatura	0,00676	1	0,00676	5,63	0,2539
Erro Puro	0,00361	3	0,00120		
Total SS	0,7030	11			

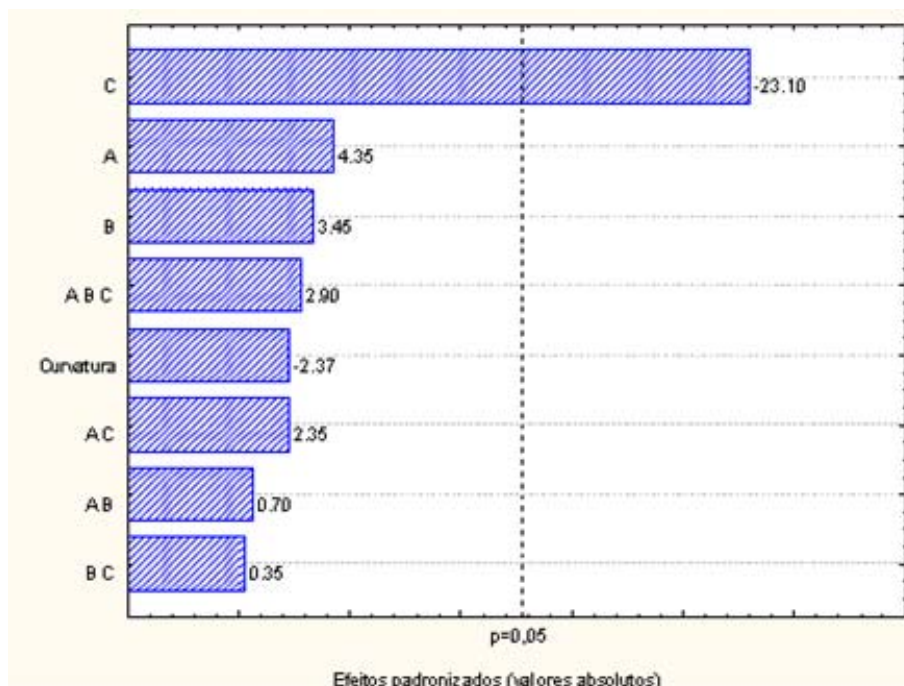


Figura 5.29: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta I/I_0 .

Analisando a Tabela 5.7 e de posse do gráfico de Pareto (Figura 5.29) observa-se que a variável C é única variável significativa.

Através do modelo $I/I_0 = 0,641 - 0,283 C$ observa-se que a variável estatisticamente significativa contribui negativamente para a resposta, ou seja, os maiores valores de intensidade relativa de luz transmitida são obtidos no nível inferior da variável C (1,0 % de PEDOT/PSS). O aumento da quantidade de PEDOT/PSS no interior dos hidrogéis de PAAm ocasiona uma diminuição nos valores de I/I_0 . Isto ocorre devido ao aumento na coloração do material (Figura 5.15) que provoca redução na intensidade relativa de luz transmitida através do hidrogel.

Por meio da superfície de resposta, Figura 5.30, fica evidente que a superfície estudada é plana, isto é, não apresenta concavidade (curvatura não significativa).

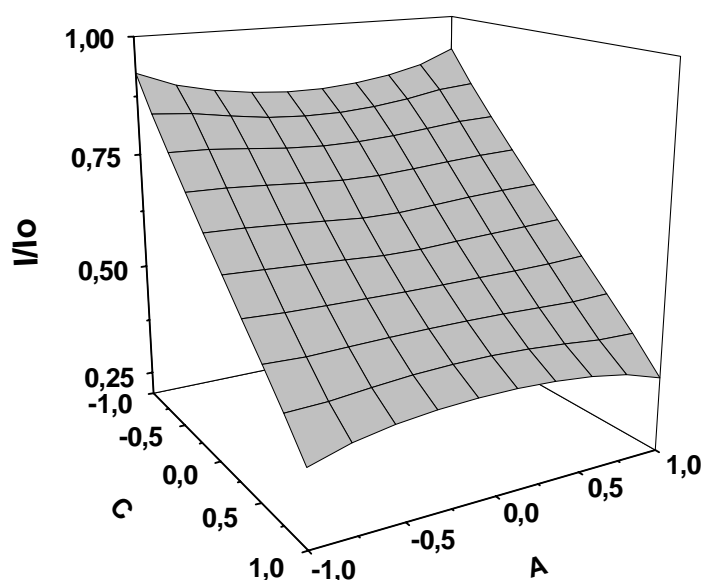


Figura 5.30: Superfície de resposta para intensidade relativa de luz transmitida (I/I_0).

5.2.11.4 - Ângulo de contato

O modelo que explica o comportamento para os hidrogéis estudados foi $\text{Ângulo de Contato} = 38,938 - 5,413 A - 3,238 B + 4,088 C$. Pode-se observar que todas as três variáveis são estatisticamente significativas. As variáveis A e B contribuem negativamente na resposta, ou seja, maiores valores para qualquer uma delas ocasionam redução no ângulo de contato, devido à maior compactação do sistema. Já a concentração de polímero condutor PEDOT/PSS, variável C, contribui positivamente para a resposta ângulo de contato, pois o PEDOT/PSS possui caráter menos hidrofílico que a acrilamida.

Assim, a presença do polímero PEDOT/PSS deixa a superfície menos hidrofílica, contribuindo assim para um aumento no ângulo de contato. Tais análises são baseadas na tabela de ANOVA (Tabela 5.8) e no gráfico de Pareto (Figura 5.31). Na Figura 5.32 é mostrada a superfície de resposta ângulo de contato para a faixa de concentração de AAm (variável A) e PEDOT/PSS (variável C) estudada.

Tabela 5.8: Análise das variáveis A, B e C na resposta ângulo de contato.

Variáveis	Soma Quadrática	Grau de liberdade	Média Quadrática	teste-F	P
A	234,36	1	234,36	956,58	0,020576
B	83,85	1	83,85	342,25	0,03438
C	133,66	1	133,66	545,56	0,02724
A B	46,56	1	46,56	190,05	0,04610
A C	0,061	1	0,061	0,25	0,7048
B C	0,061	1	0,061	0,25	0,7048
A B C	0,061	1	0,061	0,25	0,7048
Curvatura	3,19	1	3,19	13,03	0,1721
Erro Puro	0,735	3	0,245		
Total SS	502,06	11			

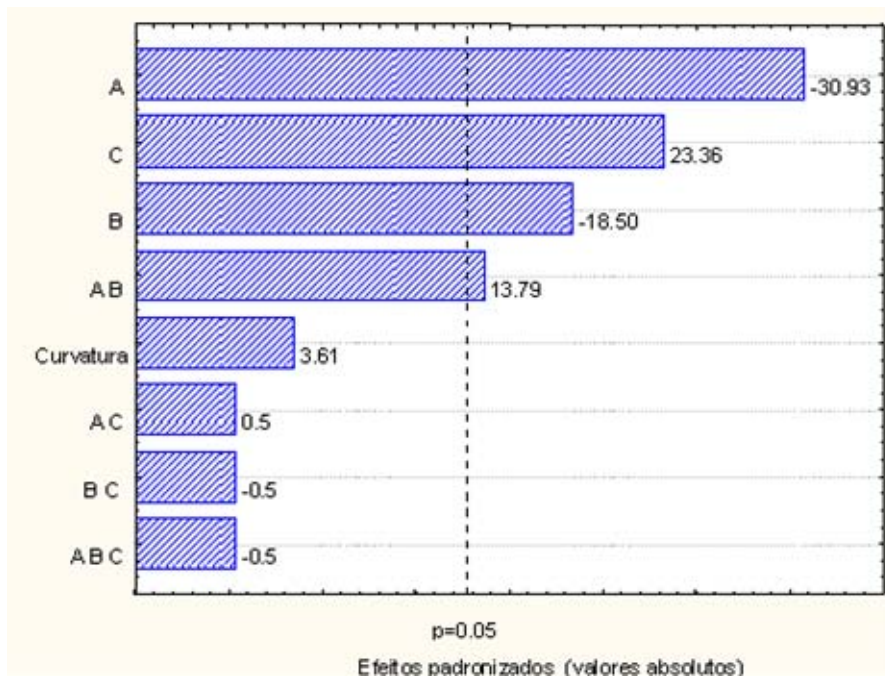


Figura 5.31: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da resposta ângulo de contato.

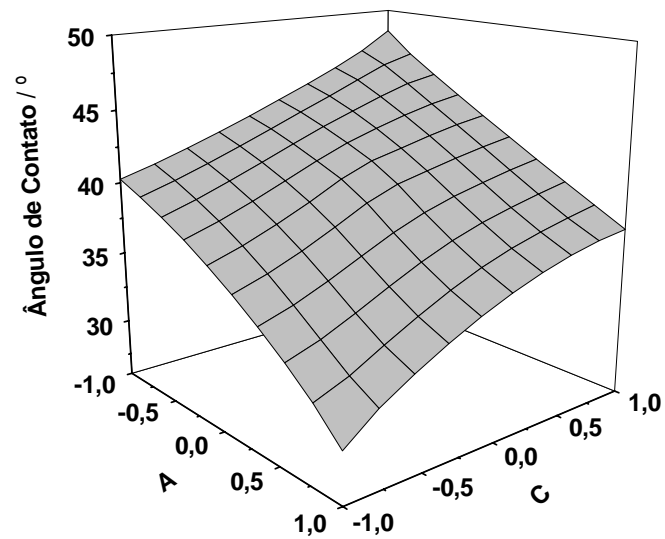


Figura 5.32: Superfície de resposta para ângulo de contato.

Pode-se perceber que os maiores valores de ângulo de contato encontrados são para os níveis superior de C (5,0 % v/v) e inferior de A (2,0 mol L⁻¹). Por outro lado, se quisermos obter hidrogéis com pequeno ângulo de contato (superfície com alta molhabilidade) devemos sintetizar hidrogéis com 1,0 % de PEDOT/PSS e 5,0 mol L⁻¹ de acrilamida.

5.2.11.5 - Condutância Iônica

Analisando os dados constantes na Tabela 5.9 (ANOVA) e presentes no diagrama de Pareto, apresentado na Figura 5.33, observa-se que as variáveis principais A e B contribuem negativamente para a resposta condutância iônica. Assim menores valores para qualquer dessas variáveis provocará redução nos valores de condutância iônica dos hidrogéis estudados. A variável C na faixa de concentração estudada (1,0 – 5,0 %) não foi significativa para alterar o valor de condutância iônica.

Tabela 5.9: Análise das variáveis A, B e C na resposta condutância iônica.

Variáveis	Soma Quadrática	Grau de liberdade (DF)	Média Quadrática	teste-F	P
A	227,80	1	227,80	7909,88	0,007158
B	16,73	1	16,73	581,01	0,02640
C	0,082	1	0,082	2,85	0,3406
A B	13,08	1	13,08	454,22	0,02985
A C	0,48	1	0,48	16,50	0,1537
B C	0,038	1	0,038	1,31	0,4568
A B C	0,011	1	0,011	0,37	0,6540
Curvatura	44,59	1	44,59	1548,07	0,01618
Erro Puro	0,08640	3	0,0288		
Total SS	305,84	11			

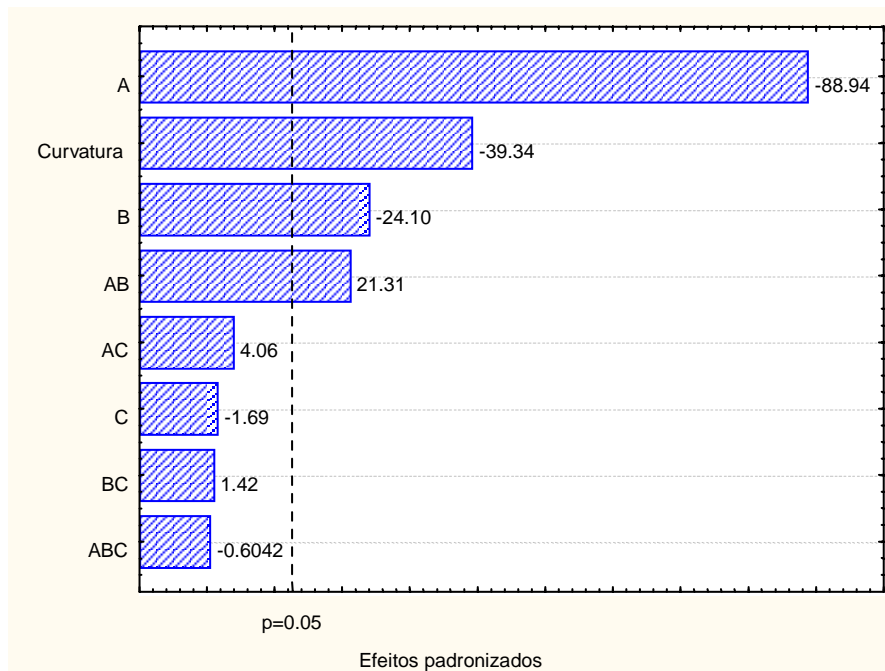


Figura 5.33: Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados da variável condutância iônica.

O modelo obtido para condutância iônica foi condutância iônica = $8,89 - 5,336 A - 1,446 B + 1,279 A*B$. Dessa forma, todas as informações obtidas por meio deste modelo está de acordo com os demais modelos obtidos neste trabalho. A superfície de resposta, obtida para a variável condutância iônica é mostrada na Figura 5.34.

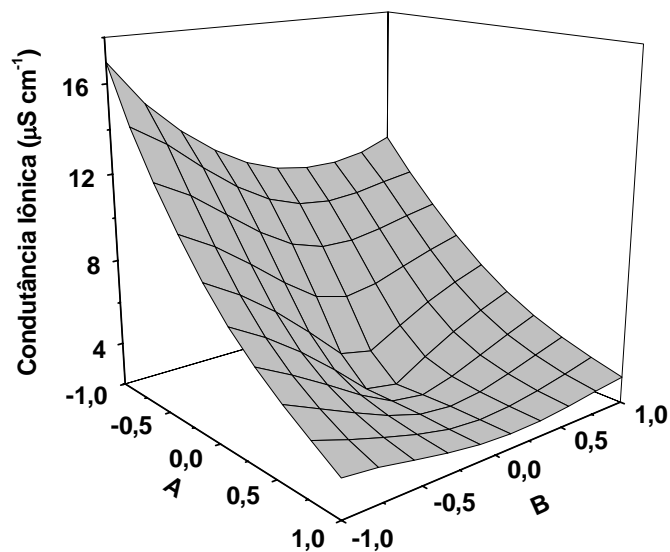


Figura 5.34: Superfície de resposta para condutância iônica.

5.3 - Conclusões

Com base nos valores de grau de intumescimento conclui-se que a hidrofiliabilidade dos hidrogéis semi-IPN constituídos de PAAm e PEDOT/PSS é afetada somente nos hidrogéis (2-1-P) e (2-2,5-P). Nos hidrogéis (5-1-P) e (5-2,5-P) a presença do polímero condutor PEDOT/PSS, mesmo em maior concentração, não provoca alteração significativa na hidrofiliabilidade do material quando comparado com os respectivos hidrogéis de PAAm devido à alta densidade de cadeias de poliacrilamida.

As propriedades mecânicas dos hidrogéis semi-IPN confirmaram que a presença de PEDOT/PSS altera a compactação das matrizes somente nos

hidrogéis (2-1-P) e (2-2,5-P). A presença do polímero condutor não ocasiona mudanças significativas na compactação dos demais hidrogéis.

Foi observada que a quantidade de polímero condutor PEDOT/PSS confinado no interior dos hidrogéis influencia positivamente nos valores de ângulo de contato do material, que foi atribuído ao caráter hidrofóbico do PEDOT/PSS. A redução da hidroflicidade do hidrogel pelo confinamento de PEDOT/PSS também foi confirmada por medidas de DSC: o confinamento diminui significativamente a quantidade de água livre no hidrogel.

A partir de imagens obtidas por AFM conclui-se que a presença do polímero condutor PEDOT/PSS aumenta a rugosidade da superfície dos hidrogéis.

A condutância iônica é fortemente influenciada pela quantidade de água nos hidrogéis. Foi possível verificar que matrizes com baixa densidade de reticulação ($\uparrow Q$, $\downarrow \sigma_{\max}$) apresentam elevados valores de condutância iônica devido à maior mobilidade das espécies iônicas. Por outro lado, a mobilidade das espécies no interior de matrizes com alta densidade de reticulação é dificultada. Assim, a condutância iônica apresentada por hidrogéis mais compactos é baixa.

A partir das micrografias obtidas por MEV conclui-se que o confinamento do polímero condutor PEDOT/PSS em hidrogéis de PAAm não provoca heterogeneidade na morfologia, o que indica a não ocorrência de separação de fase nos hidrogéis. Em hidrogéis liofilizados e posteriormente fraturados (Figura 5.17) foi observado em nível microscópio a compactação dos hidrogéis de PAAm pela presença de PEDOT/PSS confinado.

A presença de PEDOT/PSS provoca decréscimo nos valores de transmitância óptica dos hidrogéis, sendo o decréscimo mais pronunciado em hidrogéis com 5,0 % de PEDOT/PSS. A redução na transmitância óptica ocorre devido à absorção de luz pelo polímero condutor na região estudada.

Testes eletroquímicos mostraram que o hidrogel condutor apresenta uma estabilidade satisfatória e reversibilidade eletroquímica. Assim, pode-se inferir que o material pode ser aplicado como capacitor.

Por meio de planejamento fatorial 2^3 completo com ponto central foram quantificados os efeitos principais e de interação, das variáveis concentração de acrilamida, concentração de MBAAm e quantidade de PEDOT/PSS nas respostas grau de intumescimento, tensão máxima de compressão, condutância iônica, ângulo de contato e intensidade relativa de luz transmitida. A estabilidade mecânica dos hidrogéis não é comprometida com a presença do PEDOT/PSS entrelaçado nas cadeias de PAAm. A molhabilidade do sistema (PAAm+polímero condutor), bem como as propriedades ópticas são fortemente influenciadas com a presença de PEDOT/PSS. Assim, torna-se possível obter hidrogéis com hidrofiliabilidade e transparência controladas, o que é muito importante para a aplicação desses materiais.

Capítulo VI - Referências Bibliográficas

- Almeida P.L., Tavares S., Martins A.F., Godinho M.H., Cidade M.T., Figueirinhas J.L. **Opt. Mater.** 2002;20:97.
- Amutha R., Subramanian V., Nair B.U.N. **Chem. Phys. Lett.** 2001;335:489.
- Arbizzani C., Mastragostino M., Meneghello L., Paraventi R. **Adv. Mater.** 1996;8:331.
- Bechtold I.H. **Dissertação de Mestrado**, IFUSP. São Paulo, 2004.
- Bloisi F., Vicari L. **Opt. Laser Eng.** 2003;39:389.
- Brown G.H., Doane J.W., Neft V.D. **A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals**; CRC, Cleveland 1971.
- Bruns R.E., Neto B.B., Scarmínio I.S. **Como fazer experimentos**. Campinas SP. Editora da Unicamp 2001.
- Cellesi F., Tirelli N., Hubbell J.A. **Biomaterials** 2004;25:5115.
- Chandrasekhar A.V., Radhaphathy A., Reddy B.J., Reddy Y.P., Ramamoorthy L., Ravikumar R.V.S.S.N. **Opt. Mater.** 2003;22:215.
- Chandrasekhar S. **Liquid Crystals**; Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- Chiang C.K., Finger C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis H., Gau S C., Macdiarmid A.G. **Phys. Rev. Lett.** 1977;39:1098.
- Clarisse D.M., Lucas E.F. **Polímeros** 2000;10:1.
- Conway B.E., **J. Electrochem. Soc.** 1991;138:1539.
- Costa A.C. Disponível em <http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/nota10.htm>, acessado em 23/03/05.
- Crispim E.G., Rubira A.F., Muniz E.C. **Polymer** 1999;40:5129.
- Curti P.S., Moura M.R., Moliterno R., Radovanovic E., Rubira A.F, Muniz E.C. **J. Mater. Sci. - Mater. Med.** 2002;13:1175.
- de Gennes P. G., Prost J. **The Physics of Liquid Crystals**; Oxford University Press, Oxford 1993.
- Dobashi T., Nobe M., Yoshihara T., Konno A. **Langmuir** 2004;20:6530.
- Dufour B., Rannou P., Djurado D., Zagorska M., Bajer I. K., Pron A. **Synth. Met.** 2003;135:63.
- Durmaz S., Okay O. **Polymer** 2000;40:3693.
- Elias H.G. **An Introduction to Polymer Science**, VCH Publ. Inc., New York 1997.
- Faez R., Reis C., Scandiucci P., Kosima O.K., Ruggeri G., de Paoli M.A. **Química Nova na escola** 1986;11:13.

- Flory P.J., Rehner J.J. **J. Chem. Phys.** 1943;11:521.
- Friedel G. **Ann. Physique** 1922;18:273.
- Gentleman D.J., Obando L.A., Masson J.F., Holloway J.R., Booksh K.S. **Anal. Chim. Acta** 2004; 515:291
- Ghosh S., Inganäs O. **Adv. Mater.** 1999,14:1214.
- Giroto E.M., Santos I.A. **Química Nova** 2002; 25: 639.
- Goodhew P.J., Humphreys F.J. **Electron Microscopy and Analysis.** Taylor & Francis Ltd, 4 Hohn Street, London WC1N2ET 1988.
- Gray G H., Winson P A. **Liquid Crystals and Plastic Crystals**, vol.1, Ellis Horwood Limited, New York 1974.
- Guilherme M.R., da Silva R., Rubira A.F., Geuskens G., Muniz E.C. **React. Funct. Polym.** 2004;61:233
- Guilherme M.R, de Moura M.R, Radovanovic E, Geuskens G, Rubira A.F, Muniz E.C., **Polymer** 2005, In Press.
- Gupta P., Vermani K., Garg S. **Drug Discov. Today** 2002;7:569.
- Gutowska A., Bae Y.H., Jacobs H., Feijen J., Kim S,W. **Macromolecules** 1994;27:4167.
- He J., Horie K., Yokota R. **Polymer** 2000;41:4793.
- Hendrick V., Muniz E.C., Geuskens G., Wérenne J. **Cytotechnology** 2001;36:49.
- Hoffman A.S. **Adv. Drug. Deliv. Rev.** 2002;43:3.
- Honerkamp C., Rice M.T. **Physica C: Superconductivity** 2003;11:388.
- Hoppe C.E., Galante M.J., Oyanguren P.A., Williams R.J.J. **Mat. Sci. Engin.:C** 2004;24:591.
- Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 1974;12:11.
- Jan L.S, S., Radiman M.A., Siddig S.V., Muniandy M.A., Jamali H.D. **Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.** 2004;251:43.
- Jandt K.D. **Surf. Sci.** 2001;491:303.
- Joung H.D., Freedman R.A. Física IV. Ótica e Física Moderna. São Paulo. Editora Addison Wesley. 2004.
- Ju H.K., Kim S.J., Lee Y.M. **J. Appl. Polym. Sci.** 2002;83:1128.
- Kane P.F., Larrabee F. **Characterization of Solid Surface**, New York: Plenum Press, 1974.
- Kaneko T., Nagasawa H., Gong J.P., Osada Y. **Macromolecules** 2004;37:187.
- Kelker H., Hatz R. with a contribution by Christian Schumann. **Handbook of Liquid Crystals**, Verlag Chemie 1980.

Kelker H. **Mol. Cryst. Liquid Cryst.** 1973;21:1.

Khamis M., Bulos B., Jumean F., Manassra A., Dakiky M. **Dyes and Pigm.** 2005;66:179.

Kim B.C., Spinks G.M., Too C.O., Wallace G.G., Bae Y.H., Ogata N. **React. Funct. Polym.** 2000;44:245.

Kimura N.M. **Dissertação de Mestrado**, DFI/UEM. Maringá,2003.

Kobayashi M., Chang Y.S., Oka M. **Biomaterials** 2005;26:3243.

Kulkarni A.R., Soppimath K.S., Aminabhavi T.M. **Pharm. Acta Helvitae** 1999;74:29.

Lammertink R.G.H., Kornfield J.A. **Macromolecules** 2003;36:9154.

Lee S.Y., Lin J.F., Lo Y.L. **Opt. Laser Eng.** 2005;43:704.

Lehman O.Z. **Phys. Chem** 1889;462:4.

Lester C.L., Smith S.M., Jarreth W.L., Guymon C.A. **Langmuir** 2003;19:9466.

Lu Y., Zhang L., Xiao P. **Polym. Degrad. Stab.** 2004;86:51.

Lu Y., Zhang L., Zhang X., Zhou Y. **Polymer** 2003;44:6689.

Mammana A.P., Schreiner M.A., Hamanaka M.H., Fernandes P.R.G. **Minicurso: Mostradores de Cristal Líquido** 2002. LTMI – CenPra. Ilhas Solteiras – SP.

Mattoso L.H.C., Faria R.M., Bulhões L.O.S., MacDiarmid A.G. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem** 1994;32:2147.

Montebault A., Viton C., Domard A. **Biomaterials** 2005;26:1633.

Montgomery D.C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, New York. 1997.

Mucha M. **Prog. Polym. Sci.** 2003;28:837.

Muniz E.C., Geuskens G. **J. Memb. Sci.** 2000;172:287.

Muniz E.C., Geuskens G. **Macromolecules** 2001;34:4480.

Muta H., Miwa M., Satoh M. **Polymer** 2001;42:6313.

Nielsen J.A., Birgeneau R.J., Kaplan M., Litster J.D., Safinya C.R. **Phys. Rev. Lett.** 1997;39:1668.

Ouchi T., Sasakawa M., Arimura H., Toyohara M., Ohya Y. **Polymer** 2004;54:1583.

Pristley E.G. **Introduction Liquid Crystals**, Plenum Press, New York 1979.

Punpocha S., Hoonsawat R, Tang I.M. **Solid State Commun.** 2004; 129:151.

Ramanitra H., Chanclou P., Vinouze B. **Mol. Cryst. Liquid Cryst.** 2003;404:57.

Reece D.A., Ralph S.F., Wallace G.G. **J. Membr. Sci.** 2005;249:9.

Reinitzer F. **Liq. Cryst.** 1989;5,1.

Reinitzer F. **Monatsch Chem** 1888;9:421.

Reis A.V., Cavalcanti O.A., Rubira A.F., Muniz E.C. **Inter. J. Pharm.** 2003;267:13.

Rocha-Filho R.C. **Química Nova na escola** 2000;12:11.

Rosso F., Barbarisi M., Petillo O., Margarucci S., Calarco A., Peluso G. **Mater. Sci. Engin. C.** 2003;23:371.

Salzner U. **Synth. Met.** 2001;119:215.

Sarangapani S., Tilak B.V., Chen C.P. **J. Electrochem. Soc.** 1996;143:3791.

Shahidi N., Teymour F., Arastoopour H. **Polymer** 2004; 45:5183.

Shapiro L., Cohen S. **Biomaterials** 1997;18:583.

Shirota H., Costner E.W. **J. Am. Chem. Soc.** 2001;123:51.

Shmakov S.L. **Fluid Phase Equilib.** 2004;219:269.

Tan J., Gemeinhart R.A., Ma M., Saltzman W.M. **Biomaterials** 2005;26:3663.

Tanabe Y., Furue H., Hatano J. **Mater. Sci. Eng.B** 2005, In Press.

Tanaka S., Norisuye T., Shibayama M. **Macromolecules**1999; 32:3989.

Tian H.Y., Deng C., Lin H., Sun J., Deng M., Chen X., Jing X. **Biomaterials** 2005;26:4209.

Van Vlack L. **Princípios de ciências dos materiais.** São Paulo, Edgard Bluchen, 1970.

Wang Y.G., Zhang X.G. **Soilid State Ionics** 2004;166:61.

Wahlstrom E.E. **Cristalografia Óptica.** Rio de Janeiro. Editora da USP. 1969.

Wieczoresk W., Fedrjanczyk Z., Stevens J.R. **Electrochim. Acta** 1995;40:13.

Wu Y., Zheng Y., Yang W., Wang C., Hu J., Fu S. **Carbohydr. Polym.** 2005;59:165.

Xianzheng Z., D Wu., Chu C.C.C.C. **Biomaterials** 2004;25:4719-4730.

Zeng M., Fang Z. **J. Membr. Sci.** 2004;245:95.

Zhang W., Lin J., Yu T., Lin S., Yang D. **Eur. Polym. J.** 2003;39:1635.

Zhang X., Hu Z., Li Y. **Polymer** 1998;39:2783.

Zhang X., Wu D., Chu C. **Biomaterial** 2004;25:3793.

Zhang X.Z., Lewis P.J., Chu C.C. **Biomaterials** 2005;26,3299.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)