

Referências Bibliográficas

- [1] G. G. Wallace, G. M. Spinks e P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic Publishing Company, Pensilvânia, (1997).
- [2] L. O. Faria e R. L. Moreira, *Journal of Polymer Science*, **37**, 2996, (1999).
- [3] P. Dutta, S. Biswas, W. Ghosh, S. K. De e S. Chatterjee, *Synthetic Metals*, **122**, 455, (2001).
- [4] C. O. Yoon, Reghu M., D. Moses, Y. Cao e A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **69**, 255, (1995).
- [5] G. Paasch, B. Schmeißer, A. Bartl, H. Naarmann, L. Dunsch e W. Göpel, *Synthetic Metals*, **66**, 135, (1994).
- [6] G. Odian, *Principles of Polimerization*, John Wiley & Sons, Nova York, (1991).
- [7] M. K. Ram, M. Adami, P. Faraci e C. Nicolini, *Polymer*, **41**, 7499, (2000).
- [8] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry - An introduction*, Oxford University Press, Oxford, (1999).

- [9] M. J. van der Sluijs, A. E. Underhill e B. N. Zaba, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **20**, 1411, (1987).
- [10] M. Makhlouki, J. C. Bernède, M. Morsli, A. Bonnet, A. Conan e S. Lefrant, *Synthetic Metals*, **62**, 101, (1994).
- [11] A. Malinauskas, *Polymer*, **42**, 3957, (2001).
- [12] J. O. Iroh e K. Levine, *Journal of Power Sources*, **117**, 267, (2003).
- [13] C. W. Lin, J. B. Hwang e C. R. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, **55**, 139, (1998).
- [14] C. W. Lin, J. B. Hwang e C. R. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 114, (1999).
- [15] S. S. Feng, G. Ruan e Q. T. Li, *Biomaterials*, **25**, 5181, (2004).
- [16] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *Journal of Applied Physics*, **93-5**, 2723, (2003).
- [17] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *Synthetic Metals*, **135-136**, 447, (2003).
- [18] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *Materials Characterization*, **50**, 223, (2003).
- [19] N. V. Bhat, A. P. Grade e V. A. Bambole, *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 2511, (2001).
- [20] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymer* John Wiley & Sons, Nova York, (1977).

- [21] H. C. F. Martens, H. B. Brom, J. A. Reedijk, S. M. C. van Bohemen, I. Couronne e J. Fournier, *Synthetic Metals*, **102**, 1236, (1999).
- [22] P. G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3631, (1990).
- [23] M. Chakraborty, D. C. Mukherjee e B. M. Mandal, *Synthetic Metals*, **98**, 193, (1999).
- [24] M. K. Ram, M. Adami, P. Faraci e C. Nicolini, *Polymer*, **41**, 7499, (2000).
- [25] T. F. Otero e J. M. Sasiñena, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **412**, 109, (1996).
- [26] X. Cui, J. F. Hetke, J. A. Wiler, D. J. Anderson e D. C. Martin, *Sensors and Actuators A*, **93**, 8, (2001).
- [27] C. Arribas e D. Rueda, *Synthetic Metals*, **79**, 23, (1996).
- [28] L. Ruangchuay, A. Sirivat e J. Schwank, *Talanta*, **60**, 25, (2003).
- [29] M. Nikpour, H. Chaouk, A. Mau, D. J. Chung e G. Wallace, *Synthetic Metals*, **99**, 121, (1999).
- [30] M. Omastová, J. Pavlinec, J. Pionteck, F. Simon e S. Kôšina, *Polymer*, **39-25**, 6559, (1998).
- [31] P.-D. Hong, J.-H. Chen e H.-L. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 2477, (1998).
- [32] G. J. Lee, Y. K. Jang, W. S. Kim e T. K. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5083, (1999).

Capítulo 5

Espectroscopia de impedância em nanopartículas de polipirrol e ferro

5.1 Introdução

Em uma solução *verdadeira*, quando uma substância é dissolvida por completo no interior de uma outra as partículas devem ter dimensão molecular: apenas algumas poucas moléculas do soluto podem episodicamente formar agregados momentâneos com uma dimensão inferior a 1nm. Por sua vez, em uma solução *real*, as partículas de soluto e solvente têm tamanhos comparáveis, sendo o soluto aleatoriamente disperso através do volume do solvente [1]. Porém, outra importante classe de soluções necessita ser considerada, no caso em que as partículas de soluto são muito maiores em tamanho do que as moléculas do solvente. Soluções desse tipo são chamadas de *dispersões coloidais*.

Existem, por exemplo, moléculas que individualmente são maiores que

1nm em tamanho. Se essas macromoléculas vierem a ser dispersadas através de um fluido, devem formar uma solução coloidal. Proteínas, diversos polímeros naturais e muitos polímeros sintéticos encaixam-se nesse caso, e de fato o nome colóide (de origem grega, com o mesmo significado de cola) [1] sugere a alteração na viscosidade da solução contendo tais espécies químicas.

Estruturas coloidais vêm sendo cada vez mais aplicadas na indústria e na solução de problemas ambientais [2], das quais podemos destacar:

- Na indústria de papel, a textura e o brilho do produto são conferidos pelo controle do tamanho e da natureza dos colóides formados.
- As tintas usadas em canetas, máquinas copiadoras e cosméticos são soluções coloidais.
- Colóides estão presentes em diversas etapas de fabricação de produtos cerâmicos com elevada resistência à fratura, usados em próteses médicas e indústrias de carros.
- Soluções coloidais são usadas na extração de óleo de depósitos geológicos.
- Colóides são também usados no processamento de comida e na indústria de empacotamento.

Além da importância desse tipo de soluções em problemas de engenharia, agricultura, biologia e medicina, a ciência de colóides tem encontrado aplicação na redução dos efeitos nocivos do desenvolvimento tecnológico. Muitos problemas ambientais são causados pela presença de materiais coloidais não desejados. Nesse caso, as propriedades adsorptivas de colóides podem ser usadas, para concentrar e recobrir produtos industriais (especialmente íons metálicos) na água [1], facilitando sua remoção.

Um avanço considerável tem sido verificado na pesquisa de sistemas coloidais contendo polímeros condutores [3, 4, 5], onde se espera que as propriedades físicas e químicas não usuais que os caracterizam possibilitem aplicações tanto no campo da biomedicina [6], quanto na microeletrônica e em diferentes áreas da indústria da informação [7]. Outra possibilidade refere-se à sua utilização como camada protetora contra corrosão [8, 9, 10].

Uma tendência recente na área é a da introdução de nanopartículas metálicas [11, 12] no interior das micelas coloidais onde freqüentemente já se fazem presentes cadeias de um polímero condutor. Materiais orgânicos que apresentam simultaneamente caráter condutivo e propriedades ferromagnéticas são usados em baterias, mostradores eletroquímicos e dispositivos que explorem suas propriedades óticas não-lineares, como também protetores eletromagnéticos e materiais absorvedores de microondas, para uso, por exemplo em sistemas anti-radar [13].

Neste capítulo, apresentamos os resultados de uma investigação na qual foram preparadas e caracterizadas nanopartículas de polipirrol incorporadas ao núcleo de micelas esféricas de um surfactante padrão: o lutrol F68 (BASF, EUA). Dentre as técnicas de caracterização disponíveis no DF-UFPE, nos utilizamos de medidas de absorção na região do UV-vis, microscopia eletrônica de varredura e da obtenção de espectros de impedância; com essa última nos foi possível examinar os processos de transporte e de polarização de carga na superfície e ao longo do volume das esferas. Em uma segunda etapa deste trabalho, introduzimos nanopartículas de ferro no núcleo das esferas. Com isso, obtivemos um novo tipo de material cujas propriedades condutivas são determinadas não apenas pelo transporte ao longo das cadeias do polímero condutor, mas também pelo teor de ferro englobado sob forma de nanopartículas presentes nas micelas. Descreveremos a seguir, separadamente, as

etapas desse trabalho[14].

5.2 Nanopartículas de PPY

5.2.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras de soluções coloidais contendo cadeias de polímero condutor [15] no interior das micelas de surfactante, partimos de 10mL de uma solução aquosa contendo 0,7g de lutrol, na qual foram introduzidos 173 μ L de pirrol. Sob agitação, os monômeros de pirrol são incorporados ao interior das micelas, após o que 400 μ L de uma solução de cloreto férrico a uma concentração de 1M são introduzidos no béquer. Dada a característica oxidativa do cloreto férrico, tem início o processo de polimerização, que ocorre tanto no interior das esferas quanto eventualmente fora das mesmas (com a presença do surfactante é acelerado o processo de polimerização, uma vez que passam a surgir inúmeros pontos para reação de polimerização [16]). Para separar as cadeias de polipirrol formadas fora das micelas daquelas que foram polimerizadas em seu interior, foi feita uma filtração mecânica (com a utilização de papel de filtro qualitativo), o que permitiu com que apenas as menores partículas, ou seja, as menores esferas de lutrol (incluindo as nanoesferas) contendo cadeias de PPY permaneçam em solução.

Essa passou a ser considerada a solução-mãe para o restante do experimento, isto é, aquela para a qual existe a maior quantidade de nanoesferas, e portanto a máxima densidade de partículas a ser caracterizada. Através de diluições sucessivas dessa solução-mãe, variamos de maneira controlada a densidade de partículas em solução, o que nos permitiu inferir sobre como as nanopartículas contribuiriam para o mecanismo global de condução.

Para obtermos filmes sólidos a partir das soluções preparadas, misturamos

a solução contendo as nanopartículas com uma quantidade fixa de álcool polivinílico (0,5284g), mantendo o sistema sob agitação mecânica até obter a solubilização completa, do que resultou uma solução extremamente viscosa, de aspecto gelatinoso [17, 18]. Para analisarmos a influência desse meio dielétrico (o PVA) [19] sobre a resposta elétrica das partículas, utilizamos a fase em “gel” [20]: ao permitir com que toda a água evaporasse da solução, obtemos por fim um filme auto-suportável de álcool polivinílico contendo as nanopartículas do polímero condutor. Assim, os resultados apresentados correspondem a 3 diferentes tipos de amostras:

1. Fase aquosa (lutrol-PPY)
2. Fase ‘gel’, lutrol-PPY na presença de PVA.
3. Filme sólido contendo PVA + nanopartículas.

5.2.2 Resultados experimentais

Absorção ótica

A primeira técnica de caracterização utilizada para o estudo das amostras foi a absorção ótica na região do UV-vis, uma vez que com ela é possível determinar o grau de presença das cadeias poliméricas no meio. É conhecido que o surgimento de uma banda de absorção na região de comprimentos de onda da ordem de 800nm é característica da presença de defeitos conformacionais do tipo pólaron [21], o que passa a ser usado para estimar a quantidade relativa das cadeias do polímero condutor (que contém tais defeitos) no interior da solução. Como podemos ver na Fig. 5.1, à medida em que cresce a concentração de nanopartículas em água, aumenta a intensidade da banda característica de pólarons [21], o que mostra a maior quantidade de

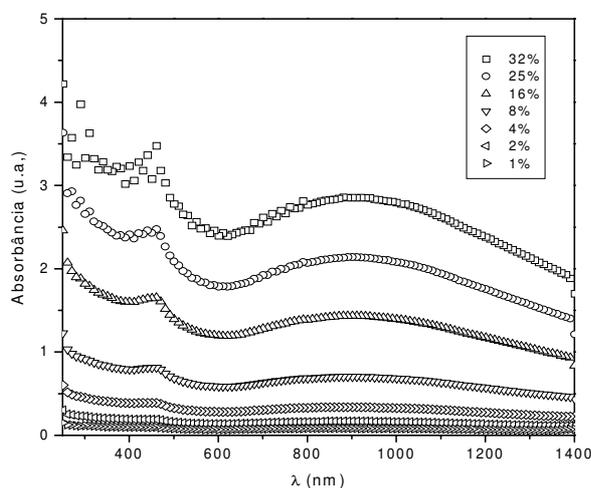


Figura 5.1: Absorção óptica no UV-vis para soluções aquosas contendo micelas de lutrol incorporadas às cadeias de PPY (u.a.≡unidade arbitrária).

polímero condutor no meio sob teste. Tomando a maior absorbância medida (na região da banda de pólarons) como função da concentração de nanopartículas, Fig. 5.2, verificamos que a dependência é essencialmente linear, o que significa que existe uma relação direta entre o número de nanoesferas e a intensidade da absorção. É importante ressaltarmos que as concentrações utilizadas nesse experimento são relativamente baixas, uma vez que a solução com maior quantidade de partículas é bastante escura, ou seja, absorve uma grande fração da luz incidente, o que faz com que haja saturação do experimento de detecção.

Medidas de impedância

Para as medidas de impedância utilizamos soluções com concentrações de PPY de 100%, 83,3%, 66,6%, 50%, 33,3% e 16,6% relativas em massa

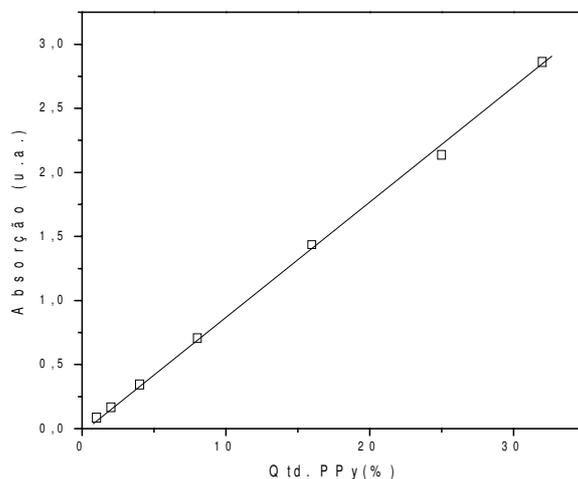


Figura 5.2: Intensidade dos picos de absorção das soluções versus quantidade relativa à solução mãe (u.a.≡unidade arbitrária).

à solução-mãe. Para cada uma dessas amostras variamos a frequência do campo elétrico incidente entre os limites de 1Hz e 1MHz. O valor medido para a parte real da impedância (Z') é apresentado na Fig. 5.3. Como podemos verificar, o aumento na concentração de partículas coloidais contendo cadeias do polímero condutor tende a reduzir a impedância do meio, elevando o nível de condução elétrica ao longo da solução. Enquanto que na região de mais baixas frequências pode ser identificado a influência da polarização dos eletrodos na resposta elétrica do sistema [22], para frequências maiores ocorre a predominância completa da resposta elétrica associada à presença de cargas livres. (Note que acima de 100Hz para qualquer uma das amostras Z' não mais varia com a frequência, ou seja, o meio adquire um caráter altamente dissipativo).

Após introduzirmos o PVA no meio, (o que faz com que a solução passe

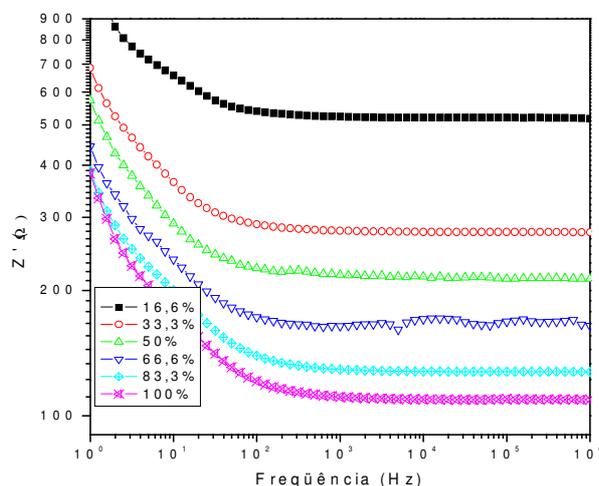


Figura 5.3: Resposta dielétrica da solução aquosa contendo as nanopartículas de PPY em diferentes concentrações (% em peso).

a ter o aspecto de um gel), novas medidas de impedância foram realizadas, sendo os resultados correspondentes apresentados na Fig. 5.4. Como podemos perceber, a tendência geral observada para os resultados da Fig. 5.3 é mantida (ou seja, o aumento na quantidade de nanopartículas tende a reduzir a impedância da solução).

No entanto, cabe destacar algumas diferenças sutis em relação ao caso anterior. É importante notarmos que com a introdução do álcool polivinílico no meio tivemos (para todos os casos) não apenas uma elevação geral no nível de impedância mas também uma menor dependência da resposta elétrica com a concentração de nanopartículas. Esse comportamento fica ainda mais evidente se observarmos a curva referente à parte real da impedância (Z') a 1kHz como função da concentração das nanopartículas, Fig. 5.5. Note na curva referente ao PPY a existência de um único ponto em que a resposta da

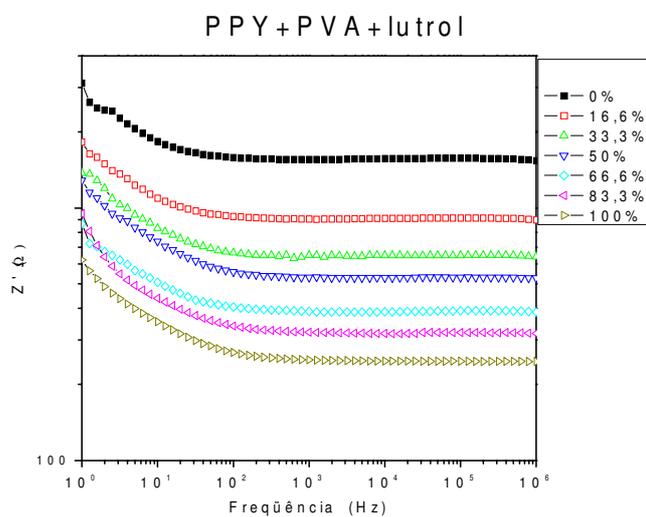


Figura 5.4: Resposta dielétrica de soluções aquosas contendo PVA entre as nanopartículas de PPY (% em peso).

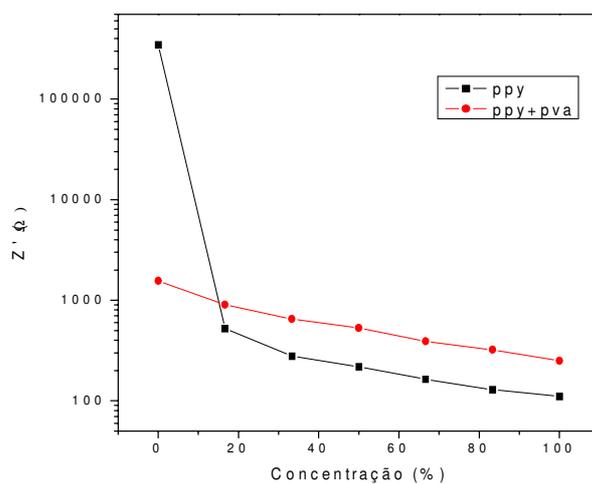


Figura 5.5: Comparação entre os valores para a parte real da impedância a 1kHz de soluções contendo lutrol-PPY em termos da presença de PVA.

impedância é mais elevada do que no caso em que o PVA foi adicionado ao meio: esse ponto refere-se à concentração nula de lutrol-PPY, ou seja, corresponde à comparação entre as impedâncias de soluções sem a presença das nanopartículas de material condutor. Em todos os outros casos, vemos que o nível de impedância quando o PVA está presente na solução é superior ao obtido quando as nanopartículas estão dispersas em solução puramente aquosa. Isso é consequência da introdução de uma matriz dielétrica na solução aquosa [23], o que faz com que surja uma estrutura que inibe o processo de condução por percolação entre as superfícies das esferas [24]. Dessa forma passamos a ter uma menor variação do nível de impedância para a mesma densidade de nanopartículas em solução. Assim, a elevação no nível de impedância pode ser visto também como a resposta do sistema à introdução de um meio cuja condutividade é mais baixa que a do sistema original, o que leva o nível de condução global a ser reduzido.

Tomando o inverso da parte real da impedância para essa mesma frequência (1kHz) (para a qual existe a predominância do transporte por cargas livres) torna-se ainda mais claro o efeito da introdução do PVA no meio (Fig. 5.6). A dependência passa a ser praticamente linear da resposta elétrica como função da concentração de nanopartículas em solução e a faixa de variação de $1/Z'$ da solução puramente aquosa é maior que aquela que contém o PVA. Realizando a regressão linear para esses pontos

$$\frac{1}{Z'_{PVA}} = 5,04135e^{-4} + 3,23596e^{-5}C \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{Z'_{H20}} = 2,94881e^{-4} + 8,82037e^{-5}C \quad (5.2)$$

vemos que existe um termo independente da concentração, o que refletiria a condutância na ausência das nanopartículas. Por sua vez, os coeficien-

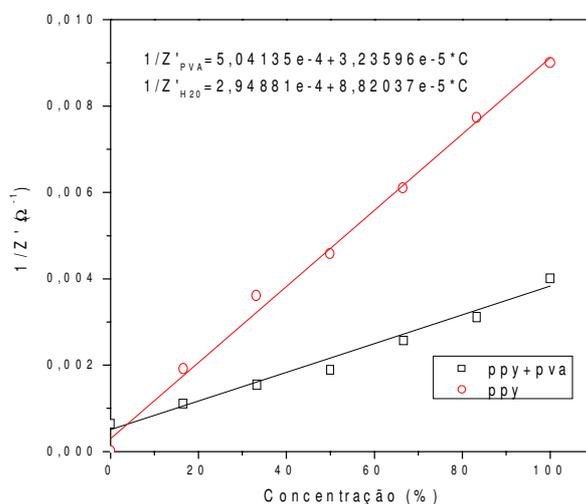


Figura 5.6: Comparação entre os valores medidos de $1/Z'$ a 1kHz de soluções contendo lutrol-PPY em termos da presença de PVA.

tes lineares das Eqs. 5.1 e 5.2 estão associados a um parâmetro intrínseco que relaciona a condutância por unidade de concentração das nanopartículas introduzidas em solução. Como poderíamos esperar, a presença da matriz dielétrica reduz essa dependência.

Finalmente, ao permitir que ocorra a evaporação completa do solvente (à temperatura ambiente) conseguimos obter um filme auto-sustentável de álcool polivinílico que incorporasse as nanoesferas lutrol-PPY. Uma maneira de visualizar a presença de tais partículas é usar a microscopia eletrônica de varredura para a análise da superfície dos filmes formados. Nas Figs. 5.7 e 5.8 são mostradas as imagens obtidas para as faces das amostras correspondendo à 32% e 50% da densidade original de partículas (referente à solução mãe).

Como podemos verificar, as partículas de formato esférico deixam sua marca na superfície do filme de álcool polivinílico, o que nos permite estimar

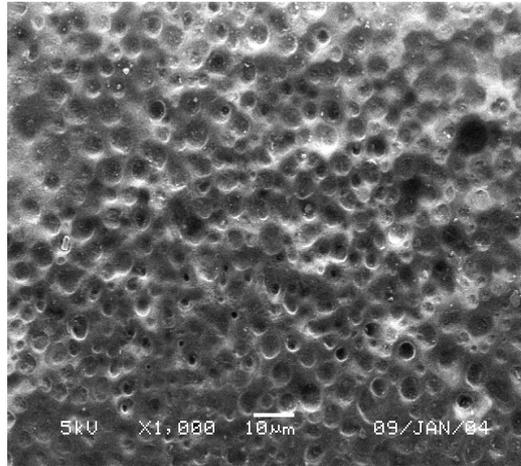


Figura 5.7: Microscopia eletrônica da superfície de filme de PVA com densidade de partículas de lutrol-PPY de 32% em relação à concentração inicial.

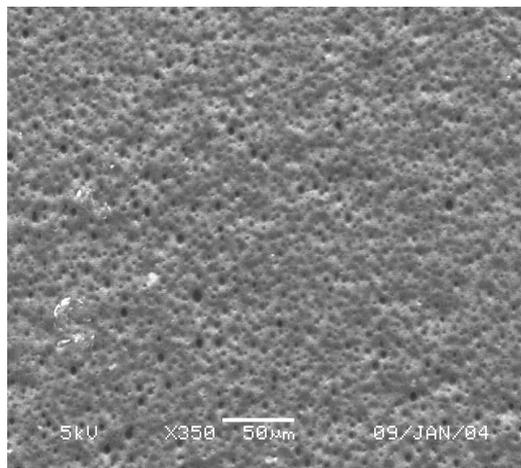


Figura 5.8: Microscopia eletrônica da superfície de filme de PVA com densidade de partículas de lutrol-PPY de 50% em relação à concentração inicial.

a distribuição de tamanho dessas partículas quando em solução. O fato de que apenas os moldes das esferas, e não elas próprias, estarem presentes na superfície do filme é um sinal de que fora da solução aquosa as micelas não apresentam boa estabilidade ambiental.

Esses filmes sólidos contendo as nanopartículas foram então utilizados como dielétrico em um capacitor de placas paralelas, permitindo assim com que tenhamos a resposta ao longo de seu o volume. Na Fig. 5.9 são apresentados os diagramas RX (resistência-reatância) característicos para filmes com 16%, 32% e 50% da densidade de partículas da solução mãe. Como

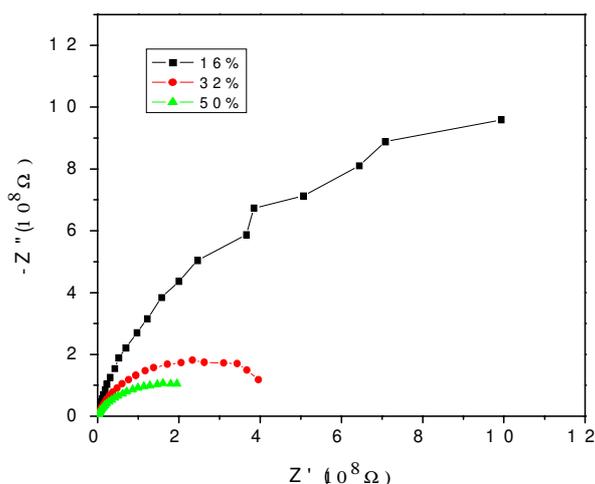


Figura 5.9: Diagramas RX para filme sólido de PVA contendo diferentes densidades de partículas, variando de 16% a 50% (% em peso).

vimos no Cap. 1, o raio característico do diagrama RX denota o balanço entre o caráter isolante/condutor de um dado sistema, no sentido de que se um maior raio é encontrado, pode-se concluir que os processos de polarização são dominantes para o sistema, ou equivalentemente, que menos mecanismos

de transporte de carga estão presentes [20]. É nesse sentido que devemos interpretar os resultados acima. Com a redução no número de partículas há uma conseqüente redução no nível de condução do sistema, o que faz com que tenhamos um aumento no raio do diagrama. Portanto a seqüência crescente dos raios para as amostras com concentrações de 50%, 32% e 16%, respectivamente, representa uma redução no total de caminhos de percolação para a corrente, em conseqüência da diminuição progressiva do número de partículas nas amostras analisadas.

5.3 Nanopartículas de PPY com núcleo de ferro

Caracterizadas as propriedades dielétricas de partículas contendo polímero condutor em seu núcleo, e como decorrência do grande interesse no estudo de interação polímero-partículas magnéticas [7, 25], resolvemos introduzir nessa estrutura composta partículas de ferro para analisarmos como a condução no meio é afetada pela interação metal-polímero.

5.3.1 Preparação das amostras

Para a preparação das amostras utilizamos 194,72g de hidróxido de amônio (NH_4OH) diluído em 1L de água, 5,4g de cloreto férrico hexa hidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) e 2,8g sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) [13]. Inicialmente dispõe-se o cloreto férrico e o sulfato ferroso em um béquer, e a mistura é dissolvida em 200mL de água deionizada, após o que a solução é transferida para um balão de 3 bocas. Sob atmosfera de nitrogênio, e com monitoração do pH, é agitada intensamente a solução durante 30 minutos.

Terminado o processo verifica-se que o pH da solução obtida é de 1,7, sendo adicionado em seguida a solução de NH_4OH até que o pH do meio atinja o valor de 8, o que faz com que a solução deixe sua coloração alaranjada para se tornar enegrecida. Após essa etapa, o sistema é agitado por mais 12 horas. As partículas de ferro formadas podem ser magneticamente separadas da solução pela colocação de um peça imantada no fundo do balão, permitindo com que a solução possa ser retirada enquanto as partículas metálicas permaneçam no recipiente.

Uma vez obtidas as partículas magnéticas, podemos proceder da mesma forma que na preparação das nanopartículas de lutrol contendo apenas polímero condutor; neste caso, porém, as partículas magnéticas passam a ser também incorporadas ao núcleo das micelas. Para a obtenção dessas nanopartículas utilizamos dois surfactantes diferentes: o dodecil sulfato de sódio [26] e o lutrol F68. No caso do SDS foi verificado que sua introdução junto ao PPY reduz bastante o grau de rugosidade da amostra [27, 28], permitindo uma melhor adesão do filme polimérico ao substrato, o que potencializa o seu uso como tinta anti-corrosiva.

Para a preparação das amostras, inicialmente o surfactante e o monômero são dispersos na solução aquosa contendo as partículas magnéticas. Feita a diluição do conjunto (com a subsequente formação das micelas) é feita a introdução de $400\mu L$ de solução aquosa de cloreto férrico a 1M, levando à polimerização dos monômeros encapsulados (com as partículas magnéticas em seu núcleo).

As amostras foram preparadas variando-se simultaneamente a quantidade de pirrol e ferro, de modo que para duas amostras distintas as quantidades relativas variassem inversamente, ou seja, o aumento no teor de PPY corresponde a uma menor quantidade de ferro. Para tanto, preparamos 18 amostras

(conjuntos de nove amostras com dois surfactantes distintos), com a quantidade de pirrol variando desde zero até $173\mu\text{L}$ e o teor das nanopartículas de ferro indo de 1mL da solução mãe até zero. Nas tabelas 5.1 e 5.2 é feita a descrição de cada amostra, determinando a respectiva quantidade de ferro e de polímero condutor.

Amostras	Pirrol vol(μL)	Ferro vol(mL)	Pirrol(%)	Fe(%)
1	0,00	0,00	0	0
2	173,00	0,00	100	0
3	147,00	0,10	85	10
4	121,00	0,25	70	25
5	95,00	0,40	55	40
6	69,00	0,55	40	55
7	43,25	0,70	25	70
8	17,30	0,85	10	85
9	0,00	1,00	0	100

Tabela 5.1 - Descrição das amostras em termos da quantidade em massa e percentual de polímero condutor e ferro, considerando-se como surfactante o lutrol - 7% em massa.

Amostras	Pirrol vol(μ L)	Ferro vol(mL)	Pirrol(%)	Fe(%)
10	0,00	0,00	0	0
11	173,00	0,00	100	0
12	147,00	0,10	85	10
13	121,00	0,25	70	25
14	95,00	0,40	55	40
15	69,00	0,55	40	55
16	43,25	0,70	25	70
17	17,30	0,85	10	85
18	0,00	1,00	0	100

Tabela 5.2 - Descrição das amostras em termos da quantidade em massa e percentual de polímero condutor e ferro, considerando-se como surfactante o dodecil sulfato de sódio - 0,35% em massa.

5.3.2 Resultados experimentais

Em uma tentativa de caracterizar a distribuição e a natureza dos materiais contidos nas amostras sob análise, introduzimos alíquotas da solução contendo as nanopartículas sobre pequenos cilindros metálicos (estubes) usados para análise de microscopia eletrônica. Evaporado o solvente (água), depositamos ouro na superfície do filme que se formou sobre os estubes, registrando por microscopia eletrônica de varredura a estrutura química e a dimensão das partículas formadas.

Para constatar a estrutura química das amostras preparadas realizamos o experimento de EDS (espectrometria dispersiva de energia) das amostras no microscópio eletrônico Jeol JSM-5900. A quantidade percentual de cada elemento na composição das amostras 9, 15, 16 e 17 é apresentada na

Fig. 5.10.

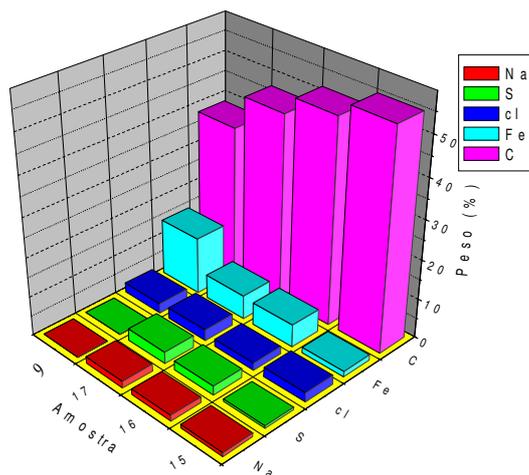


Figura 5.10: Estudo quantitativo dos elementos encontrados nas amostras a partir da técnica de EDS.

Dos elementos mapeados pela EDS, vemos que apenas a amostra 9 não apresenta sódio e enxofre, uma vez que essa é a única dentre as analisadas em que o surfactante não é o dodecil sulfato de sódio. O cloro apresentado em todas as curvas refere-se àquele que é introduzido no cloreto férrico, para permitir a polimerização no interior das micelas. O aspecto mais interessante para essa análise é o fato de caracterizar a introdução progressiva de ferro enquanto que o total de polímero é reduzido, o que se mostra em concordância com o apresentado nas Tabelas 5.1 e 5.2. Ordenando as amostras de acordo com a maior quantidade de ferro, verificamos a seguinte seqüência: 15,16,17,9; que é exatamente a seqüência inversa para a quantidade de carbono. Essa é uma consequência imediata do fato de ser essa a ordem crescente de quantidade de ferro introduzido enquanto que simultaneamente menos

polímero condutor era incluído no filme.

O registro das imagens foi feito pelo microscópio eletrônico de varredura nas amostras analisadas sendo tais micrografias apresentadas das Figs. 5.11 a 5.15.

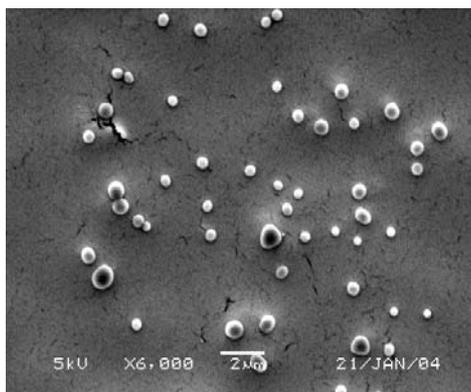


Figura 5.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas a partir da solução 8 (aumento de 6.000X).

Nas Figs. 5.11 e 5.12 são mostrados imagens obtidas a diferentes resoluções da amostra 8; aquela que apresenta maior quantidade de nanopartículas de ferro na presença do polímero condutor (Tabela 5.1). Vemos que o formato das partículas é razoavelmente esférico com diâmetro de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

No entanto, como mostrado nas Figs. 5.13 e Fig. 5.14 quando o polímero condutor não está presente em solução (amostra 9) o formato obtido para as partículas se torna bastante diferente: as nanopartículas assumem um formato cúbico, o que nos sugere ser essencial a presença do polímero condutor no interior da micela para que a mesma venha a adquirir o formato esférico.

Por sua vez, a influência da natureza do surfactante sobre o formato das micelas pode ser vista na Fig. 5.15, onde é apresentada uma imagem de

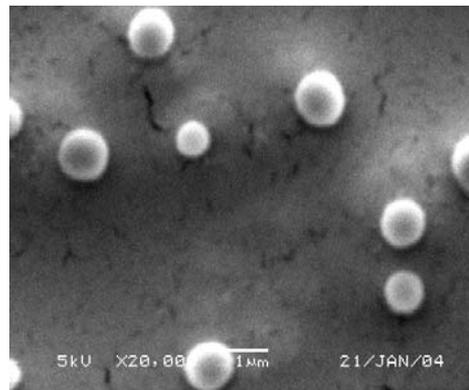


Figura 5.12: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas a partir da solução 8 (aumento de 20.000X).

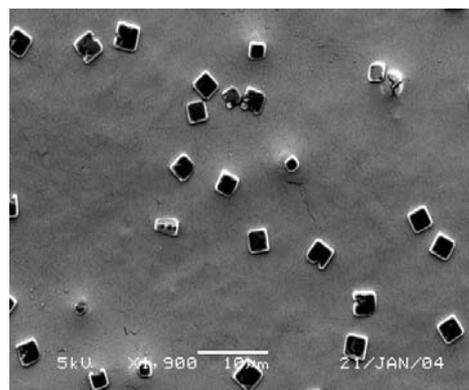


Figura 5.13: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas a partir da solução 9 (aumento de 1.900X).

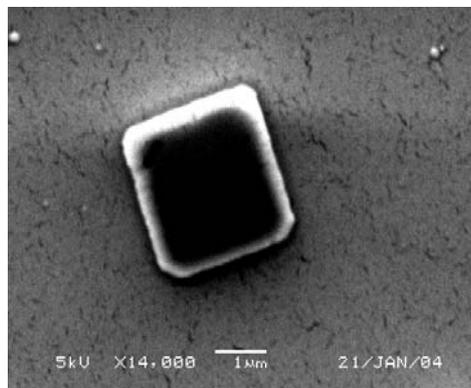


Figura 5.14: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas a partir da solução 9 (aumento de 14.000X).

MEV para um filme obtido a partir de uma solução aquosa de SDS sem a presença de PPY (amostra 18). Como pode ser visto, as partículas formadas apresentam uma forma irregular, ressaltando assim a importância do surfactante para a obtenção de sistemas mais estruturados. Com o intuito de melhor entender os processos de interação entre as nanopartículas de ferro e o polímero condutor realizamos também medidas de impedância para as diferentes soluções preparadas. Para tanto, introduzimos lâminas de aço paralelas (com dimensão de 20mm x 25mm e separadas por 2cm) em um béquer contendo 10mL da solução sob teste, o que nos permitiu caracterizar suas partes real e imaginária na faixa de frequências entre 1Hz e 1MHz. Os resultados correspondentes são mostrados na Fig. 5.16.

Podemos observar que de todas as curvas obtidas aquela que tem comportamento mais díspare é justamente a referente à solução 9, na qual não foi introduzido o polímero condutor. Esse é mais um indicativo de que a resposta dielétrica é uma ferramenta extremamente eficaz na correlação entre a resposta macroscópica e a estrutura nanoscópica do sistema; podemos

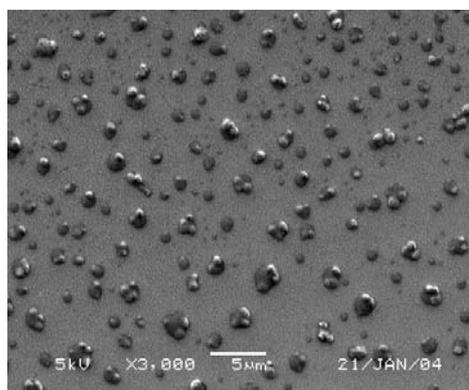


Figura 5.15: Imagem de MEV das partículas contidas na solução 18 (agregados de SDS englobando as partículas de ferro na ausência de PPY) com aumento de 3.000X.

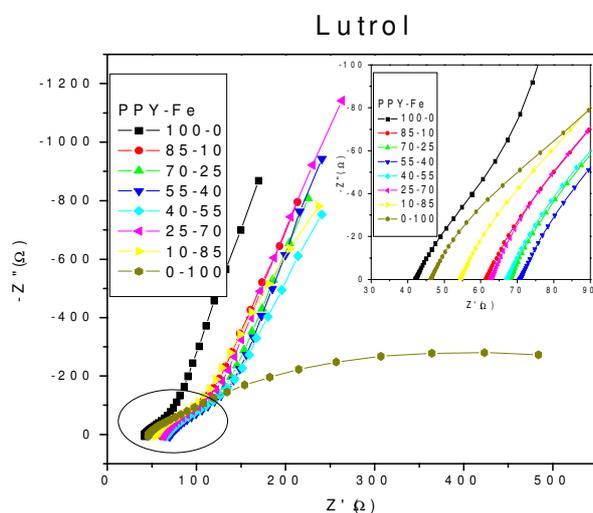


Figura 5.16: Diagramas RX obtidos para diferentes soluções de lutrol contendo concentração variável de PPY e ferro no interior das nanopartículas.

correlacionar a não inserção do polímero à formação de minúsculos cubos, o que altera por completo a resposta dielétrica do sistema no regime de baixas frequências. Por outro lado vemos que a resposta é efetivamente alterada no regime de baixas frequências, o que nos sugere que o ferro passa a interagir com o aço constituindo um ‘pseudo-eletrodo’ cuja resposta em baixas frequências difere dos outros casos em que o PPY está presente. De certa forma o polímero condutor tem o papel de mediar a interação entre as partículas de ferro e o eletrodo utilizado.

Na janela inserida no canto superior direito da Fig. 5.16 é mostrada em ampliação a seqüência de interseção de Z' com o eixo correspondente à $Z'' = 0$. Vemos que não existe um comportamento monotônico no valor de Z' (para $Z''=0$) com relação à variação na concentração de polímero, podendo ser identificado um ponto de máximo quando relacionamos a impedância da solução com a quantidade de polímero.

Para examinar até que ponto esses resultados poderiam ser afetados pela natureza do surfactante, realizamos medidas semelhantes utilizando o SDS no lugar do lutrol. Os resultados referentes ao diagrama RX são mostrados na Fig. 5.17. Note que mais uma vez temos uma amostra cuja resposta elétrica difere bastante das outras (em especial no limite de baixas frequências) em que o polímero condutor não está presente.

Por sua vez, para compararmos a resposta elétrica como função do surfactante usado, determinamos o valor de Z' de cada curva quando $Z'' = 0$, que é a situação em que se tem a menor contribuição dos efeitos de polarização do eletrodo, permitindo assim uma melhor caracterização dos processos de polarização no volume da amostra. Na Fig. 5.18 apresentamos as curvas referentes a soluções coloidais preparadas usando os surfactantes lutrol e SDS.

Podemos ver que o comportamento é bastante similar para os dois surfac-

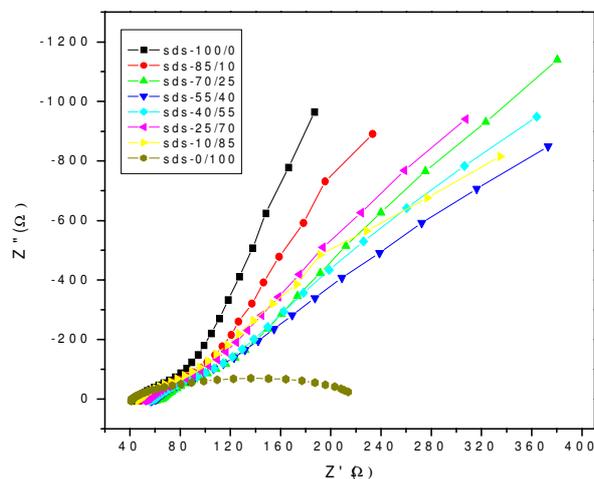


Figura 5.17: Diagramas RX obtidos para diferentes soluções de SDS contendo concentração variável de PPY e ferro no interior das nanopartículas.

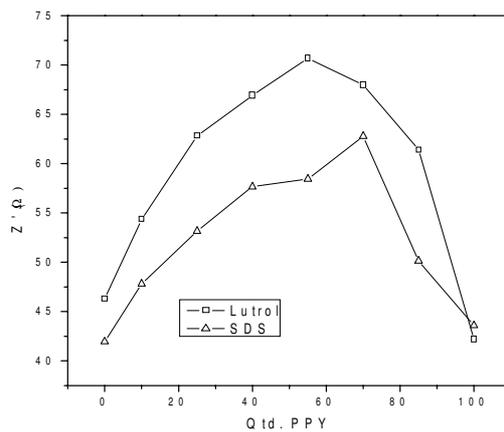


Figura 5.18: Valores de Z' (para $Z''=0$) para soluções contendo micelas de lutrol e SDS versus concentração de PPY.

tantes. Para ambos os casos, o valor de Z' passa por um máximo a uma dada concentração intermediária de polipirrol e ferro, ocorrendo no entanto uma diferença na posição desse máximo como função do surfactante. Para melhor entender o por quê da existência desse máximo, analisemos separadamente os dois casos-limite possíveis:

- Quando introduzimos a máxima quantidade de polipirrol sem a presença de nanopartículas metálicas (ou seja, 100% de PPy-lado direito da curva) a impedância atinge o mínimo. Por sua vez, quando diminuimos a quantidade de polímero condutor presente em solução, e simultaneamente elevamos a densidade de partículas magnéticas, temos o crescimento da impedância, o que nos faz crer que nesse regime a condutância seja determinada preferencialmente pela concentração do polímero condutor em solução.
- Ao continuar a diminuir o teor de PPY, a impedância cresce até um limite em que a quantidade de polímero condutor deixa de controlar a resposta elétrica global, passando a dominar o incremento na quantidade de partículas magnéticas em solução. Com isso, passamos a ter uma diminuição no nível de impedância do meio, sendo crítica nessa situação a densidade de partículas magnéticas.

Verificamos assim que existem processos competitivos a determinar a natureza da resposta elétrica do sistema e o valor de sua impedância, de acordo com a quantidade relativa de polímero presente nas micelas:

a) no regime de elevada concentração polimérica os processos de transporte são essencialmente definidos pelo *hopping* dos portadores ao longo e entre as cadeias poliméricas [29]. De acordo com o esquema adotado para a preparação das diferentes soluções, nessa faixa de concentrações, a densidade

de partículas magnéticas é pequena: podemos então visualizar as cadeias poliméricas como contribuindo para ‘impedir’ ou dificultar os processos de transporte através das partículas magnéticas, que se encontrariam enoveladas pelas cadeias de polipirrol, estas sim determinantes do nível de condução do meio.

b) quando a densidade de cadeias poliméricas diminui, e a concentração de nanopartículas magnéticas cresce, outro mecanismo de condução passa a ser então ativado, com a circulação da corrente se dando através das partículas magnéticas, em um processo de condução praticamente metálico. Se tomarmos a derivada nas duas regiões da curva na Fig. 5.18, temos como avaliar a influência da introdução do ferro e de polímero condutor na taxa de variação da impedância, como mostra a Fig. 5.19. Calculando a regressão linear para

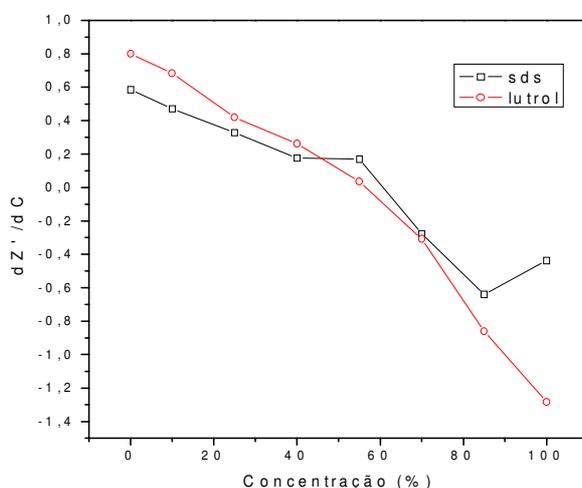


Figura 5.19: Comparação entre os valores de dZ'/dC ($Z'' = 0$) para as soluções com o lutrol e SDS versus concentração de PPY.

cada um dos trechos obtemos

$$\frac{dZ'}{dC_1} = 0,80316 - 0,01396C_1 \quad (5.3)$$

$$\frac{dZ'}{dC_2} = 1,94427 - 0,03248C_2 \quad (5.4)$$

sendo C_1 e C_2 as concentrações baixa e alta (em %) de polipirrol, e que correspondem respectivamente ao lado esquerdo e direito da curva em 5.18. Considerando em primeira aproximação que a dependência com a concentração é fraca, temos que no limite de elevada concentração de polímero condutor a derivada é duas vezes superior em relação ao caso de elevada concentração de partículas magnéticas, o que nos permite acreditar que a introdução de mais polímero leva efetivamente a um sistema mais condutor, uma vez que intrinsecamente seu efeito sobre os mecanismos de transporte mostra ser dominante em relação ao das partículas magnéticas.

Com referência às propriedades magnéticas desse material, a literatura [30] mostra que compósitos contendo surfactante, polímero condutor e ferro podem ter suas características magnéticas sintonizáveis pela natureza e teor da liga metálica introduzida na mistura. Embora não tenha sido o nosso intuito de explorar as propriedades de interação com campo magnético nessas amostras, medidas preliminares no laboratório de magnetismo (DF-UFPE) mostraram característica ferromagnética para tal sistema.

Com a interação entre polímero condutor, surfactante e nanopartículas de ferro elaboramos um sistema misto com um universo de aplicabilidades considerável (dos quais podemos destacar seu uso como tinta anticorrosiva, sistema anti-radar e etc), e de tal conjunto de amostras verificamos uma proporção entre ferro e polímero condutor que permite a obtenção de um material com impedância maximizada. Dessa forma tornou-se possível estabelecer os limites em que se tem a condução definida pelo polímero condutor

ou pelas partículas de ferro.

Além da interação de polímeros condutores e partículas magnéticas com sistemas micelares, ao introduzirmos no núcleo das nanopartículas moléculas fotossensíveis temos a possibilidade de inferir sobre a fotoisomerização dos compostos a partir da E.I., tema que será abordado no próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

- [1] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, **Vol. 1**, (1989).
- [2] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg e B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- [3] J. Jang e H. Ha, *Langmuir*, **18**, 5613 (2002).
- [4] J. W. Choi, M. G. Han, S. Y. Kim, S. G. Oh e S. S. Im, *Synth. Met.*, **141**, 293 (2004).
- [5] S. Liu e S. P. Armes, *Curr. Opin. Coll. & Interf. Sci.*, **6**, 249 (2001).
- [6] G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L. H. Dao e Z. Zhang, *Biomaterials*, **25**, 2477 (2004).
- [7] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Kollipoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas e M. C. Petty, *Nano Letters*, **3**, 533, (2003).
- [8] H. N. T. Le, M. C. Bernard, B. G. Renaud e C. Deslouis, *Synthetic Metals*, **140**, 287, (2004).
- [9] H. Hammache, L. Makhloufi e B. Saidani, *Corrosion Science*, **45**, 2031, (2003).

- [10] U. Rammelt, P. T. Nguyen e W. Plieth, *Electrochimica Acta*, **48**, 1257, (2003).
- [11] F. Li, C. Vipulanandan e K. K. Mohanty, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **223**, 103, (2003).
- [12] C. J. O'Connor, V. Kolesnichenko, E. Carpenter, C. Sangregorio, W.Zhou, A. Kumbhar, J. Sims e F. Agnoli, *Synth. Met.*, **122**, 547, (2001).
- [13] J. Deng, C. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li e A. S. C. Chan, *Synth. Met.*, **139**, 295, (2003).
- [14] H. P. Oliveira, C. A. S. de Andrade e C.P. de Melo, artigo submetido à *Synthetic Metals*, (2004).
- [15] M. Omastová, M. Trchová, J. Kovárová e J. Stejskal, *Synthetic Metals*, **138**, 447, (2003).
- [16] Y. Kudoh, *Synth. Met.*, **79**, 17, (1996).
- [17] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *Synth. Met.*, **135**, 477, (2003).
- [18] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *J. Appl. Phys.*, **93-5**, 2723, (2003).
- [19] S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Kitsuki e S. Yagihara, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 458, (2002).
- [20] H.-C. Chang, B.-J. Hwang e Y.-Y. Lin, L.-J. Chen e S.-Y. Lin, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2514, (1998).

- [21] H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, *Mater. Characterization*, **50**, 223, (2003).
- [22] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Nova York, (1987).
- [23] K. Asami, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1617, (2002).
- [24] R. Waser e R. Hagenbeck, *Acta Mater.*, **48**, 797, (2000).
- [25] I.-W. Park, M. Yoon, Y. M. Kim, H. Yoon, H. J. Song, V. Volkov, A. Avilov e Y. J. Park, *Solid State Communications*, **44**, 385, (2003).
- [26] C. Visy, E. Kriván e G. Peintler, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **462**, 1, (1999).
- [27] W. L. Yuan, E. A. O'Rear, G. Cho, G. P. Funkhouser e D. T. Glatzhofer, *Thin Solid Films*, **385**, 96, (2001).
- [28] Y. Li e J. Ouyang, *Synthetic Metals*, **113**, 23, (2000).
- [29] H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, *Physical Review B*, **65**, 165404, (2002).
- [30] J. M. Ko, D.-Y. Park, N. V. Myung, J. S. Chung e K. Nobe, *Synthetic Metals*, **128**, 47, (2002).

Capítulo 6

Espectroscopia de impedância de nanoestruturas fotossensíveis

6.1 Introdução

A correlação entre as propriedades de observáveis macroscópicas e seus correspondentes mecanismos de origem em escala molecular permanece um importante ponto de estudo no desenvolvimento de novos materiais [1]. Nesse sentido, a investigação dos processos de fotoisomerização em polímeros é um excelente exemplo dessa possibilidade de ligação entre os fenômenos que ocorrem a nível microscópico e sua manifestação em propriedades macroscópicas, do que podem vir a decorrer potenciais aplicações, como as descritas nesse capítulo. A primeira dessas possíveis aplicações refere-se à formação de grades de relevo a partir de filmes finos de polímeros contendo azobenzenos (cuja estrutura química é mostrada na Fig. 6.1) em estado vítreo, um tema bastante discutido na literatura desde 1995 [1].

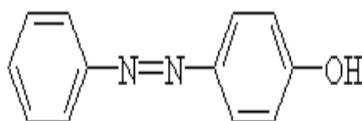


Figura 6.1: Estrutura química de um azobenzeno.

Há uma concordância geral de que em corantes contendo grupos azobenzenos, o transporte de massa pode resultar de uma iluminação não-homogênea, que provocaria mudanças na conformação molecular das moléculas individuais através da isomerização fotoinduzida. O conjunto de sucessivas reorientações moleculares terminaria por dar origem ao processo de transporte macroscópico. Inicialmente a luz tende a orientar as moléculas fotossensíveis, alterando assim a sua conformação. Com a mudança conformacional de cada molécula, os domínios moleculares passam a se mover, o que permite com que esse seja um processo cooperativo que tende a forçar o surgimento de um movimento de massa, alterando macroscopicamente a estrutura da amostra [2].

Vários modelos, baseados no gradiente de densidade de energia eletromagnética, difusão anisotrópica dos cromóforos de azobenzenos ou gradiente de pressão causado pela diferença no volume dos mesmos na conformação *cis* e *trans* foram elaborados para o entendimento do processo de fotoisomerização nesses sistemas [2]. Tais processos têm sido propostos como os geradores da força responsável pela formação de grades de relevo.

Uma vez induzida nesses filmes, a anisotropia permanece estável no regime de temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea (T_g), podendo apresentar alto contraste com as regiões isotrópicas do material [3]. Caso a temperatura do meio seja elevada, tem-se um efeito de “apagamento” na conformação previamente estabelecida, e o material volta a ser completamente isotrópico. Essas propriedades fazem portanto com que polímeros desse tipo se tornem potenciais candidatos para aplicação tecnológica como armazenadores óticos reversíveis [4], hologramas e guias de onda, o que é facilitado pela elevada não-linearidade e boa flexibilidade mecânica desses materiais [5].

O uso da EI para a determinação do estado fotoestacionário desses sistemas permite mapear, sob condições de completa ausência de luz, os efeitos (sobre o estado de uma dada amostra contendo os isômeros) de uma radiação que tenha sido previamente aplicada. Tal fato sugere que através da EI seja possível ler a conformação molecular e diferenciar sobre os estados moleculares associados à prévia incidência ou não de luz sobre tal sistema.

Para atingir tal objetivo selecionamos os derivados de retinal como sistema modelo para interação com a radiação luminosa.

6.2 O retinal

Ao longo da evolução biológica, a isomerização induzida pela luz visível em derivados de retinal é uma solução recorrente encontrada por organismos em sua interação com a luz natural incidente. Normalmente os processos *in vivo* são mediados pelas opsinas [6], proteínas que contêm derivados de retinal (Fig. 6.2) como cromóforos ativos.

Nos vertebrados, a isomerização do composto retinóico é iniciada pela

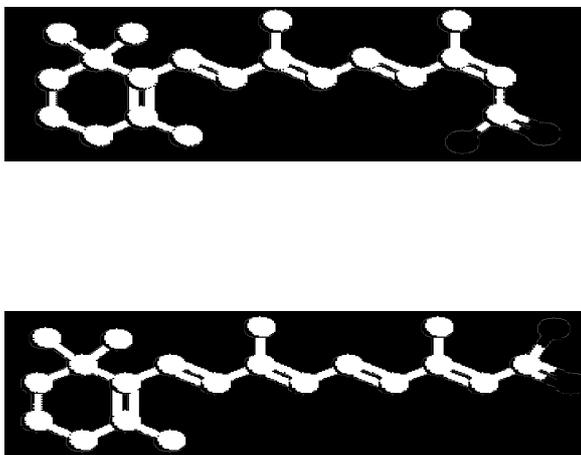


Figura 6.2: Estruturas esquemáticas do 13-*cis* ácido retinóico (CAR) e all-*trans* ácido retinóico (TAR).

absorção de um fóton, que induz uma mudança conformacional subsequente na porção protéica das moléculas de rodopsina, naquilo que é identificado como a etapa-chave do mecanismo de chaveamento, ou transdução, para os processos da visão [6].

A aplicação de tais compostos em dispositivos fotossensíveis tem sido descrita na literatura, com ênfase especial para protótipos em que uma diferença de potencial surge como resposta à interação com a luz [7]. Essencialmente, para esse caso o processo que ocorre é a fotoisomerização dos cromóforos de sua conformação *cis* para a *trans*, ou vice-versa. A mudança conformacional altera a distribuição dipolar, fazendo surgir um rearranjo de carga induzido pela luz, o que vem a se tornar um efeito cooperativo. Com isso, surge uma diferença de potencial entre os terminais de um dado dispositivo que utilize filmes de derivados de retinal como dielétrico.

Para analisarmos o processo de arranjo molecular em filmes de retinal, estudamos as propriedades dielétricas desse sistema como função da

direção considerada, mapeando assim a resposta dielétrica do sistema nas três direções que delimitam o espaço que contém a amostra.

6.3 Anisotropia em filmes finos de derivados de retinal

Em trabalhos anteriores [8], utilizamos filmes finos de derivados de retinal preparados pela técnica de Langmüir-Blodgett como dispositivos sensíveis à luz. Para tanto fazíamos o contato elétrico entre dois terminais localizados nas duas faces opostas do filme depositado, permitindo sua aplicação como um dispositivo fotovoltaico [9, 10].

O filme, que era depositado sobre um substrato transparente de óxido de índio estanho (ITO), tinha como outro contato uma camada de alumínio. A incidência direta de luz através da camada de ITO possibilitava o processo de fotoisomerização, que era refletido no surgimento de uma diferença de potencial entre os terminais do dispositivo sob teste [11].

Com o desenvolvimento do trabalho de doutorado vimos que o uso da espectroscopia dielétrica é conveniente para o entendimento dos processos de rearranjo molecular nesse sistema, pois a EI permite com que possamos identificar as faixas de energia envolvidas na reorientação dos dipolos, o que, por sua vez é correlacionado com os processos de relaxação. Para tanto, passamos a estudar os processos de transporte e polarização em sistemas altamente ordenados contendo derivados de retinal, como descrito a seguir.

6.3.1 Preparação das amostras

As amostras sólidas de retinal foram preparadas pelo método de Langmüir-Blodgett (LB), que consiste na transferência controlada para um substrato de camadas altamente ordenadas de moléculas anfifílicas, permitindo a obtenção de amostras com um elevado grau de organização a nível molecular [12, 13], sendo esquematizado na Fig. 6.3. Dessa forma, filmes de LB são sistemas convenientes para a investigação de relações entre arranjos moleculares intrínsecos e propriedades físicas macroscópicas.

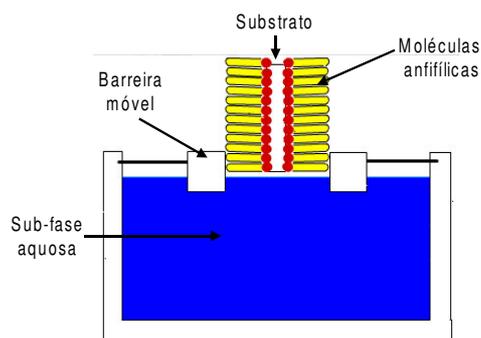


Figura 6.3: Esquema do processo de transferência de uma camada de LB para substrato sólido.

As amostras utilizadas nesse estudo foram preparadas a partir de uma solução em clorofórmio de ácido behênico (AB) e ácido retinóico (AR, sob forma de seus isômeros TAR ou CAR) (na relação em massa de 1 : 1), com concentrações de 0,8mg/ml. O uso do ácido behênico nessa estrutura se deve ao fato de que o mesmo fornece uma matriz para a ancoragem dos cromóforos, reduzindo também sua tendência para agregação [11]. Todos os procedimentos experimentais foram realizados sob luz vermelha para minimizar a fotoi-

somerização durante a preparação. Os substratos usados foram lâminas de vidro recobertas por óxido de índio e estanho com dimensões iguais a (27 x 27 x 2) mm³, que foram previamente submetidos a um tratamento hidrofílico [14].

Para podermos caracterizar eletricamente as três direções na amostra é necessário nos assegurarmos de que a corrente elétrica possa migrar ao longo das três direções perpendiculares. Para medidas transversais, um primeiro contato elétrico pode ser feito com a superfície do filme de ITO (eletrodo inferior), sendo o segundo eletrodo obtido na face oposta pela evaporação de um metal (tipicamente o alumínio) no topo da última camada depositada [15, 16]. No entanto, para que possamos fazer a medida referente às direções X e Y é necessário alterarmos a geometria do eletrodo de ITO. Para tanto corroemos com HCl o substrato de ITO de forma a retirar duas trilhas de largura típica de 2,5mm em direções perpendiculares, de modo a restar quatro retângulos nas bordas do substrato (formadas pelo ITO remanescente - não corroído). Isso foi conseguido após recobrir o substrato de ITO com fita adesiva, de modo que a exposição ao ácido ocorresse apenas na região de interesse. Com isso, foi finalmente possível a caracterização da resposta elétrica em dois eixos distintos, a partir de dois pares de contatos elétricos criados nas direções X e Y. O esquema mostrado na Fig. 6.4 indica a disposição dos eletrodos e as direções nas quais foram feitas as medidas. Os contatos elétricos foram implementados pelo uso da cola condutora de epoxy e prata CW2400 (Circuit Works, EUA), com a fixação de dois contatos para cada direção sob análise (i.e., na superfície da camada de alumínio sobre a amostra e no plano do substrato relativo às direções X e Y).

Cada uma das amostras utilizadas foi preparada pela deposição de 10 camadas do filme misto de ácido behênico e ácido retinóico, uma vez que a

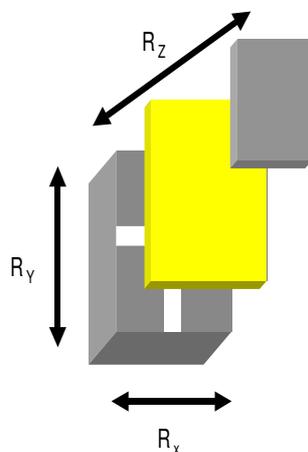


Figura 6.4: Esquema da disposição dos diferentes contatos elétricos para determinação da resposta elétrica do filme ao longo de três direções perpendiculares.

experiência mostrou ser essa uma espessura razoável para que fosse possível a análise dos processos de transporte e polarização, com um menor risco de pontos de curto-circuito resultantes da eventual não-homogeneidade da amostra. Para examinarmos a uniformidade na deposição das camadas obtivemos espectros de absorção na região do UV-vis para sistemas com 3 e 9 camadas depositadas de AB/CAR (Fig. 6.5) [17].

Como podemos observar, a intensidade da absorção do pico característico do retinal escala linearmente com a quantidade de camadas depositadas sobre o substrato. Esse é um indicativo de que as moléculas de ácido retinóico são regularmente transferidas para o filme sólido depositado sobre o substrato. Estabelecida a técnica de preparação das amostras, passemos à análise da anisotropia elétrica das mesmas.

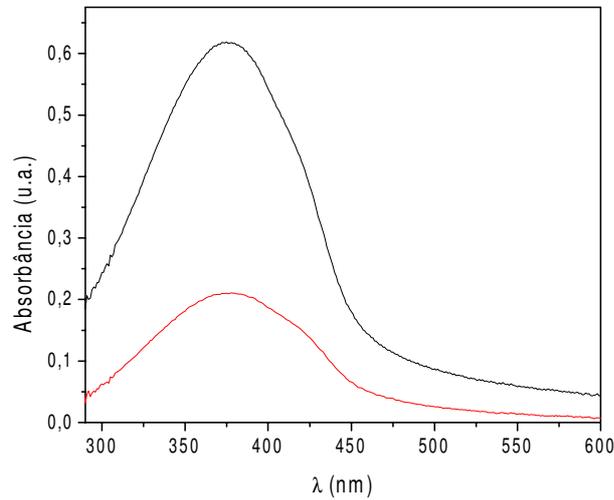


Figura 6.5: Espectro de absorção de amostras de CAR com 9 camadas (linha preta) e 3 camadas (linha vermelha) depositadas (u.a.≡unidade arbitrária).

6.3.2 Espectroscopia de impedância de filmes finos de retinal

Ao medirmos a impedância das amostras com 10 camadas do filme misto AB/AR, sob condição de não-iluminação (“escuro”) verificamos que na região de baixas frequências os mecanismos de transporte são extremamente minimizados (Fig. 6.6), uma vez que o nível de impedância torna-se extremamente elevado.

Como podemos observar, a dispersão na faixa de frequências abaixo de 1kHz é indicativo de que a predominância é típica de cargas ligadas, o que eleva a impedância no regime estacionário, (na prática atingindo o limite operacional - $10^8\Omega$ - do analisador de impedância Solartron 1260). A física do problema se torna mais clara no limite das maiores frequências, ao ver-

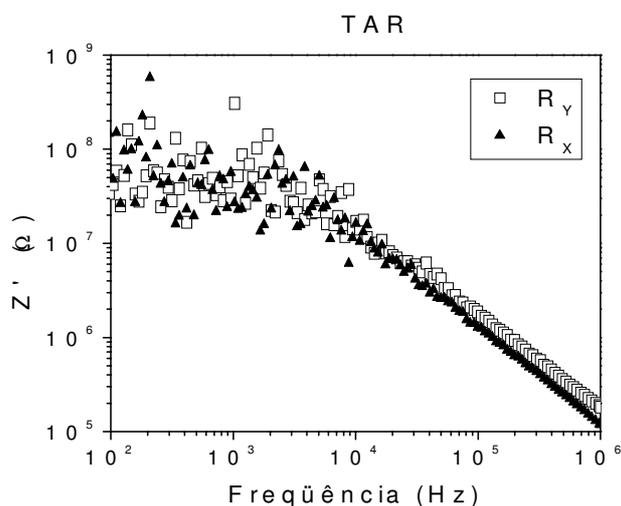


Figura 6.6: Comparação entre as medidas nas direções X e Y da parte real da impedância de filme misto de AB/TAR de LB com 10 camadas depositadas.

mos que nessa região praticamente não existe anisotropia nas duas direções consideradas. Situação similar é observada (Fig. 6.7) quando consideramos o filme de LB de ácido behênico e 13-cis ácido retinóico.

Verificamos mais uma vez o elevado nível de impedância no limite de baixas frequências. Note no entanto que para os filmes de CAR surge, em altas frequências, uma tendência de que a impedância na direção Y seja um pouco maior que na direção X. Mas como essas diferenças são relativamente pequenas, podemos generalizar e considerar que a isotropia é predominante ao longo do plano da amostra. Por outro lado, ao caracterizarmos a resposta elétrica ao longo do volume do filme (isto é, na direção Z) verificamos (Fig. 6.8) que o reduzido valor da impedância obtido (da ordem de centenas de ohms) é um reflexo direto não apenas da maior área de contato dos eletrodos ($20 \times 20\text{mm}^2$) mas também da pequena separação (algumas centenas

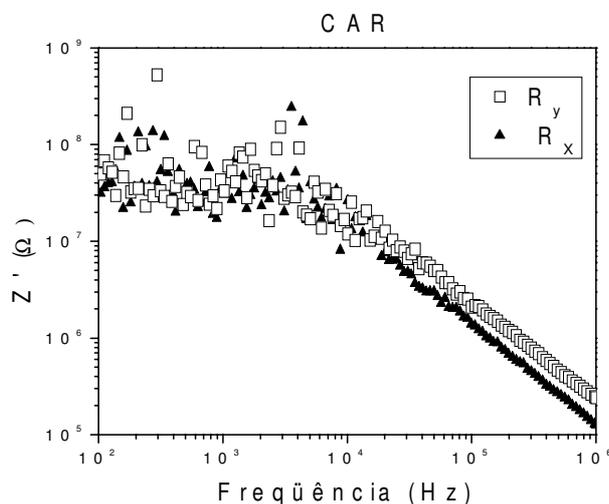


Figura 6.7: Comparação entre as medidas nas direções X e Y da parte real da impedância de filme misto de AB/CAR de LB com 10 camadas depositadas.

de nanômetros) entre os eletrodos, correspondente à espessura do material depositado.

Para que possamos melhor entender a anisotropia observada entre as respostas medidas ao longo das direções X-Y, quando comparadas com a da direção Z, basta lembrarmos da orientação induzida pela transferência das moléculas para o substrato: existe uma direção preferencial de alinhamento das moléculas, que coincide com a do crescimento do filme, ou seja, a direção transversal Z [18, 19]. Isso significa que existe um eixo preferencial para o alinhamento dos dipolos, o que tende a maximizar a resposta medida para a capacitância [20], como mostra a Fig. 6.9.

Por sua vez, no limite de mais altas frequências, quando os efeitos de transporte são minimizados, verificamos que a capacitância na direção Z é maior que na direção X e Y, o que vem a confirmar nossa hipótese de que

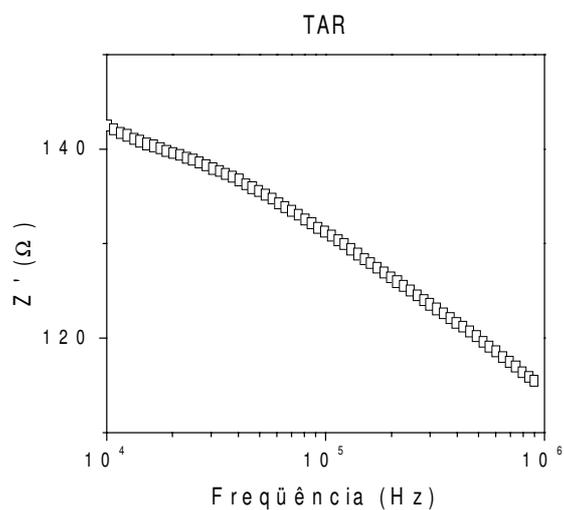


Figura 6.8: Parte real da impedância para filme de LB de AB/TAR na direção Z com 10 camadas depositadas.

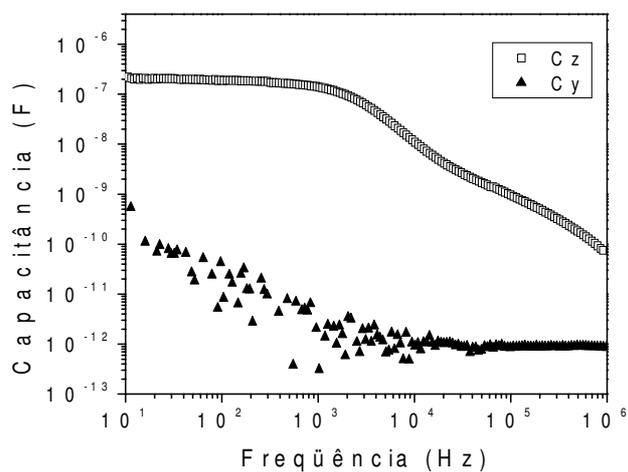


Figura 6.9: Comparação entre a capacitância medida de filme de LB de TAR nas direções X e Z (com 10 camadas depositadas).

a orientação dos dipolos resulta em um efeito cooperativo perceptível na correspondente grandeza macroscópica.

Ao realizarmos medidas da diferença de potencial elétrico (ddp) induzida pela luz entre dois terminais do ‘dispositivo’, observamos que nas direções X e Y não há nenhuma mudança considerável na ddp entre os eletrodos quando da incidência de luz, sendo verificado apenas o surgimento de tensão fotoinduzida na direção Z , como reportado em trabalhos anteriores [11].

Podemos concluir portanto que é nessa direção em que predominantemente são melhor visualizadas as perturbações induzidas por luz nas moléculas do cromóforo, do que resulta uma mudança apreciável (induzida pela luz) no momento de dipolo total, o que se reflete na diferença de potencial medida para esse sistema. A interação entre os dipolos pode ser vista também se analisarmos os efeitos sobre o diagrama RX (resistência -reatância) dos dois sistemas (CAR e TAR) quando da incidência de luz branca (com potência de 500W) por um dado intervalo de tempo.

- Isômeros TAR

Na Fig. 6.10 é mostrada a dependência do diagrama RX para filmes de LB mistos preparados pela deposição de 10 camadas de TAR/AB com concentração relativa de 1:1.

É importante observarmos que o processo de interação da amostra com a luz incidente é extremamente complexo. No primeiro minuto de incidência, a mudança observada é muito pequena, sendo perceptível apenas na faixa de altas frequências (lado esquerdo do diagrama RX). À medida que o tempo de exposição à luz cresce, vemos um deslocamento mais acentuado para a impedância em 1MHz ocorrendo para a direita (a resistência no limite de altas frequências tende a aumentar), o que é indicativo de que o efeito para

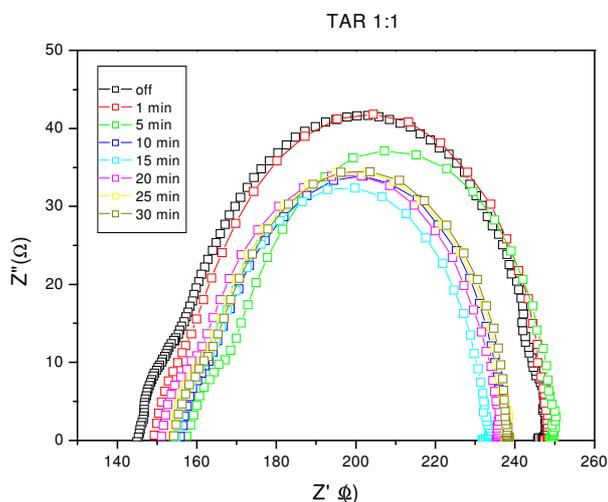


Figura 6.10: Evolução temporal dos diagramas RX para filme de AB/TAR com 10 camadas submetido à luz branca durante 30 minutos (direção Z).

um tempo de exposição relativamente curto afeta essencialmente o volume da amostra, não havendo indícios de alterações na resposta elétrica das interfaces (região de baixas frequências). O aumento no tempo de exposição afeta principalmente a resposta no limite estacionário, enquanto que para frequências mais elevadas a resposta permanece praticamente a mesma. Finalmente, com 30 minutos de exposição tem-se um regime estacionário em que para ambos os limites do espectro de frequências ($f \rightarrow 0$ e $f \rightarrow \infty$) se torna perceptível a influência da luz sobre o sistema.

- Isômero CAR

Se analisarmos o comportamento do filme misto de LB com 10 camadas (AB/CAR) com concentração relativa 1:1 vemos (Fig. 6.11) que até mesmo do ponto de vista qualitativo a resposta à interação com a luz é completa-

mente diferente da observada para o filme de tar. Nesse caso o efeito da

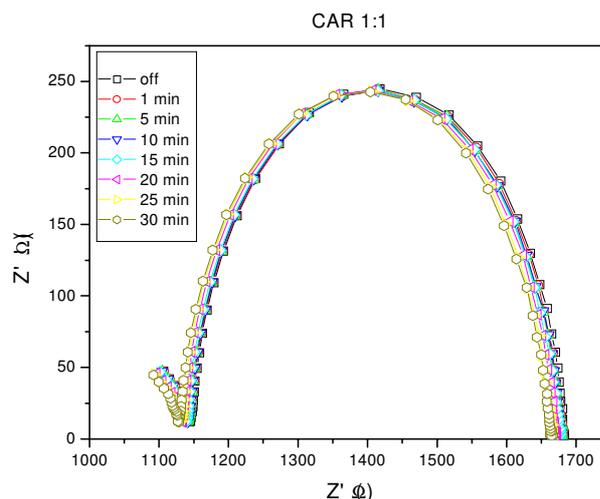


Figura 6.11: Evolução temporal dos diagramas RX obtidos para filme de AB/CAR com 10 camadas submetido à luz branca durante 30 minutos.

interação com a luz sobre a impedância é menor, vindo a perturbar tanto o limite de baixas quanto o de altas frequências de forma que o espectro de impedância exibe um deslocamento para a esquerda. Isto significa que, além dos processos de fotoisomerização, existe também a interação com as interfaces, embora esse processo não seja aqui tão acentuado quanto no caso do TAR.

O estudo da impedância de filmes mistos AB/AR nos permitiu confirmar a existência da orientação prévia das moléculas de cromóforo, o que, juntamente com a medida da tensão fotoinduzida, possibilitou o mapeamento da ocorrência espacial de uma reorientação dos dipolos na matriz sólida de ácido behênico e ácido retinóico. Podemos correlacionar essas conclusões com a estrutura padrão resultante de deposição pela técnica de LB [21, 22],

que privilegia a direção de alinhamento das moléculas ao longo da direção de crescimento do filme (Fig. 6.3).

Esses resultados trazem de imediato a sugestão de uma potencial aplicação dos sistemas contendo derivados de retinal em dispositivos fotossensíveis[4]. A incidência de luz sobre os cromóforos abre a possibilidade de se distinguir entre dois estados possíveis, um correspondente ao caso não-excitado e o outro ao fotoisomerizado, ou seja, existe a possibilidade de estabelecer a distinção entre os níveis 0 e 1 de uma memória. Temos assim a possibilidade de usarmos esses sistemas para “escrita” de informações pela incidência de luz branca, com o processo de leitura sendo feito a partir da determinação da resposta elétrica dos cromóforos. Teríamos assim um método “não-invasivo”, no sentido de que não seria necessário excitar luminosamente a amostra (o que poderia perturbar o sistema sob medida), para determinar sua conformação.

Com o intuito de identificarmos outros sistemas simples a partir dos quais também pudéssemos constatar o efeito de fotoisomerização (sem a necessidade do uso de uma cuba de Langmüir-Blodgett), preparamos então sistemas coloidais em que as moléculas de retinal ocupam o núcleo de estruturas micelares, passando a caracterizar esses sistemas em estado líquido. De imediato, vemos que nesses sistemas os derivados de retinal se encontram em um meio de maior entropia, o que eleva o número de graus de liberdade no processo de rearranjo estrutural. Uma das possíveis aplicações para as microesferas contendo derivados de retinal se baseia no fato de que esses derivados já são bastante empregados no tratamento de gliomas malignos [23], por inibirem a proliferação e migração de tumores ao longo do corpo. Por sua vez, o uso do álcool polivinílico para formar a superfície das micropartículas do derivado de retinal traz o atrativo de se ter uma estrutura biocompatível, permitindo-se com que se tenha um processo de liberação controlada do fármaco em uma

dada região do corpo. Muito embora não tenhamos como objetivo imediato deste trabalho explorar a aplicação de tais sistemas na área médica, essa idéia aparece como uma muito boa motivação para o estudo das propriedades físicas desse sistema.

Preparamos então dois sistemas coloidais capazes de interagir com os derivados de retinal, usando como surfactantes o álcool polivinílico(PVA) [24] e o synperonic F-68. Com a introdução do PVA [25](diluído em água) é formada uma emulsão em que microesferas contendo o cromóforo são visualizadas a olho nu. Com a introdução do synperonic tem-se a formação de esferas com diâmetro na escala de nanômetros, permitindo com que as moléculas dos cromóforos sejam incorporadas ao núcleo das micelas dispersas no meio aquoso. Descrevemos separadamente os experimentos acima citados.

6.4 Propriedades dielétricas de partículas de retinal em PVA

6.4.1 Preparação das amostras

Os compostos químicos necessários para esse trabalho foram *all-trans* ácido retinóico, *13-cis* ácido retinóico, álcool polivinílico (Aldrich, USA) e clorofórmio (Quimex, Brasil), foram usados da maneira que recebidos. Para preparar as emulsões contendo as microesferas de PVA, inicialmente diluímos 0,5284g de PVA em 25mL de água deionizada pura (Nanopure, Barnsted). Após aguardar um período de solubilização de 24 horas, a solução foi aquecida a uma temperatura de 80⁰C sob agitação mecânica contínua por aproximadamente 60 minutos, com o que se obteve a solubilização completa do álcool polivinílico, formando-se então uma solução com alta viscosidade. Após esse

processo a solução de PVA foi misturada com igual quantidade em volume de uma solução a 0,5 mg/mL em clorofórmio de ácido retinóico (13-*cis* ou all-*trans*). Devido à imiscibilidade das duas soluções, duas fases bem definidas são espontaneamente formadas, como mostra a Fig. 6.12.



Figura 6.12: Foto que mostra a existência de duas fases bem definidas de PVA e retinal.

As duas fases passam então a ser misturadas por um processo de agitação intensa, e do processo de interação do PVA com a solução de clorofórmio resulta a formação de micelas de formato esférico que encapsulam as moléculas de derivados de retinal, como mostra a Fig. 6.13.

Como podemos notar, existe uma dispersão relativamente alta quanto ao tamanho das partículas, chegando algumas a ter diâmetro na faixa de $200\mu\text{m}$. Seguindo procedimento similar ao descrito no capítulo anterior, introduzimos as partículas de interesse em matriz de PVA para permitir o registro por microscopia eletrônica de varredura. As imagens são apresentadas nas Figs. 6.14 e 6.15. As micrografias confirmam a grande dispersão de tamanho das partículas obtidas. Na cavidade maior destacada na parte superior da Fig. 6.14, verificamos a presença de uma estrutura formada de minúsculas partículas, o que pode melhor visualizado na Fig. 6.15, que é uma

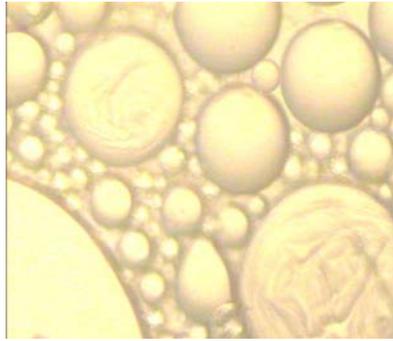


Figura 6.13: Fotografia obtida através de um microscópio óptico de uma solução contendo partículas de retinal/PVA com aumento de 50X.

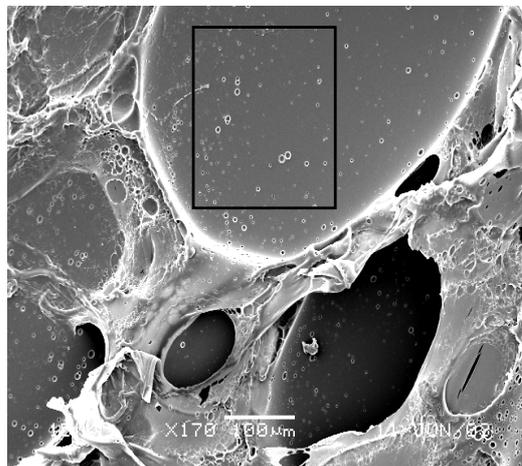


Figura 6.14: MEV de filme de PVA (X170) contendo partículas de PVA envolvendo retinal.

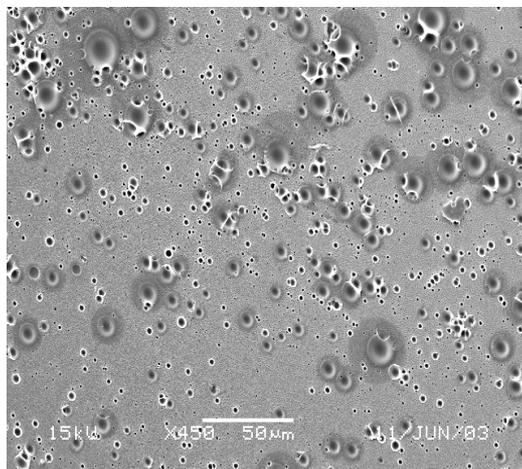


Figura 6.15: Ampliação na microscopia apresentando a estrutura das partículas de retinal (X450).

ampliação dessa região (X450). Os contornos claros envolvendo as menores partículas possivelmente representam bolhas de ar que ficaram retidas na amostra quando da evaporação do solvente. Por sua vez, as outras regiões, com bordas em tom cinza, devem representar o contorno de esferas contendo o derivado de retinal, que com a evaporação do solvente não tiveram rigidez mecânica suficiente para se manterem fechadas. Assim, além das partículas com raios da ordem de centenas de micrometros, temos também estruturas com raio na ordem de unidades de micrometros.

Neste ponto, o entendimento das variáveis no processo de preparação das partículas se torna fundamental, o que nos fez então analisar a influência de parâmetros de preparação sobre as respostas elétrica e referente à densidade de partículas. Para tanto foi necessário elaborar uma série de experimentos cujos parâmetros de entrada foram variados de acordo com a análise quimiométrica, como descrito a seguir.

6.4.2 Análise quimiométrica

A quimiometria é uma área do conhecimento voltada ao estudo de métodos estatísticos e matemáticos aplicados principalmente na química [26]. Como uma tendência atual é a da realização de estudos multivariados em torno de uma dado sistema, a quimiometria permite com que diversas saídas possam ser combinadas de forma a possibilitar que o máximo de informação seja obtida do sistema sob análise.

O problema sob estudo foi definido de forma que as variáveis de saída foram definidas como a densidade de partículas nas soluções e a impedância medida para cada uma delas, sendo estabelecidas como variáveis de preparação os seguintes parâmetros:

Parâmetro	Descrição
a	Quantidade de PVA
b	Quantidade de solução de AR com $C = 0,5\text{mg/mL}$
c	Tempo de agitação

Tabela 6.1- Parâmetros utilizados no estudo quimiométrico de preparação das nanopartículas de retinal.

Essa portanto passou a ser uma investigação quimiométrica com um conjunto de 8 amostras de emulsões de PVA contendo ácido retinóico *cis* e *trans*, respectivamente. Para tanto, como apresentado na Tabela 6.2 estipulamos um valor máximo e mínimo para cada uma das variáveis analisadas.

	Mínimo	Máximo
a	0,1g	0,2g
b	5mL	10mL
c	5min	30min

Tabela 6.2- Valores máximos e mínimos adotados para cada um dos parâmetros variados no estudo quimiométrico.

Com essa variação no valor dos três parâmetros, temos um total de oito possibilidades de combinação, sendo portanto esse o espaço amostral a partir do qual verificaremos a importância de cada um deles para as respostas selecionadas (densidade de partículas e impedância). O código de identificação adotado para as amostras foi representar por uma letra a grandeza medida quando a mesma for maximizada, mas omiti-la quando o valor utilizado para o parâmetro for o mínimo. Por exemplo, a amostra *abc* tem todos os parâmetros maximizados, ou seja, para a confecção da mesma foram usados 0,2g de PVA em 10mL de água com 10mL de solução de clorofórmio a uma concentração de 0,5mg/mL agitados por um intervalo de tempo de 30 minutos. Por outro lado, a amostra em que todos os parâmetros são mínimos é representada pela letra *i*, e nesse caso tem-se 0,1g de PVA misturado a 5mL de ácido retinóico em clorofórmio por 5 minutos. O conjunto de amostras para a análise quimiométrica pode ser então ser codificada como:

abc	ab	ac	a	bc	b	c	i
-----	----	----	---	----	---	---	---

De acordo com a técnica de análise quimiométrica, a importância dos parâmetros é dada pelo resultado das Eqs. 6.1 a 6.7.

$$A = \left[\frac{1}{4}(f_a + f_{ac} + f_{abc} + f_{ab}) - \frac{1}{4}(f_i + f_b + f_c + f_{bc}) \right] \quad (6.1)$$

$$B = \left[\frac{1}{4}(f_b + f_{bc} + f_{ab} + f_{abc}) - \frac{1}{4}(f_i + f_a + f_c + f_{ac}) \right] \quad (6.2)$$

$$C = \left[\frac{1}{4}(f_c + f_{ac} + f_{bc} + f_{abc}) - \frac{1}{4}(f_i + f_a + f_b + f_{ab}) \right] \quad (6.3)$$

$$AB = \left[\frac{1}{4} (f_i + f_c + f_{ab} + f_{abc}) - \frac{1}{4} (f_a + f_b + f_{ac} + f_{bc}) \right] \quad (6.4)$$

$$AC = \left[\frac{1}{4} (f_i + f_b + f_{ac} + f_{abc}) - \frac{1}{4} (f_a + f_c + f_{bc} + f_{ab}) \right] \quad (6.5)$$

$$BC = \left[\frac{1}{4} (f_i + f_a + f_{bc} + f_{abc}) - \frac{1}{4} (f_b + f_c + f_{ac} + f_{ab}) \right] \quad (6.6)$$

$$ABC = \left[\frac{1}{4} (f_a + f_b + f_c + f_{abc}) - \frac{1}{4} (f_i + f_{ab} + f_{ac} + f_{bc}) \right] \quad (6.7)$$

onde X (A , B ou C) é a importância do parâmetro x (a , b , ou c) na resposta analisada e XYZ a importância da interação entre os parâmetros x , y e z . Por sua vez, f_x representa a resposta para um dado parâmetro x quando máximo (ou, de outra forma, f_x representa a resposta f da amostra x) com $x = a$, b ou c , conforme o código por nós estabelecido acima.

Como mencionado acima, as respostas analisadas nesse trabalho foram a impedância de cada amostra preparada a uma dada condição e o número de partículas por unidade de área, quando da realização de microscopia ótica. Analisemos então de modo separado os resultados do estudo quimiométrico.

6.4.3 Influência dos parâmetros de preparação sobre a impedância de emulsões de PVA/ácido retinóico

Para a medida da impedância das emulsões nos utilizamos de um sistema composto por placas paralelas de aço inoxidável (de dimensão 20mm x 25mm e separação de 2cm), dispostas paralelamente uma à outra em um béquer de volume total igual a 25mL. A porção inferior (mais densa) da emulsão de PVA/AR, preparada conforme a descrição feita na seção anterior, perfazendo

um volume de 10mL foi então colocada no béquer. Medidas da parte real e imaginária da impedância na faixa de 1Hz a 1MHz foram realizadas com o analisador de impedância Solartron 1260. Os valores obtidos para a parte real da impedância das oito soluções estudadas são apresentados na Fig. 6.16.

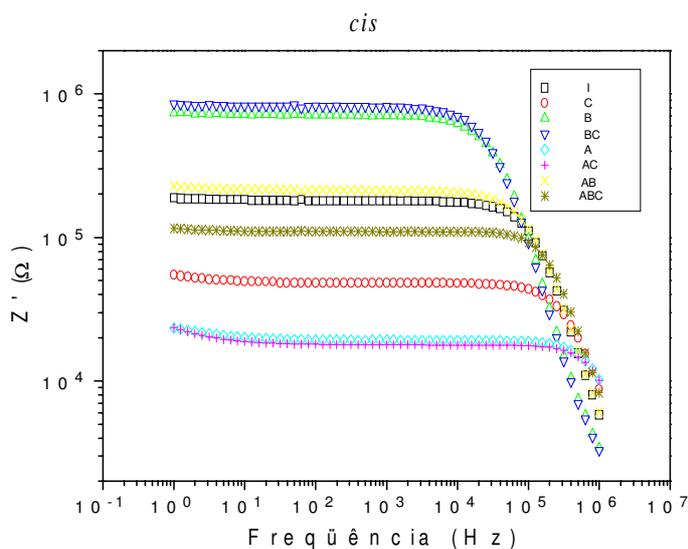


Figura 6.16: Parte real da impedância das emulsões preparadas contendo 13-*cis* ácido retinóico com a variação combinada dos parâmetros a, b e c.

Selecionando a resposta referente às cargas livres (ou seja, aquela na faixa de frequências em que não há dependência de Z' com a frequência), arbitramos ser o valor da impedância a 1kHz o parâmetro determinante na função resposta a ser usado na análise quimiométrica. Para que faixas de variação similares fossem obtidas, normalizamos em cada caso os resultados pelo maior valor correspondente (no caso, o maior valor da importância do parâmetro, calculado conforme as Eqs. 6.1 a 6.7). Na Fig. 6.17 são mostrados os resultados para o estudo quimiométrico considerando a impedância como variável-resposta.

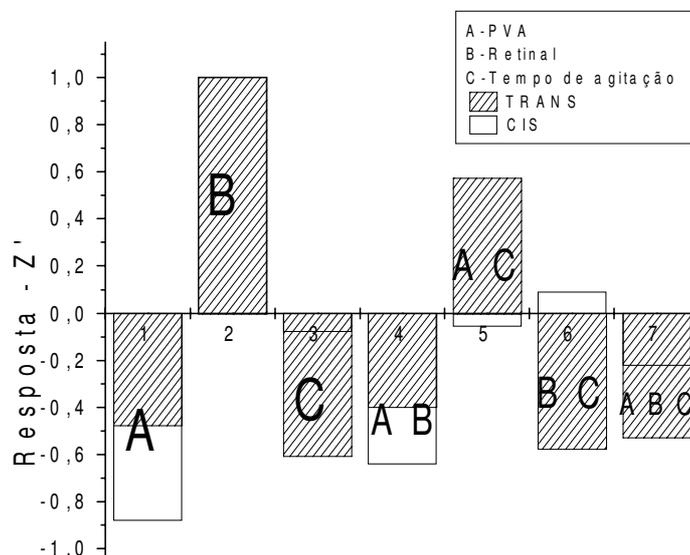


Figura 6.17: Gráfico referente à importância dos parâmetros no estudo quimiométrico da emulsão PVA/AR tendo a impedância como variável-resposta.

Dos resultados obtidos vimos que existe uma boa concordância entre os níveis de impedância equivalentes aos cromóforos *cis* e *trans*. A maior variação foi observada quando da maximização do parâmetro *B*, que se refere à quantidade de retinal introduzido na emulsão. Note que, como poderíamos prever, sua maximização leva a um aumento no nível global de impedância, uma vez que o processo de interação entre as moléculas de retinal não deve corresponder a um típico mecanismo de transporte de cargas; na verdade, esse sistema se caracteriza por apresentar uma separação de cargas que tende a maximizar os efeitos de polarização no meio.

Por sua vez, o parâmetro *A*, que se refere à quantidade em massa de álcool polivinílico no meio, tende a reduzir a impedância global da solução. Podemos então interpretar esse resultado, pela visualização da interação do PVA com o retinal como ocorrendo no sentido de que o polímero ‘blinde’ as

moléculas de cromóforo, permitindo assim com que sejam criados caminhos adicionais para a circulação de corrente. Esse efeito de blindagem pode ser visualmente observado na própria formação dos domínios (partículas com dimensão de micrometros), quando se faz a introdução do álcool polivinílico na solução aquosa. A princípio parece haver contradição entre os resultados obtidos no estudo das nanopartículas de polímero condutor e as micelas contendo derivados de retinal. No Cap. 4 vimos que a introdução do PVA elevava de forma global o nível de impedância do meio, enquanto que para o caso do retinal o efeito é de redução. A razão para tal diferenciação, no entanto, reside no fato de que a condutividade das nanopartículas contendo polipirrol é muito maior que a daquelas envolvendo as moléculas de retinal, e até mesmo do PVA introduzido em solução. Dessa forma, dada a disparidade entre os níveis de condução de cada uma delas, o PVA efetua papéis distintos nessas duas soluções.

Por sua vez, o parâmetro referente ao tempo de agitação (C) contribui para uma redução no nível de impedância do meio, ao fazer com que mais caminhos de percolação possam ser criados, otimizando assim os processos de condução ao longo do volume da emulsão.

De acordo com a teoria de análise quimiométrica, sabemos que para quantificar a importância de mais de um parâmetro (ou seja, para estimar a interação entre os diferentes termos), o cálculo (Eqs. 6.4, 6.5 e 6.6) leva em conta o saldo das respostas em que os parâmetros são simultaneamente tomados em seus valores máximos ou mínimos (portanto extremizados).

Ao agruparmos a interação dos parâmetros AB, podemos notar uma tendência de redução no nível de impedância, o que nos leva a crer que a contribuição do parâmetro A (quantidade de PVA) para a redução do nível global de impedância ainda predomina, mesmo quando tomado em conjunto

com os efeitos do parâmetro B (quantidade de retinal). É importante observarmos que de maneira geral o valor obtido para a importância de mais um parâmetro é menor que aquela determinada para a atuação dos parâmetros tomados isoladamente, o que é reproduzido de modo geral nos resultados apresentados.

Para complementar o estudo quimiométrico, além da impedância nos utilizamos também da contagem do número de esferas por quadro registrado em microscópio ótico. Para isso o seguinte procedimento foi adotado: para cada uma das oito amostras utilizadas no estudo quimiométrico, realizamos uma série de três registros em microscópio com quadros de mesma dimensão e referentes a um mesmo aumento. Pela contagem do número de partículas visíveis em cada um desses quadros temos uma estimativa da densidade de partículas por unidade de área, um valor que é considerado como a resposta para o estudo quimiométrico. Quanto maior a densidade de partículas registrada, menor o diâmetro das partículas medidas, o que faz com que tenhamos uma estimativa direta da influência dos parâmetros na redução do diâmetro médio. Na Fig. 6.18 são mostrados os registros das imagens feitas em microscópio ótico para os oito sistemas analisados.

Fazendo a contagem direta do número de partículas por quadro e normalizando pelo maior valor obtido para a importância do parâmetro (ou seja, adotando um procedimento similar quando da análise da impedância) obtivemos a importância de cada parâmetro de preparação na densidade de partículas (número de partículas por unidade de área capturada pelo microscópio ótico). Os resultados são apresentados na Fig. 6.19.

Ao considerar como saída do estudo quimiométrico o número de partículas, observamos que seu máximo é obtido quando o tempo de agitação é variado. Vimos, quando da análise anterior para os resultados de impedância, que sua

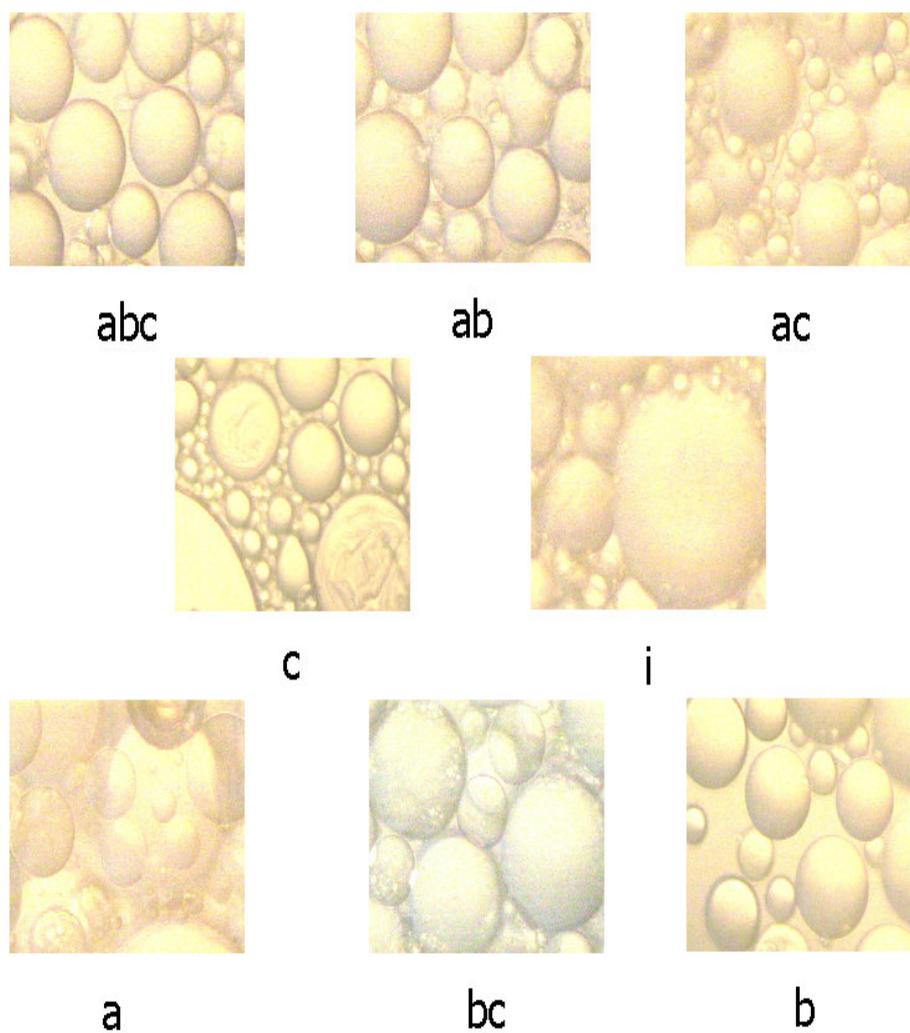


Figura 6.18: Comparação entre as imagens obtidas em microscópio óptico para cada solução do estudo quimiométrico (aumento de 50X).

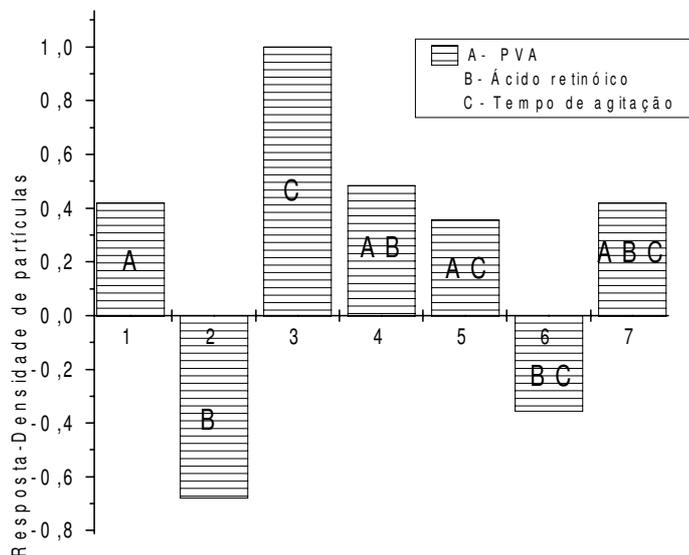


Figura 6.19: Importância dos parâmetros no estudo quimiométrico da emulsão PVA/AR com variável-resposta a densidade de partículas.

introdução contribuía para minimizar o valor de Z' , ou seja, que um maior tempo de agitação de certa forma maximizava os caminhos de percolação para a circulação de corrente. Do resultado apresentado na Fig. 6.19, vemos que com o aumento no tempo de agitação temos uma redução no diâmetro das esferas (ou equivalentemente o aumento em sua densidade), o que faz com que mais caminhos de percolação possam ser criados por unidade de volume, o que nos leva a crer que a corrente circule predominantemente pela superfície das esferas. Confirmamos assim que com o aumento no tempo de agitação deve ocorrer uma quebra das esferas maiores, que então se reorganizam em maior número de estruturas de menor raio, aumentando assim a densidade de partículas e reduzindo o nível de impedância global do sistema.

Vemos também que o parâmetro A (quantidade de PVA) tende a elevar o número de partículas no meio, o que é compreensível se observarmos que

a formação de esferas em solução depende da quantidade do polímero na emulsão. No entanto, quando adicionamos mais ácido retinóico dissolvido em clorofórmio, tendemos a minimizar o número de partículas, uma vez que se faz necessário nessa situação uma maior quantidade de PVA para manter a densidade de partículas no mesmo nível. Mais uma vez vemos que a interação entre os termos (A,B e C) tem uma importância menor que a obtida para as variáveis principais atuando independentemente.

Com o presente estudo verificamos portanto a importância da análise de multivariáveis na descrição de um problema em que são monitorados os parâmetros de preparação. A partir de duas variáveis resposta entendemos o problema da formação das partículas na emulsão. No entanto, nosso interesse era o de observar o processo de fotoisomerização nesses sistemas, o que não ficou ainda bem esclarecido, dada a elevada quantidade de cromóforo contido em cada partícula da emulsão, (o que pode ser constatado pelo diâmetro médio das partículas). Para contornarmos este problema, foi necessário trabalhar com sistemas micelares com menor dispersão no diâmetro, associado a uma redução no tamanho médio das estruturas formadas. Para tanto, passamos a introduzir os derivados de retinal em micelas de synperonic F68, como descrito na seção seguinte.

6.5 Propriedades dielétricas e óticas de nanopartículas de retinal

Com o intuito de reduzirmos o tamanho das partículas e permitir com que a densidade de cromóforos por micela seja menor que a obtida no experimento com a emulsão de PVA/AR, substituímos o surfactante utilizado e reduzimos a quantidade de cromóforo introduzido no núcleo das micelas conforme a

descrição que se segue.

6.5.1 Preparação das amostras

O surfactante utilizado para a preparação das nanopartículas foi um copolímero formado por blocos de polietileno e polipropileno glicol [27]. A partir de uma solução aquosa contendo o surfactante, com a introdução de uma alíquota de ácido retinóico em clorofórmio temos a formação de um sistema com duas fases. Com a agitação proporcionada por um bastão magnético tem-se a quebra do aglomerado em pequenas partículas contendo a solução com retinal, que passam a ser englobadas pelas micelas contidas em solução. Para a preparação das nanopartículas utilizamos uma concentração fixa de surfactante (0,07g/mL) e uma quantidade variável (na faixa de centenas de μL) da solução de retinal em clorofórmio com mesma concentração (0,5mg/mL). Após a agitação por um tempo médio de 30 minutos, a fase referente ao clorofórmio se torna invisível a olho nu, e a solução passa a ser translúcida.

Depositando uma parte dessa solução sobre uma lamínula, após a evaporação do solvente podemos analisar a estrutura do material via microscopia eletrônica de varredura. As imagens correspondentes são apresentadas nas Figs. 6.20 e 6.21. As partículas formadas têm diâmetro típico da ordem de centenas de nanômetros, o que revela que a dimensão típica delas é bem inferior àquela observada para as partículas da emulsão de álcool polivinílico.

6.5.2 Caracterização ótica

Para que seja possível identificar a presença do cromóforo (*cis* ou *trans*) no interior das micelas se faz antes necessário caracterizar sua assinatura ótica na ausência de qualquer outro meio. Para tanto, espectros de absorção de

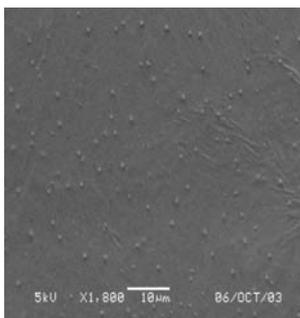


Figura 6.20: Microscopia das partículas de sinperonic envolvendo o retinal (aumento de 1.800X).

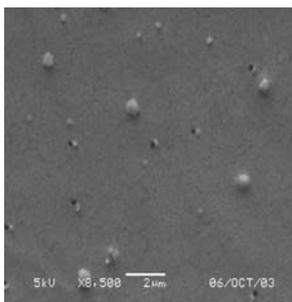


Figura 6.21: Microscopia das partículas de sinperonic envolvendo o retinal (aumento de 3.500X).

UV-vis foram obtidos (Fig. 6.22) para uma solução contendo 30% da concentração original de ácido retinóico em clorofórmio. Essa diluição foi escolhida pela necessidade de evitarmos os processos de saturação no detector do espectrômetro, dada a elevada concentração dos cromóforos (embora estejamos ainda muito abaixo do limite de agregação).

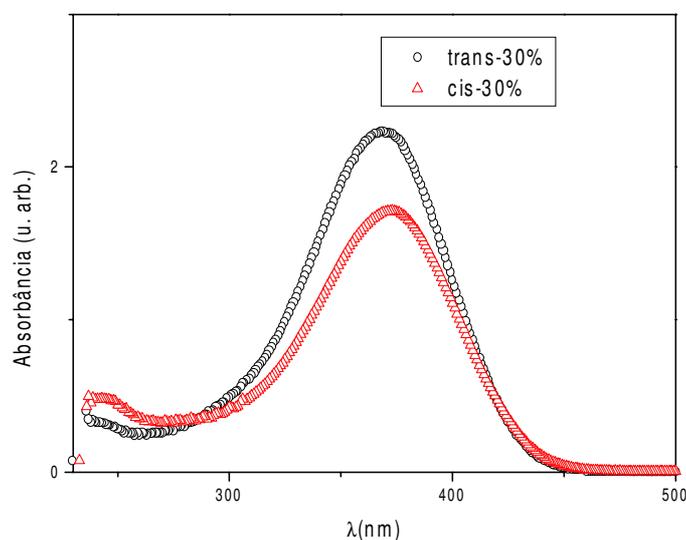


Figura 6.22: Espectro de absorção na região do UV-vis de soluções de retinal *cis* e *trans* em clorofórmio (u.a. \equiv unidade arbitrária).

Como podemos observar, o pico característico do retinal na forma *trans* ocorre para o comprimento de onda de 369nm, enquanto que na configuração *cis* a máxima intensidade de absorção de luz ocorre para $\lambda = 373$ nm. Associado a isso, vemos que para uma mesma concentração do cromóforo existe uma absorção maior relacionada com os isômeros na forma *trans* do que na conformação *cis*. Temos portanto dois parâmetros óticos que permitem distinguir a natureza dos isômeros em solução: a intensidade relativa de luz absorvida para cada uma das espécies químicas, e o deslocamento para o

vermelho do espectro do isômero *cis* com relação ao *trans* (na literatura é apresentada também a possibilidade de se determinar a conformação em derivados de retinal a partir de espectro vibracional no infravermelho [28]).

Com o objetivo de inferirmos sobre a capacidade das micelas de envolverem uma quantidade crescente de ácido retinóico, permitindo com que ao final do período de agitação tenhamos uma solução translúcida (porém com uma maior quantidade do cromóforo no interior das micelas), introduzimos quantidades variáveis de ácido retinóico em soluções com a mesma concentração do surfactante (0,07g/mL). Como a concentração do material na solução deve escalar com a absorção medida, podemos constatar que o retinal permanece em solução, estando envolto pelas micelas formadas pelos blocos de copolímero.

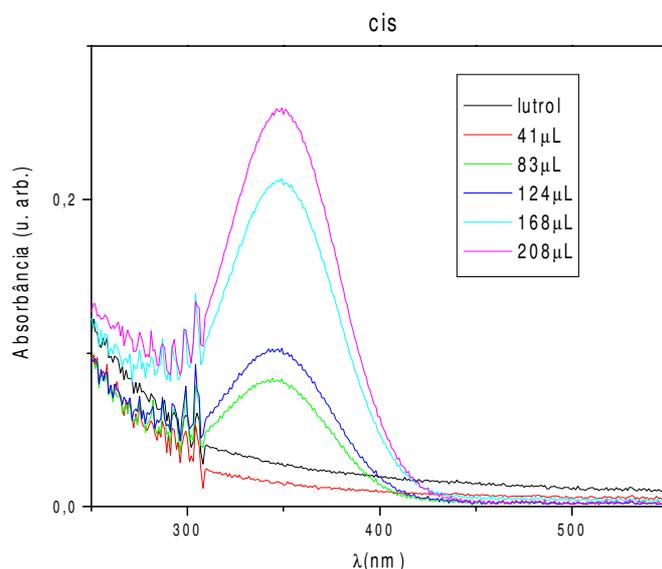


Figura 6.23: Espectro de absorção na região do UV-vis de soluções com partículas de retinal com diferentes quantidades do cromóforo (u.a.≡unidade arbitrária).

Na Fig. 6.23 apresentamos os espectros de absorção da solução contendo as nanopartículas de retinal quando o volume total do cromóforo foi variada de 0 a $208\mu\text{L}$. Para quantidades de retinal superiores a esse limite verificamos que a solubilização dos cromóforos não se dá de forma adequada, e uma solução de aspecto esbranquiçado, com viscosidade relativamente alta, é formada. Dos espectros de absorção observamos que à medida em que maior quantidade de cada cromóforo é adicionada à solução maior é também a intensidade de sua absorção na região característica. Se verificarmos a intensidade do pico de absorção em torno de 360nm (ponto de máximo) versus a concentração, (Fig. 6.24), vemos que existe um limite mínimo de retinal introduzido nas micelas que permite com que a característica do cromóforo seja perceptível pelo espectrômetro (abaixo desse limite o pico referente ao cromóforo não é mais obtido). Pelo que observamos dos resultados, quanti-

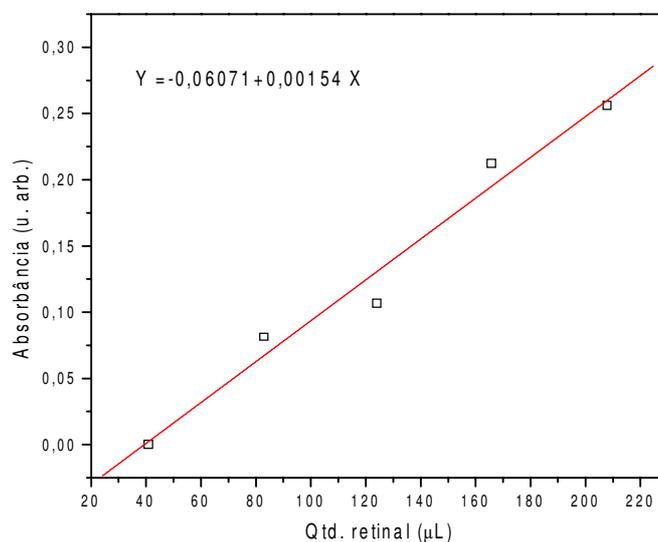


Figura 6.24: Máximo de absorção versus volume total do cromóforo em solução (u.a.≡unidade arbitrária).

dades de retinal inferiores a $41\mu\text{L}$ introduzidas em solução com o surfactante não são suficientes para a determinação do processo de encapsulamento da molécula de interesse (pois não há nenhum indício de formação do pico característico do retinal nesse limite).

Quando da inserção de quantidades superiores a $86\mu\text{L}$ de retinal em solução, passamos a observar o surgimento do pico característico, como indicado na Fig. 6.22, sendo verificado a partir de então que ao aumentarmos a quantidade de retinal temos associado um crescimento (praticamente linear) da absorção com a maior concentração de cromóforo em solução. Esse é um indicativo de que temos por fim um processo de encapsulamento das moléculas de retinal por parte das micelas em solução.

Como as moléculas de retinal são praticamente insolúveis em água, sua parte hidrofóbica deve se manter com a menor interação possível com o meio aquoso. Note que o retinal permanece em solução mesmo quando aumentamos sua concentração relativa, o que é um forte indicativo de que a estrutura microscópica consiste basicamente em micelas contendo em seu interior o cromóforo. A concentração do cromóforo no núcleo das partículas cresce com a quantidade dispersada em solução, havendo no entanto um limite de solubilização, como constatado experimentalmente.

Uma vez comprovado que de fato existe a presença dos cromóforos no interior das micelas, passamos à caracterização da resposta dielétrica das soluções contendo as nanopartículas com derivados de retinal, no intuito de mapear a resposta elétrica dos isômeros *cis* e *trans*, o que vem a demonstrar a importância do uso da EI na determinação de parâmetros moleculares de um dado sistema físico.

6.5.3 Caracterização dielétrica

Para realizarmos o experimento de EI nesse sistema utilizamos basicamente a mesma montagem que a descrita quando do estudo da cmc de surfactantes padrão. Apenas um cuidado adicional teve de ser tomado no caso do presente conjunto de medidas, a manutenção do aparato experimental em uma caixa escura como forma de preservarmos a amostra da possibilidade de incidência não-controlada de luz.

A varredura em frequência foi implementada entre os limites de 1Hz e 1MHz quando foram medidas as partes real e imaginária da impedância. Os resultados correspondentes são mostrados nas Figs. 6.25 e 6.26 (dependência da parte real da impedância e diagrama RX para o sistema, respectivamente).

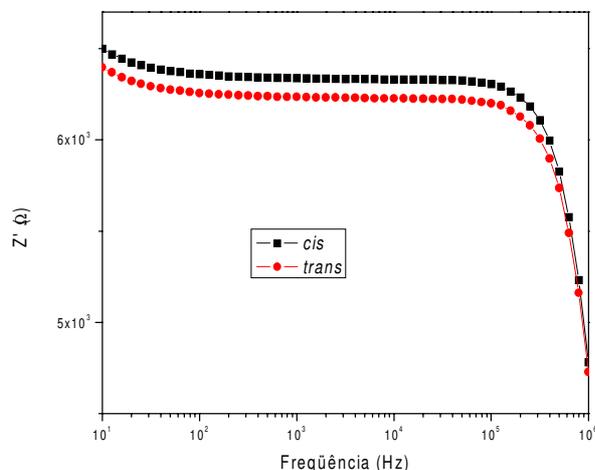


Figura 6.25: Parte real da impedância das soluções contendo micelas com volume de $208\mu\text{L}$ de CAR/TAR em seu núcleo.

Da parte real da impedância das duas soluções (Fig. 6.25) vemos que no limite de baixas frequências o efeito de polarização dos eletrodos se faz

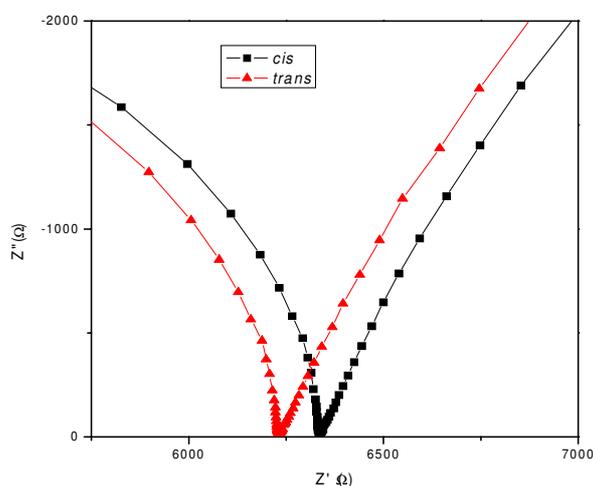


Figura 6.26: Diagrama RX das soluções com nanopartículas contendo cromóforos de ácido retinóico *cis* e *trans*.

presente [29]. Por sua vez, no limite de mais altas frequências, a região típica de resposta de cargas ligadas passa a predominar, dada a forte dependência com a frequência. A convergência das curvas no limite de frequências elevadas nos leva à conclusão de que existe uma contribuição marcante associada à natureza do solvente utilizado.

O resultado fundamental a extrair da análise dessas curvas é o fato de que a impedância é maior para as soluções contendo o retinal *cis* que a de soluções onde está presente o cromóforo *trans*. Isso significa que, mesmo em solução, a partir da orientação dos dipolos é possível distinguir a natureza dos cromóforos. De fato, ao analisarmos o diagrama RX das soluções (Fig. 6.26) verificamos que associado à maior impedância temos um maior raio no diagrama característico. Enquanto que no lado direito da curva vemos o efeito da polarização dos eletrodos (que corresponde ao limite de baixas frequências),

com o aumento na frequência do campo elétrico tem-se a formação dos semi-círculos característicos com frequência típica de relaxação superior a 1MHz. Isso mais uma vez comprova que a EI é uma interessante ferramenta para o estudo dos processos de rearranjo molecular, ao permitir classificar a natureza do isômero de acordo com o nível de impedância observado a uma dada concentração.

Para nos certificarmos de que o processo citado (impedância da solução contendo cromóforos *cis* ser maior que a da solução contendo *trans*) venha a ocorrer em toda uma faixa de concentrações (e não apenas para um valor específico), a exemplo do que foi feito no estudo da absorvância, analisamos a influência da volume de ácido retinóico presente em solução sobre a resposta dielétrica do sistema. Na Fig. 6.27 é mostrada a impedância das soluções de retinal (*cis* e *trans*) para quantidades do cromóforo variando entre 43 μ L e 208 μ L retirados da solução original com concentração de 0,5mg/mL.

Vimos na seção anterior quando da análise dos resultados de absorvância das soluções contendo o ácido retinóico, que apenas a partir de 86 μ L tínhamos oticamente caracterizada a presença do cromóforo em meio às micelas contidas em solução. Agora, no entanto, a resposta dielétrica das amostras nos revela que mesmo abaixo desse limite a impedância da solução contendo o isômero *cis* é maior que a observada para o retinal *trans*. Assim, é possível imaginar que o valor absoluto da impedância relativa ($\frac{Z_{cis}}{Z_{trans}} > 1$) possa vir a se tornar um parâmetro conveniente para a determinação da natureza dos cromóforos; dessa maneira, podemos imaginar a medida da impedância como uma técnica alternativa com grande potencial para a descrição da natureza das espécies químicas em solução.

Note que não ocorre o cruzamento das curvas para as impedâncias das soluções *cis* e *trans*, para qualquer concentração da solução do cromóforo

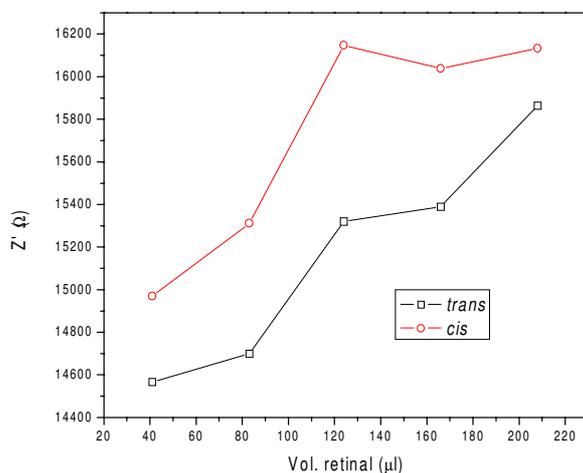


Figura 6.27: Efeito do aumento da quantidade de retinal em solução sobre a parte real da impedância das soluções aquosas contendo as nanopartículas.

usada a impedância da solução com o retinal *cis* é sempre maior que a equivalente para a solução *trans*. Para certos volumes ($124\mu\text{L}$) essa separação é maior e tende a haver a saturação no limite superior da quantidade de cromóforo inserida em nosso experimento ($208\mu\text{L}$).

Com isso vemos que à medida em que mais material é introduzido no núcleo das micelas, mais difícil se torna a determinação da natureza (média) dos cromóforos no meio, dado que a interação entre as moléculas contidas na micela passa a ser cada vez mais intensa.

Uma vez estabelecida a possibilidade de inferir sobre a natureza do cromóforo introduzido no núcleo das micelas, analisemos agora como a resposta dielétrica e ótica dessas micelas é afetada quando as mesmas interagem com a luz, passando a ser induzido o processo de fotoisomerização dos cromóforos.

6.6 Interação das partículas de retinal com a luz

Para caracterizarmos o processo de interação da luz com as soluções contendo o surfactante e o ácido retinóico, fizemos a luz branca incidir diretamente a partir de uma lâmpada com potência de 500W, disposta da amostra a uma distância típica de 1m. Para evitar o aquecimento das amostras (o que poderia afetar de forma indesejada a estrutura das micelas) a lâmpada foi situada a uma distância controlada. Fizemos então luz branca incidir sucessivamente durante intervalos de tempo de 30 minutos, com intervalos de tempo médios de 60 minutos entre medidas sucessivas. Nesses intervalos, em que foram feitas medidas de absorção de luz e impedância das amostras, as mesmas foram mantidas no escuro, evitando assim que a fotoisomerização viesse a ocorrer fora dos ciclos sucessivos de incidência de luz branca.

Na Fig. 6.28 são mostrados os espectros de absorção de luz para 166 μ L de uma solução (a uma concentração de 0,5mg/mL) de 13-*cis* ácido retinóico em condição de escuro e exposto à luz por 30 e 60 minutos. Tais intervalos foram definidos por serem aqueles em que o processo de fotoisomerização se torna mais evidenciado para esse sistema. Como podemos perceber, há uma tendência de que os picos na intensidade de absorção se desloquem para a região de menores comprimentos de onda, enquanto as intensidades aumentam à medida em que cessa o tempo de exposição.

Ao repetir o mesmo procedimento experimental com a solução contendo o all-*trans* ácido retinóico, obtemos o resultado apresentado na Fig. 6.29, onde podemos ver que também existe uma tendência de deslocamento do pico principal para a região de mais baixos comprimentos de onda, assim como no caso da 13-*cis*. No entanto, ao observarmos o comportamento da

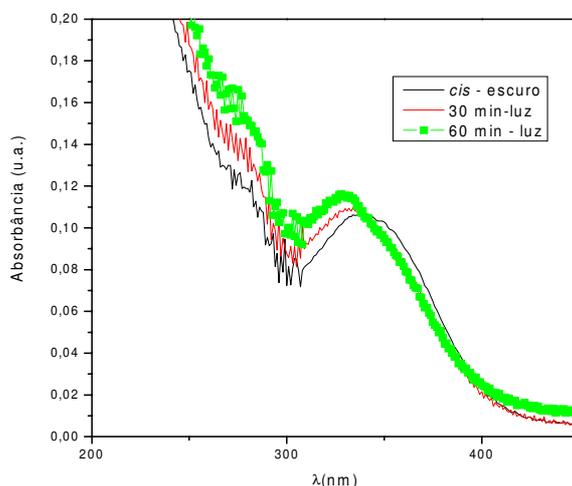


Figura 6.28: Absorção da solução contendo CAR no escuro (preto), 30 minutos de exposição à luz (vermelho) e 60 minutos de exposição (verde).

intensidade de absorção como função da concentração vemos que a tendência é contrária àquela obtida para o outro isômero: ao incidir a radiação luminosa sobre o meio verifica-se que a absorção passa a ser reduzida.

Munidos dos resultados de absorção de luz para o retinal diluído em clorofórmio, como mostrado na Fig. 6.22, podemos traçar alguns paralelos com os resultados obtidos para as nanopartículas, apresentados nas Figs. 6.28 e 6.29. Sem a introdução do surfactante tínhamos que para uma mesma concentração dos isômeros a absorção do *trans* era maior do que a do *cis*. Vimos agora que na solução contendo as nanopartículas originalmente na conformação *trans* a incidência de luz por um tempo prolongado faz com que a intensidade de absorção seja reduzida, enquanto que na conformação *cis* essa intensidade passa a ser aumentada.

Os resultados obtidos para a absorção de luz nessas amostras nos revelam

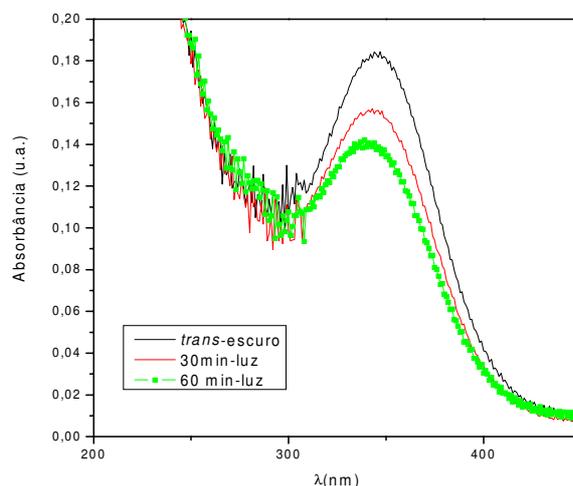


Figura 6.29: Absorção da solução contendo TAR no escuro (preto), 30 minutos de exposição à luz (vermelho) e 60 minutos de exposição (verde).

então que efeitos de rearranjo estrutural ocorrem no material e são induzidos por luz. Dessa forma podemos usar a medida da absorção de luz para mapear a cinética de fotoconversão entre os isômeros contidos no núcleo das micelas em solução aquosa.

Ao usarmos a espectroscopia de impedância para descrever os processos de interação das amostras com a luz verificamos que não apenas a natureza dos cromóforos afeta a resposta elétrica do sistema, mas que também uma série de outros fatores como o envelhecimento da solução, sua história térmica e etc. Assim, as modificações na impedância do sistema como função da incidência de luz mostram ser função de mais de uma variável. A conexão direta feita entre a intensidade do pico de absorção de luz e o tempo de incidência não tem análogo tão simples na espectroscopia de impedância conforme os dados obtidos nesse estudo.

Para contornarmos esse problema decidimos representar as relações entre os máximos de absorção da solução *cis* e *trans* (A_{cis}/A_{trans}) e a relação entre as impedâncias *cis* e *trans* (Z_{cis}/Z_{trans}) como função do tempo de exposição à luz, como apresentado na Fig. 6.30.

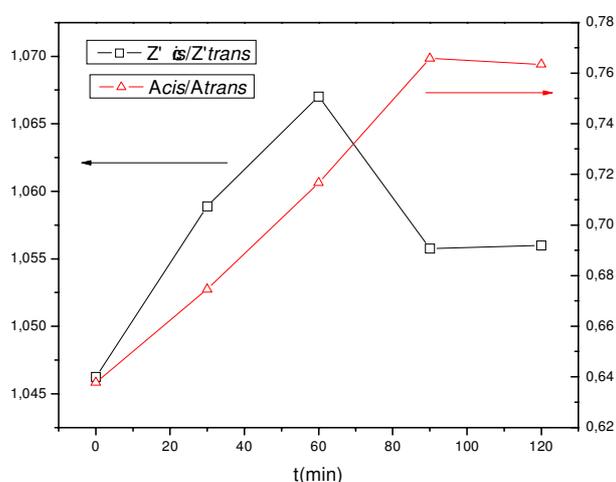


Figura 6.30: Relação entre as respostas da parte real da impedância e da intensidade de absorção na região do UV-vis como função do tempo de exposição à luz branca.

Como podemos ver, a relação entre as impedâncias Z_{cis}/Z_{trans} é sempre um número maior que 1 (ou seja, a impedância *cis* é sempre maior que a impedância da amostra *trans*) sendo a razão correspondente e a relação entre as absorbâncias A_{cis}/A_{trans} menor que 1 (a absorbância da solução *trans* é maior que a da solução *cis*). No que se refere ao espectro de absorção de luz, vimos que as tendências eram opostas, no sentido de se ter um aumento no pico de absorção do *cis* e uma redução no pico de absorção do *trans*, o que faz conseqüentemente com que a relação *cis/trans* tenda a crescer com

o aumento no tempo de incidência de luz.

Do espectro de impedância vemos que a impedância da solução *cis* não apenas permanece maior que a da solução *trans* mesmo após a incidência de luz, como tende inclusive a crescer em uma velocidade maior, o que faz com que a relação Z_{cis}/Z_{trans} cresça com o tempo de exposição à luz. Essa constatação experimental pode refletir o fato de que na região de frequências em que o rearranjo molecular é melhor mapeado (frequência de rádio) a fotoisomerização é um dos efeitos dominantes, não sendo necessariamente o único. A resposta dielétrica reflete não somente o rearranjo na molécula do cromóforo mas também o processo de acomodação das moléculas no meio. Para que o raio característico da solução contendo o 13-*cis* cresça mais rápido do que o da solução com o all-*trans* é necessário que além da fotoconversão entre os isômeros tenhamos a reorientação dos domínios. Esse processo pode ser visualizado da seguinte forma: incidir luz sobre a solução contendo moléculas na conformação *cis* implica em fazê-las serem fotoconvertidas em *trans*, o que é seguido por sua reorientação. Isso vem a afetar o momento de dipolo de todo o conjunto, fazendo assim com que o efeito de fotoisomerização seja apenas um dos fatores determinantes na resposta global da amostra.

Outro aspecto interessante a ser explorado a partir desse resultado é o fato de que temos (na Fig. 6.30) uma conversão nos valores de ambas as derivadas (tendem a zero) para tempos de exposição elevados. Esse é um indicativo de que o processo dominante (fotoisomerização e rearranjo molecular) deve atingir um ponto estacionário em que a conversão de uma espécie química em outra passa a ocorrer a uma mesma taxa, chegando-se portanto a um limite em que a eficiência de fotoconversão (para esse sistema) é atingida.

Até aqui vimos que o uso da EI na análise da resposta elétrica macroscópica de um sistema permite com que o arranjo microscópico de suas

componentes (e até mesmo a conformação estrutural de seus dipolos moleculares) possa ser mapeada e chaveamentos moleculares interpretados a partir de mudanças no espectro dielétrico. Para diferentes sistemas-modelo utilizamos como excitação a luz (Cap. 6), condições de protonação da solução (Cap. 3), temperatura, nível de polimerização, natureza da matriz dielétrica (Cap. 4) ou concentração de monômeros de surfactante (Cap. 3).

Temos no entanto, uma outra possibilidade a explorar: a de que a interação de substâncias contaminantes (ou adulterantes), mesmo quando presentes em quantidades muito pequenas, possa dar origem a uma assinatura dielétrica específica que permita a identificação de sua natureza. Uma aplicação imediata de tais idéias refere-se à indústria alimentícia e ao mercado de combustíveis, quando a EI mais uma vez se mostra uma excelente ferramenta para detecção de padrões quando da interação de materiais ‘estranhos’ em um dado meio. Este será o tema tratado no próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Srihirin, A. Laschitsch, D. Neher e D. Johannsmann, *Applied Physics Letters*, **77-7**, 963 (2000).
- [2] J. A. Rogers, A. Dodabalapur, Z. Bao e H. E. Katz, *Applied Physics Letters*, **75-7**, 1010 (1999).
- [3] D. Hore, A. Natansohn e P. Rochon, *Can. J. Chem.*, **76**, 1648 (1998).
- [4] K. Mathieson, W. Cuninghame, J. Marchal, J. Melone, M. Horn, V. O'Shea, K. M. Smith, A. Litke, E. J. Chichilnisky e M. Rahman, *Microelectronics Engineering*, **67-68**, 520, (2003).
- [5] C. Egami, Y. Suzuki, O. Sugihara, N. Okamoto, H. Fujimura, K. Nakagawa e H. Fujiwara, *Applied Physics B*, **64**, 471 (1997).
- [6] M. Gavarelli, F. Bernardi, M. A. Robb e M. Olivucci, *Journal of Molecular Structure(Teochem)*, **463**, 59 (1999).
- [7] C. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 983 (1998).
- [8] H. P. de Oliveira, *Tese de mestrado*, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (2002).
- [9] N. S. Sariciftci, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**, 373 (1999).

- [10] E. E. Polymeropoulos, D. Möbius e H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **68(8)**, 3918 (1978).
- [11] A. C. Tenório, H. P. de Oliveira, A. M. S. Silva e C. P. de Melo, *Physica Statu Solid B*, **232**, 50 (2002).
- [12] N. G. Semaltianos, *Chemical Physics Letters*, **329**, 76 (2000).
- [13] M. Iwamoto, *Ieice Trans. Electron.*, **E83-C**, 1002, (2000).
- [14] A. C. Tenório, A. M. S. Silva e C. P. de Melo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374**, 549, (2002).
- [15] M. Sugi, K. Nembach, D. Möbius e H. Kuhn, *Solid State Communications*, **13**, 603, (1973).
- [16] Y. S. Jeong, D. Troadec, A. Moliton, B. Ratier, R. Antony e G. Veriot, *Synthetic Metals*, **127**, 195, (2002).
- [17] R. Rella, P. Siciliano, G. Toscano, L. Valli, L. Schenetti, A. Mucci e D. Iarossi, *Sensors and Actuators B*, **57**, 125, (1999).
- [18] E. Punkka, M. F. Rubner, J. D. Hettinger, J. S. Brooks e S. T. Hannahs, *Physical Review B*, **43-11**, 9076, (1991).
- [19] M. Kushida, S. Fujimaki, K. Harada, K. Saito e K. Sugita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 290, (1998).
- [20] Y. Budianto, A. Aoki e T. Miyashita, *Macromolecules*, **36**, 8761, (2003).
- [21] G. L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, John Wiley & Sons, 1966.
- [22] V. Saxena e B. D. Malhotra, *Current Applied Physics*, **3**, 293, (2003).

- [23] Y.-Il Jeong, J.-G. Song, S.-S. Kang, H.-H. Ryu, Y.-H. Lee, C. Choi, B.-A. Shin, K.-K. Kim, K.-Y. Ahn e S. Jung, *International Journal of Pharmaceutics*, **259**, 79, (2003).
- [24] P. Frübing, M. Wegener, R. Gerhard-Multhaupt, A. Buchsteiner, W. Neumann e L. Brehmer, *Polymer*, **40**, 3413, (1999).
- [25] H. P. de Oliveira, E. G. de Lima e C. P. de Melo, Artigo aceito para publicação na *Colloids and Surfaces*, 2003.
- [26] <http://laqqa.iqm.unicamp.br/quimiometria> (acesso em agosto/2004).
- [27] R. J. Sengwa, R. Chaudhary e S. C. Mehrotra, *Polymer*, **43**, 1467, (2002).
- [28] M. Walther, B. Fischer, M. Schall, H. Helm e P. U. Jepsen, *Chemical Physics Letters*, **332**, 389, (2000).
- [29] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Nova York, (1987).

Capítulo 7

Aplicações da espectroscopia de impedância - a língua eletrônica

7.1 Introdução

No presente capítulo faremos uso da EI em aplicações até então pouco correlacionadas com o estudo das relaxações dielétricas. Basicamente o nosso interesse será o de permitir com que a interação entre os dipolos elétricos de uma substância padrão e os de outra presente em menor quantidade (contaminante) e a densidade total de portadores possam ser variadas, de tal forma que a partir da caracterização das perdas ôhmicas e da polarização do meio se possa inferir sobre a natureza e quantidade relativa do contaminante. Para isso, um estudo multivariado deverá ser implementado e além do planejamento fatorial (já utilizado nesta tese - ver Cap. 6) será também usada outra técnica de importância fundamental no estudo da resposta física de sistemas com muitas variáveis de controle, a análise de componentes principais [1], o que nos permitirá melhor compreender a natureza dielétrica dos dopantes introduzidos em um dado meio.

Façamos uma breve introdução ao tema para então apresentarmos os resultados dos casos estudados.

7.1.1 Análise por componentes principais - PCA

A PCA é uma técnica estatística extremamente utilizada em campos tão variados quanto compressão de imagem [2] e reconhecimento de caracteres faciais [3], sendo de forma geral aplicável na identificação de padrões de dados com alta dimensionalidade (podemos associar a dimensão com a quantidade de variáveis que influenciam uma dada saída no problema) [4]. Ao identificar padrões nos dados tem-se a tendência de se acentuar suas similaridades e diferenças.

Considerando um problema real em que diversas variáveis influenciam uma mesma saída, temos o caso de um sistema multidimensional, o que vem a tornar complexo o processo de representação gráfica da resposta do sistema em termos de todas as suas variáveis (uma vez que cada uma delas pode contribuir com pesos distintos para a saída do sistema). É nesse ponto que se faz fundamental a obtenção de um padrão bem definido para o problema, sendo a PCA uma ferramenta extremamente poderosa nesse sentido.

Como vimos nos capítulos anteriores é possível extrair do espectro de impedância diversas informações referentes à natureza das perdas no material, como seu perfil de relaxação dielétrica e diversos parâmetros dos modelos elétricos, dentre outros. Se associarmos às diversas saídas do espectro dielétrico com a composição da amostra analisada, vemos que este é mais um caso em que diversas dimensões se correlacionam, tornando o processo de entendimento um tanto complicado. Ao reduzir a dimensão do problema, a técnica de PCA nos oferece a possibilidade de obter informações relevantes sobre as interações dominantes no meio, sem maiores danos a estrutura dos

dados.

Para reduzir a dimensionalidade do problema, a técnica PCA procede com a projeção dos dados ao longo da direção do espaço na qual a distância entre os pontos é maior, isto é, uma combinação linear das variáveis iniciais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes uma da outra.

Para a obtenção desse novo conjunto de coordenadas se faz necessária a diagonalização da matriz de covariância dos dados (como definida a seguir), obtendo-se dessa forma os autovalores e autovetores associados. A componente principal é definida como a direção do autovetor no espaço multidimensional das variáveis que tem associado a si o maior autovalor. Podemos assim elaborar uma seqüência de passos sob forma de um procedimento cuja saída é a resposta da análise da PCA. Na seção seguinte resumimos tal processo.

Procedimento para determinação das componentes principais

Munido dos dados do experimento sob forma de uma matriz é feita a subtração de cada dado experimental dos valores medidos em cada uma das colunas (consideradas como cada dimensão do problema). Por exemplo, se tivermos um sistema de 3 dimensões (x , y e z), cada componente de x será subtraída do valor médio \bar{x} , procedendo-se da mesma forma para as outras dimensões. Note que isso faz com que a média do conjunto de dados seja zero. Com a matriz reorganizada com média zero estamos aptos a calcular a matriz de covariância, que no caso n -dimensional é definida como

$$C = \begin{matrix} & a_1 & a_2 & a_3 & \dots \\ b_1 & \left(\begin{matrix} cov(x, x) & cov(x, y) & cov(x, z) & \dots \\ cov(y, x) & cov(y, y) & cov(y, z) & \dots \\ cov(z, x) & cov(z, y) & cov(z, z) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{matrix} \right) \end{matrix}$$

com a covariância sendo dada por

$$\text{cov}(\alpha, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \bar{\alpha})(\beta_i - \bar{\beta})}{n - 1} \quad (7.1)$$

Nesse ponto é importante lembrarmos alguns aspectos quanto à matriz apresentada

- Se tornarmos os índices α e β iguais, obtemos o caso similar ao cálculo da variância.
- Como $\text{cov}(\alpha, \beta) = \text{cov}(\beta, \alpha)$, a matriz de covariância é simétrica em torno de sua diagonal principal.
- O sinal da covariância indica como as dimensões são correlacionadas: no caso de ser positivo, as dimensões crescem ou decrescem juntas, se negativo as dimensões têm derivadas opostas, e caso o sinal seja nulo as duas dimensões são independentes uma da outra.

Após o cálculo da matriz de covariância, ela é diagonalizada, o que nos permite obter os autovetores e autovalores associados. Uma vez ordenados esses n autovetores de acordo com o autovalor associado, tem-se a possibilidade de então reduzir a dimensão do problema: para isto basta verificar quais dimensões são menos significativas e podem ser desprezadas sem maior perda de informação. Só após esse prévio tratamento é que podemos distinguir quais dimensões não contribuem com informação apreciável ao padrão estabelecido.

Definidas as componentes principais, que são referentes às direções estabelecidas pelos autovetores principais e portanto ortogonais entre si, podemos então decompor os resultados nessas direções específicas obtendo como saída desse processo as variáveis descritas a seguir.

Principais resultados da PCA

(Pesos) “Loadings”

Geometricamente, o peso representa o cosseno do ângulo existente entre a variável considerada e a direção da componente principal corrente, e tem portanto sua variação entre -1 e 1 (quanto mais próximo de 1, maior a ligação entre a variável sob teste e a PC). Assim, se duas amostras possuem altos “loadings” ao longo da mesma PC podemos dizer que o ângulo de ambas com relação ao eixo é pequeno, o que faz com que as mesmas sejam altamente correlacionadas.

Escores

Os escores de uma dada variável descrevem a estrutura de dados em termos de padrões das amostras, geralmente mostrando as diferenças e semelhanças entre elas. O escore reflete a localização das coordenadas da amostra ao longo da PC, e amostras com escores próximos são similares. Dessa forma passamos a estabelecer padrões entre as variáveis que tenham valores próximos no mapa de escores e de pesos, uma vez que dessa forma elas terão contribuições próximas ao longo da mesma direção nos eixos referentes às PC's.

É possível portanto utilizar essa análise em processos em que vários parâmetros (dimensões) são introduzidas em uma dada amostra e a partir da resposta dielétrica inferir sobre a natureza e a interação entre os compostos [5].

Com o objetivo de simplificarmos o problema multivariado cujas respostas dielétricas são dependentes dos diversos parâmetros de preparação ou contaminação do meio fizemos o uso da PCA em especial na determinação da química do sabor, resultados a serem apresentados no decorrer do capítulo.

Nessa linha de trabalho, podemos dividir os resultados a serem apresen-

tados em 4 tópicos:

1. Adulteração da gasolina pela introdução de álcool.
2. Influência das componentes do leite em sua resposta elétrica.
3. Detecção de substâncias estranhas que mascaram a adulteração do leite.
4. A EI e a química do sabor.

7.2 Adulteração da gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, derivados do petróleo. A gasolina brasileira recebe a adição, regulamentada, de etanol. É estabelecido que o limite máximo de etanol é de 24% na gasolina. Este etanol deve ser anidro, já que a gasolina deve ser isenta de água [6]. Diversos testes são realizados no intuito de quantificar a presença do álcool na gasolina, dentre eles: a aparência visual, determinação da densidade e extração da fase orgânica para a fase aquosa, pela mistura do combustível com uma solução aquosa de NaCl [6].

Para verificarmos a capacidade da técnica de espectroscopia de impedância em detectar o processo de adulteração em combustíveis, elaboramos um experimento simples no qual misturamos a gasolina comercial com álcool combustível em quantidades variáveis, de 0 a 50% em volume analisando as partes real e imaginária da impedância em uma solução contendo 10mL da mistura. Os resultados correspondentes são apresentados nas Figs. 7.1 e 7.2.

Ao introduzirmos progressivamente álcool na gasolina vemos que a impedância da mistura tende a ser minimizada. Nota-se maior variação da impedância quando se tem pequena quantidade de álcool na mistura, o que mostra que com o uso da EI o máximo de sensibilidade ocorre quando o álcool

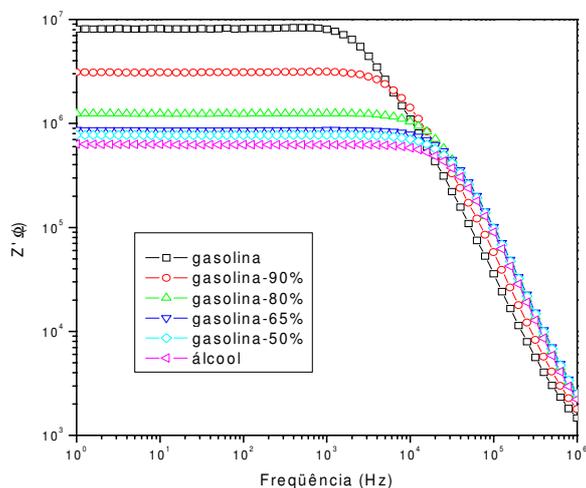


Figura 7.1: Parte real da impedância de solução contendo mistura de gasolina e álcool a diferentes proporções (de 0 a 100% em volume).

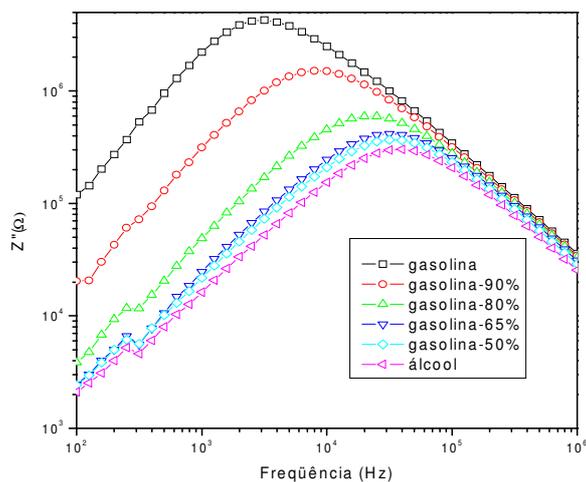


Figura 7.2: Parte imaginária da impedância de solução contendo mistura de gasolina e álcool a diferentes proporções (de 0 a 100% e volume).

é considerado como contaminante na mistura (nível baixo de adulteração). Associado a essa redução no nível global de impedância observamos que o pico característico da parte imaginária tem deslocamento para mais altas frequências, como mostra a Fig. 7.2. Temos portanto a possibilidade de utilizar como parâmetros para identificação do nível de adulteração tanto a impedância no regime de mais baixas frequências como a própria frequência de relaxação, que caracterizam de maneira única cada amostra, correspondendo a um dado nível de adulteração.

Podemos, dessa forma, estabelecer uma tabela de calibração relacionando a concentração de álcool na gasolina com a impedância medida a uma dada frequência. Construindo um circuito oscilador do tipo lock-in em uma dada frequência podemos elaborar um detector de adulteração de combustíveis com baixo custo e resposta relativamente rápida (na ordem de 1s); tal aparato poderia inclusive ser usado junto às bombas dos postos para determinação da qualidade do combustível fornecido.

Além da aplicação anteriormente citada vale ressaltarmos nesse ponto a importância da espectroscopia de impedância aplicada a uma série de problemas na biomedicina, em campos como a microbiologia, no sentido de identificar e quantificar o total de bactérias no meio [7], como a *salmonella* em amostras em leite [8, 9], além de baixas concentrações de microorganismos [10].

Usando procedimento similar quando do estudo da adulteração da gasolina passamos a analisar o efeito da composição e da adição de contaminantes no leite comercial de origem bovina.

7.3 Adulteração do leite

O avanço nas técnicas relacionadas às etapas de produção, processamento e distribuição de leite, particularmente o de origem bovina, tem favorecido ainda mais o seu consumo. Essas etapas, no entanto, induzem a alterações bioquímicas, físico-químicas, microbiológicas, nutricionais, sensoriais e reológicas que podem comprometer a qualidade do produto final. A mais completa determinação da química do leite se fez de grande importância para assegurar a garantia de qualidade e o melhor desenvolvimento de produtos na indústria laticínia [11].

A biossíntese do leite ocorre na glândula mamária das fêmeas dos mamíferos, sob controle hormonal. Muitos dos constituintes são sintetizados nas células secretoras e alguns são agregados ao leite diretamente a partir do sangue e do epitélio glandular. Estima-se que o leite possua em torno de cem mil constituintes distintos, muito embora a maioria deles não tenha ainda sido identificada. A composição típica do leite de vaca é descrita na Tabela 7.1 [12]:

Constituinte	Teor(g/Kg)
Água	873,0
Lactose	46,0
Gordura	39,0
Proteínas	32,5
Substâncias Minerais	6,5
Ácidos orgânicos	1,8
Outros	1,4

Tabela 7.1- Composição do leite de vaca [12].

Para estudarmos o efeito da introdução das componentes no leite realizamos um experimento em que alíquotas de algumas soluções-teste eram introduzidas no leite padrão, sendo medido o espectro de impedância (partes real e imaginária) como função da quantidade da componente introduzida [13]. Para o teste selecionamos o seguinte conjunto de componentes: água, sódio, cálcio, colesterol, ferro e epikuron (gordura vegetal derivada da soja); dada a importância de tais elementos e substâncias na composição do leite [14]. Dispondo de uma quantidade variável de cada uma delas (o que era determinado por seu grau de solubilidade em água), utilizamos uma quantidade fixa (10mL) de leite desnatado (Parmalat) na qual introduzimos porções de $100\mu\text{L}$ do material sob teste, em uma seqüência de 10 passos, até adicionar um volume total de 1mL da solução. Cada componente foi inserida independentemente da outra, sem que fosse analisada a interação entre as mesmas. Os resultados para a parte real da impedância do leite como função da quantidade relativa de cada uma das componentes descritas acima são mostrados das Figs. 7.3 a 7.7.

Dos espectros de impedância vemos que a abundância de constituintes presentes no leite é refletida no nível de impedância observado (extremamente baixo), dada a presença do cálcio e de sais minerais, o que fornece o caráter altamente iônico à solução. Em todos os casos, no regime de baixas frequências tem-se o efeito de polarização dos eletrodos, responsável pela dependência de Z' com a frequência no regime quase estacionário. É apenas no limite de mais altas frequências que se torna possível distinguir o efeito da introdução de uma maior quantidade de componentes no leite. Os resultados encontrados revelam que as substâncias que menos afetam a resposta global são a água e o colesterol, enquanto que na direção oposta estão o cálcio e o sódio. Para vermos mais claramente esse efeito, apresentamos na Fig. 7.8 a

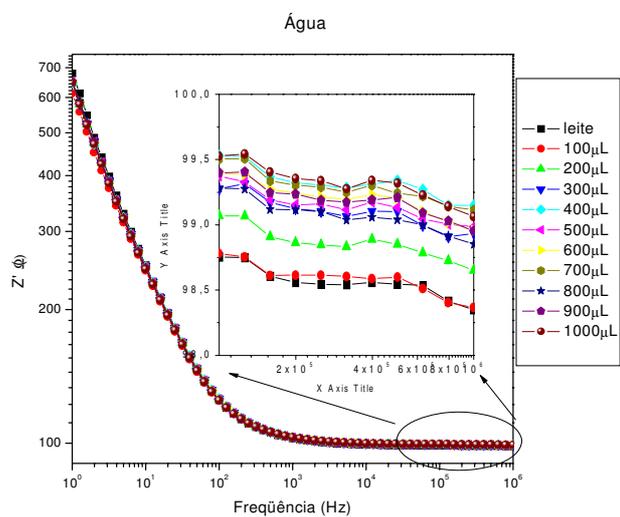


Figura 7.3: Impedância do leite como função da introdução de alíquotas crescentes de água com volume variando de $100\mu\text{L}$ a 1mL .

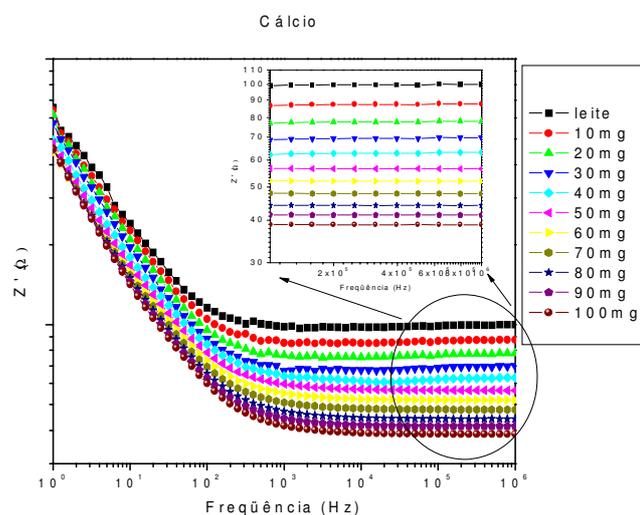


Figura 7.4: Impedância do leite como função da introdução de alíquotas crescentes de cálcio.

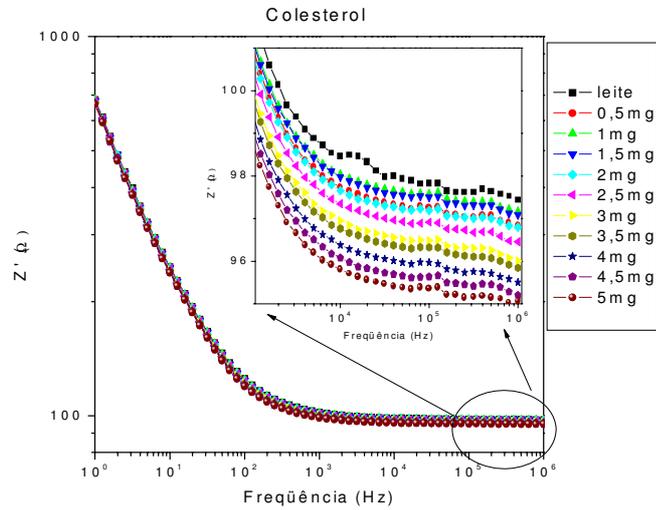


Figura 7.5: Impedância do leite como função da introdução de alíquotas crescentes de colesterol.

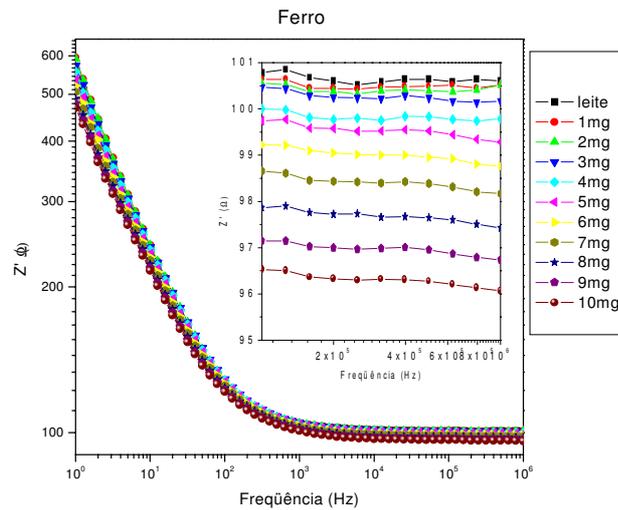


Figura 7.6: Impedância do leite como função da introdução de alíquotas crescentes de ferro.

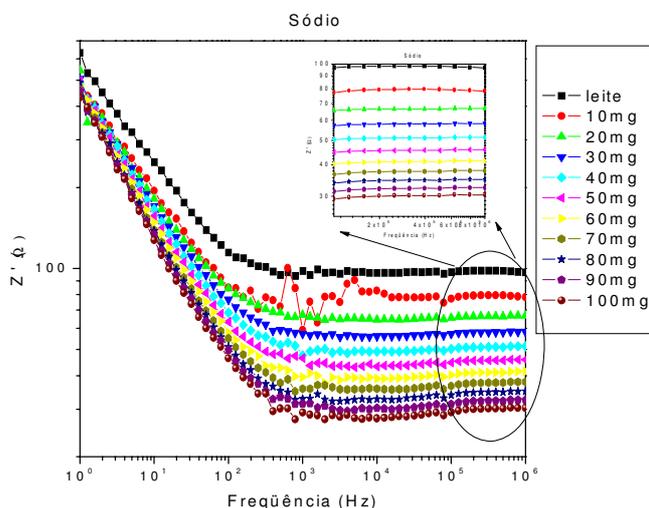


Figura 7.7: Impedância do leite como função da introdução de alíquotas crescentes de sódio.

parte real da impedância a uma frequência de 1kHz para cada componente como função de sua concentração.

A pequena variação observada pela introdução de água pode ser entendida pelo fato de tal elemento ser dominante na composição do leite (como mostrado na Tabela 7.1). Já no caso do colesterol podemos observar que se trata de uma molécula relativamente grande, o que vem a afetar pouco a resposta elétrica do leite, quer seja pela sua baixa solubilidade, quer por sua fraca contribuição para a formação de caminhos para a circulação de corrente. No entanto, o cálcio e o sódio reduzem drasticamente a impedância medida, o que seria de se esperar face a característica iônica desses elementos quando dissolvidos no leite.

Aplicando a análise de componentes principais a esses resultados podemos melhor compreender a relação entre as concentrações utilizadas e as respostas

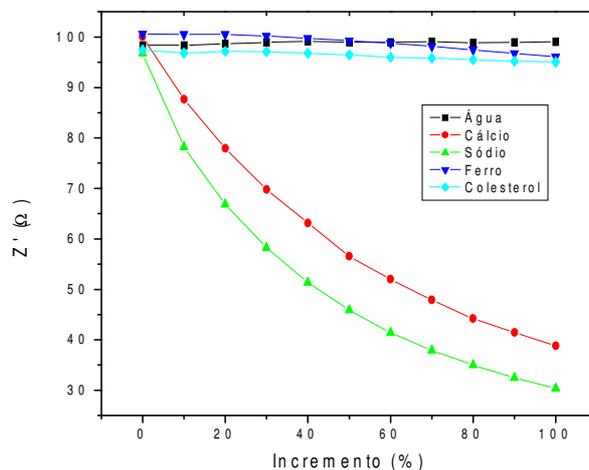


Figura 7.8: Variação da impedância do leite medida a 1kHz como função da concentração de diferentes componentes introduzidos.

dielétricas obtidas para cada um desses sistemas. Para tanto, a matriz a ser reduzida é composta pelas respostas dielétricas (parte real e imaginária da impedância a 1kHz) para cada uma das dez concentrações utilizadas de cada componente introduzido na amostra de leite. Tem-se portanto uma estrutura de dados de 12 linhas por 11 colunas, a serem idealmente reduzidos em preferencialmente 2 componentes principais. Aplicando a metodologia descrita para a análise de PCA, com o uso do software Statistica (StatSoft, EUA) obtivemos os resultados mostrados nas Figs. 7.9 e 7.10.

Do gráfico relativo aos pesos verifica-se que a direção em que ocorre o alinhamento máximo dos dados ($PC1 \approx 1$) ocorre quando a concentração da componente é da ordem de 40% do total inserido em solução, passando os dados a partir de então a se distanciarem do eixo definido como a primeira componente (é importante percebermos também que para concentrações su-

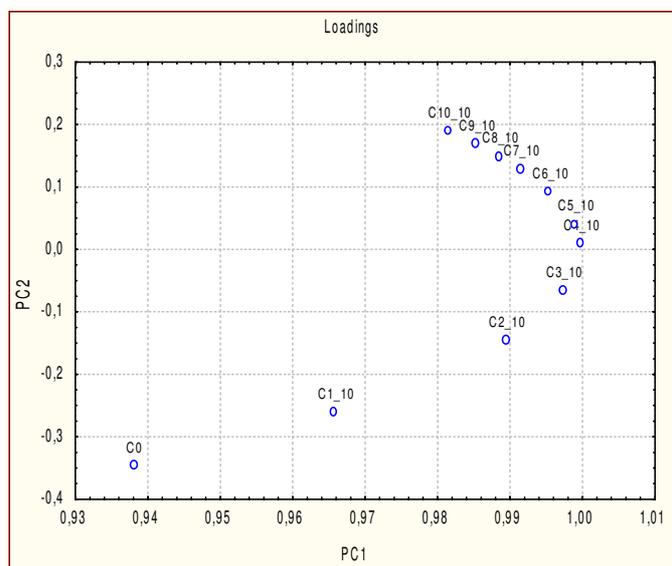


Figura 7.9: Gráfico dos pesos para o leite com adição de contaminantes.

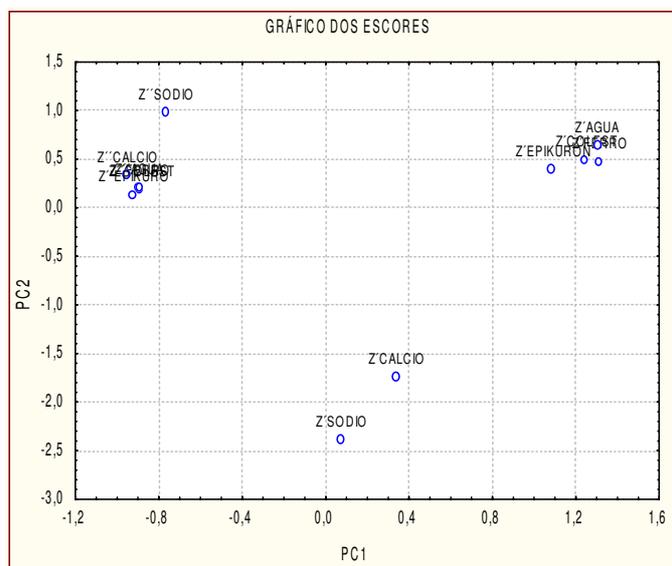


Figura 7.10: Gráfico dos escores para o leite com adição de contaminantes.

periores a tal limite o valor referente à PC2 passa a ser positivo e crescente, o que indica que o alinhamento dos dados na direção da primeira componente progressivamente é reduzido). Por sua vez, do gráfico dos escores vemos que dois grandes grupos bem definidos são formados, sendo um deles referente à parte real da impedância e outro à imaginária, sugerindo que temos certo nível de completeza entre as informações fornecidas por essas grandezas (enquanto que a parte real é extremamente sensível aos processos de condução no meio, temos que a parte imaginária é alterada pela reorientação dos dipolos no sistema).

Analisando no gráfico de escores o eixo positivo da PC1 tem-se em destaque as componentes cálcio e sódio (como poderíamos prever a priori, dada a sua maior influência na resposta elétrica do leite). Considerando-se a pequena variação promovida pela água e pelo colesterol verificamos que elas permanecem agrupadas indicando que para alíquotas tão pequenas quanto as dispersadas não há como distinguir claramente tais grandezas. Um deslocamento pequeno mas não desprezível desse grupo pode ser observado para o epikuron. Essa análise preliminar nos permitir concluir que as características elétricas do leite são bastante afetadas pela mínima introdução de sódio, cálcio e gordura, de modo que a determinação direta da impedância do leite deve ser capaz de nos permitir identificar a presença isolada de cada um desses componentes.

Dada a estrutura composicional extremamente complexa do leite, diversos artifícios ilegais são usados no intuito de mascarar seu 'batismo' com água, ou seja, sua diluição criminoso, o que leva ao desenvolvimento de diversos testes específicos efetuados pelas agências de controle da saúde pública [11], tais como: determinação de densidade, teor de gordura, rancidez e a acidez, e a presença de aditivos. Os contaminantes normalmente usados são [11]

- Antibióticos, formol, ácido salicílico e seus sais, ácido bórico e boratos - Sua função é a de conservar o leite, evitando a ação de microorganismos.
- Amido - Tende a disfarçar a adição de água ao leite, ao elevar a densidade a valores próximos do original.
- Bicarbonato de sódio - Usado para mascarar a crescente acidez do leite à medida em que ocorre sua deterioração.

Para analisarmos o efeito desses contaminantes sobre a resposta elétrica do leite, introduzimos diretamente na solução sob teste a mesma quantidade em massa (50mg) de cada um dos compostos (ácido salicílico - as, amido e bicarbonato de sódio) e determinar o valor da impedância. Os resultados obtidos para o valor do módulo da impedância são mostrados na Fig. 7.11.

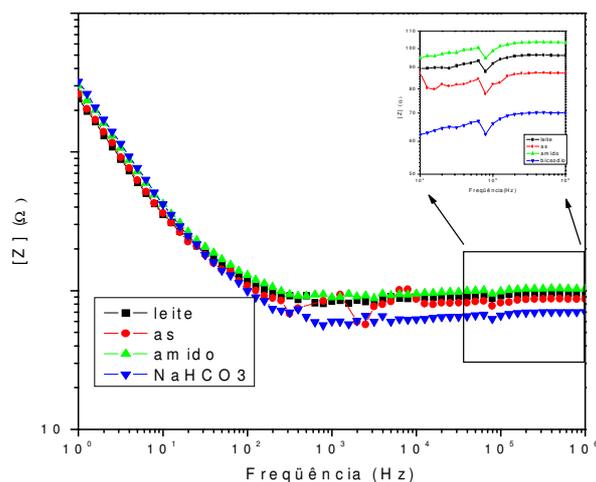


Figura 7.11: Módulo da impedância da solução com leite na presença de diferentes dopantes.

Estabelecendo uma ordem entre os níveis de impedância medidos (como mostrado no gráfico inserido no canto superior direito da Fig. 7.11) temos a seqüência: amido, leite puro, ácido salicílico e bicarbonato de sódio. Podemos entender o fato de ser a impedância da solução (leite+amido) maior que a do leite puro como uma conseqüência de que o elevado tamanho das moléculas de amido permite com que sejam criada ‘placas’ protéicas no volume da solução, o que dificulta o processo de condução no meio. Diante do fato de que a introdução do amido apenas perturba a resposta elétrica do leite, podemos então concluir que a determinação da densidade da solução deve continuar a ser uma técnica adequada para detecção da presença de amido, uma vez que a introdução de tal contaminante apenas perturba a resposta elétrica da solução. No entanto, o mesmo já não é o caso do bicarbonato de sódio e também do ácido salicílico, uma vez que para esses contaminantes ocorre uma mudança relativamente mais intensa (como decorrência da introdução de íons de sódio na solução). Esse teste nos permite então concluir que tanto o tamanho das moléculas inseridas como contaminantes quanto a característica de seu transporte iônico são fundamentais para que a técnica de espectroscopia de impedância possa ser usada na detecção de adulterantes.

Do último exemplo fornecido temos uma relação estreita entre a grandeza medida e a sensação do paladar, o que sugere uma aplicação nessa linha de pesquisa, que passou a ser conhecida como língua eletrônica [15, 16, 17]. Em uma língua eletrônica, a interação entre a solução e o eletrodo é mediada pela inserção de um sensor ativo. Recentemente tem sido bastante estudada a possibilidade de que materiais poliméricos sejam usados como material ativo [18].

Aqui, o nosso interesse é o de analisarmos a mudança na resposta dielétrica da solução sob teste quando da introdução de compostos, sem que exista na

interface um agente sensor. Temos dessa forma a possibilidade de analisar única e exclusivamente os processos que ocorrem no volume do sistema, sem a necessidade de caracterizarmos a interação com as interfaces (adsorção por parte da superfície do polímero dos dopantes introduzidos em solução). Temos assim uma forma de simplificar a etapa de caracterização, com o ônus de estarmos reduzindo a sensibilidade à introdução do agente dopante.

Para entendermos como a espectroscopia de impedância pode ser usada no reconhecimento de padrões do sabor, façamos inicialmente uma breve descrição de como o sabor pode ser decomposto, e de como tais componentes podem interagir formando as sensações gustatórias reconhecidas por nós.

7.4 A EI e a química da sensação do sabor

De uma maneira genérica, o sabor pode ser decomposto em cinco qualidades básicas [19], que se referem às seguintes sensações:

- Azedume - Produzido pelos íons de hidrogênio do ácido clorídico, ácido acético, etc.
- Salgado - Produzido principalmente pelo cloreto de sódio.
- Amargo - Produzido pela cafeína e cloreto de magnésio.
- Doçura - Produzido pela sucrose e glicose.
- Umami - Termo japonês que significa a sensação do delicioso, produzida pelo glutamato monossódico¹.

¹Em 1907, o professor K. Ikeda, da Universidade Imperial de Tóquio passou a analisar qual o sabor do caldo de carne feito com kombu e descobriu que dele era possível extrair cristais de aminoácido (glutamato). Ao verificar que o mesmo não se encaixava dentro das quatro categorias de sabor até então definidas, a partir de então chamou-a de umami.

Na língua animal, as substâncias que proporcionam o sabor interagem inicialmente com as membranas biológicas das células gustatórias. A informação sobre o gosto é então transformada em um sinal elétrico que é transmitido ao longo das fibras nervosas para o cérebro, onde enfim o sabor é percebido. O ser humano não distingue diretamente cada componente químico que compõe o sabor de um dado alimento mas sim o sabor característico desse alimento como um todo. Regiões específicas da língua são as responsáveis por distinguir cada um dos sabores acima citados, como mostra a Fig. 7.12, não sendo ainda bem mapeada a região que identifica o umami.

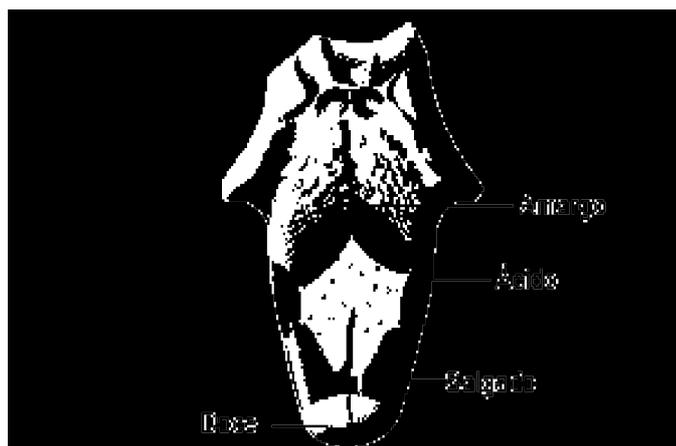


Figura 7.12: Zoneamento das regiões sensíveis da língua humana a sabores específicos.

Na verdade, a relação entre as substâncias químicas e seu sabor é ainda hoje um problema não bem resolvido. É necessário lembrarmos que existem interações entre os componentes de um dado produto, do que podem resultar um efeito sinérgico, ou contrariamente, de supressão (por exemplo, substâncias doces suprimem o amargo de compostos como a cafeína). Com

o intuito de entendermos um pouco mais do processo de interação entre as componentes acima descritas, elaboramos um experimento em que, a partir de um estudo quimiométrico, é melhor examinada a influência das cinco qualidades básicas do sabor sobre a resposta dielétrica de uma dada solução.

7.4.1 Preparação das amostras

Cinco compostos, representativos de cada qualidade característica do sabor foram selecionados e serão mencionadas a partir de agora pelas seguintes letras:

- (a) - Cloreto de sódio - Salgado
- (b) - Ácido acético - Azedo
- (c) - Glicose - Doce
- (d)- Cloreto de magnésio - Amargo
- (e) - Glutamato monossódico - Umami

Para elaborar o planejamento fatorial referente a esse sistema, para cada composto adotamos como nível baixo correspondente a sua ausência na solução sob teste e como nível alto sua presença a uma concentração de $5mM$ em 10mL de solução aquosa. Mais uma vez considerando a notação de apresentarmos o índice apenas quando o parâmetro se encontra em concentração máxima ($5mM$) (e o índice I quando todas as grandezas têm atribuídas valor mínimo) temos as seguintes possibilidades de combinação entre os fatores, representando cada uma delas uma solução caracterizada neste estudo:

I	a	b	c	d	e	ab	ac
ad	ae	bc	bd	be	cd	ce	de
abc	abd	abe	acd	ace	ade	bcd	bce
bde	cde	abcd	abce	abde	bcde	acde	abcde

Uma vez preparadas as soluções de acordo com o descrito na tabela acima, passamos a levantar os espectros de impedância de cada uma delas na faixa de 1Hz a 1MHz. Utilizamos como variáveis-resposta da espectroscopia de impedância os seguintes parâmetros:

- Parte real da impedância a 1Hz (Z'_0)
- Parte real da impedância a 1MHz (Z'_f)
- Frequência de relaxação da solução (f_r)
- Resistência ajustada para o circuito $R_{CPE} // C_{CPE}$ (R_C)
- Capacitância ajustada para o circuito $R_{CPE} // C_{CPE}$ (C_C)
- Parâmetro α do circuito $R_{CPE} // C_{CPE}$ (α)
- Parte real da impedância na frequência de relaxação (Z'_r)
- Parte imaginária da impedância na frequência de relaxação (Z''_r)

Esses parâmetros foram escolhidos por representarem grandezas que caracterizam bem tanto a resposta do sistema quando o transporte elétrico quando da reorientação dos dipolos elétricos sob efeito do campo externo. Podemos esperar a priori que suas respostas não sejam todas localizadas na mesma direção ao longo do eixo da componente principal, uma vez que as grandezas anteriormente citadas tratam de aspectos distintos de um mesmo problema, que é a resposta da solução aquosa a uma excitação elétrica.

As tabelas com os resultados da análise são apresentadas a seguir em dois grupos: sem e com a presença do umami.

	$Z'_0(k\Omega)$	$Z'_f(k\Omega)$	$f_r(MHz)$	$R_C(k\Omega)$	$C_C(nF)$	α	$Z'_r(k\Omega)$	$Z''_r(k\Omega)$
i	310	0,73	0,03	307,38	24,60	0,98	168	146
c	319	0,73	0,03	316,96	20,80	0,99	145	153
d	1,33	0,52	15,80	0,52	23,53	0,99	0,25	0,26
a	1,97	1,01	36,60	1,03	138,50	0,82	0,53	0,38
ac	1,88	0,95	52,48	0,97	193,10	0,79	0,49	0,35
ad	0,95	0,34	22,50	0,34	34,92	0,97	0,19	0,16
cd	1,27	0,53	13,80	0,53	24,36	0,99	0,29	0,26
acd	0,99	0,37	22,59	0,37	33	0,97	0,19	0,18
b	5,79	3,81	22,26	4,59	27,12	0,96	2,48	2,15
ab	1,62	0,87	113,70	0,88	638,90	0,71	0,44	0,27
bc	6,39	4,11	2,01	5,25	29,28	0,96	2,69	2,45
bd	0,99	0,46	17,70	0,46	25,58	0,99	0,22	0,23
abc	1,63	0,88	75,10	0,89	307	0,75	0,46	0,30
abd	0,81	0,34	23,30	0,34	32,05	0,97	0,19	0,16
bcd	1,04	0,49	16,40	0,49	24,13	0,99	0,25	0,24
abcd	0,84	0,35	23,30	0,35	31,23	0,97	0,19	0,17

Tabela 1- Matriz de respostas dielétricas para variação dos parâmetros sem a presença do umami.

	$Z'_0(k\Omega)$	$Z'_f(k\Omega)$	$f_r(MHz)$	$R_C(k\Omega)$	$C_C(nF)$	α	$Z'_r(k\Omega)$	$Z''_r(k\Omega)$
e	2,71	1,57	10,00	1,61	41,96	0,92	0,86	0,70
ce	2,80	1,64	10,00	1,68	40,14	0,92	0,87	0,74
de	1,06	0,43	20,10	0,45	25,40	0,99	0,20	0,21
be	2,49	1,48	12,50	1,52	58,31	0,89	0,79	0,64
ae	1,33	0,63	12,50	0,63	20,07	0,99	0,33	0,31
abe	1,27	0,63	12,26	0,63	19,30	1,00	0,32	0,32
ace	1,33	0,63	11,40	0,63	19,37	1,00	0,35	0,31
ade	0,86	0,31	28,50	0,31	41,98	0,95	0,16	0,14
bce	2,36	1,39	15,10	1,42	55,61	0,89	0,72	0,59
bde	0,92	0,40	19,90	0,40	31,77	0,97	0,21	0,19
cde	1,04	0,43	20,10	0,43	28,95	0,98	0,22	0,20
abce	1,22	0,59	14,38	0,60	22,91	0,99	0,29	0,29
abde	0,76	0,29	33,40	0,29	47,34	0,94	0,15	0,13
acde	0,81	0,29	32,20	0,29	45,12	0,95	0,15	0,13
bcde	0,91	0,39	22,50	0,39	45,98	0,95	0,21	0,18
abcde	0,75	0,29	32,80	0,29	51,30	0,94	0,15	0,13

Tabela 2- Matriz de respostas dielétricas para variação dos parâmetros com a presença do umami.

Essa separação se faz necessária pela elevada quantidade de variáveis que temos a analisar ao longo das componentes principais. Apresentaremos então inicialmente os resultados sem a presença do umami para então mostrarmos a sua influência sobre a resposta elétrica das soluções. Da análise de componentes principais para a Tabela 1, obtemos o mapa de pesos como apresentado na Fig. 7.13.

Como poderia ser esperado, o que ocorre é essencialmente um agrupa-

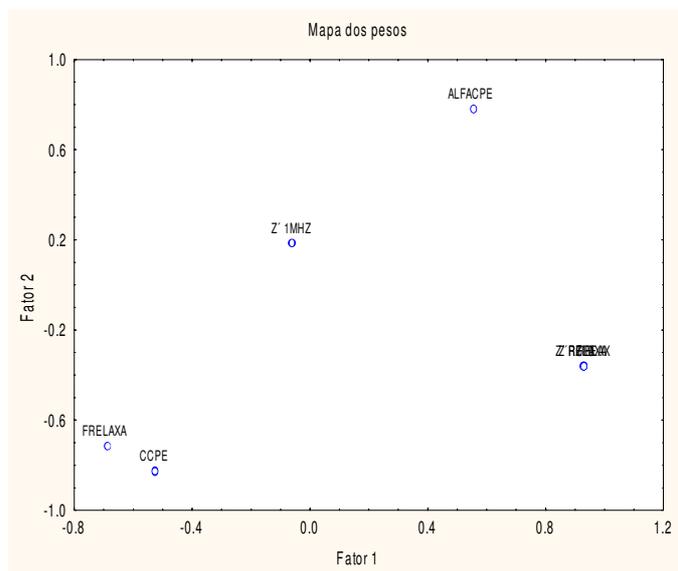


Figura 7.13: Gráfico dos pesos com a presença de 4 componentes do sabor.

mento entre as propriedades elétricas no canto inferior direito da Fig. 7.13, sendo essa a resposta dominante na análise de PCA. Do grande aglomerado de variáveis nessa região estão: parte real da impedância a 1Hz, a resistência do circuito CPE e as partes real e imaginária da impedância na relaxação, sendo portanto esses os termos que mais contribuem com a principal componente (PC1). Na direção oposta, vemos que as respostas predominantemente dielétricas (C_{CPE} e F_{RELAXA}) também têm uma considerável parcela de contribuição para a PC1, porém contabilizadas negativamente, o que reflete bem a característica complementar desses conjuntos de variáveis respondendo a uma dada excitação. Restam isoladas as variáveis Z'_f e α . A impedância em alta frequência Z'_f contribui pouco tanto para a primeira quanto para a segunda componente. Isso pode ser entendido ao lembrarmos de que nessa região (de altas frequências) tem-se a assinatura das menores partes das moléculas em solução, o que vem a tornar essa variável pouco informativa

quanto à natureza dos dopantes. Já no caso do parâmetro α , vemos que existe contribuição apreciável tanto na primeira quanto na segunda componente, sendo esse o parâmetro que determina praticamente a direção em que aponta a segunda componente principal. Apresentamos na Fig. 7.14 o mapa de escores correspondente, que representa a decomposição das variáveis na direção das componentes principais.

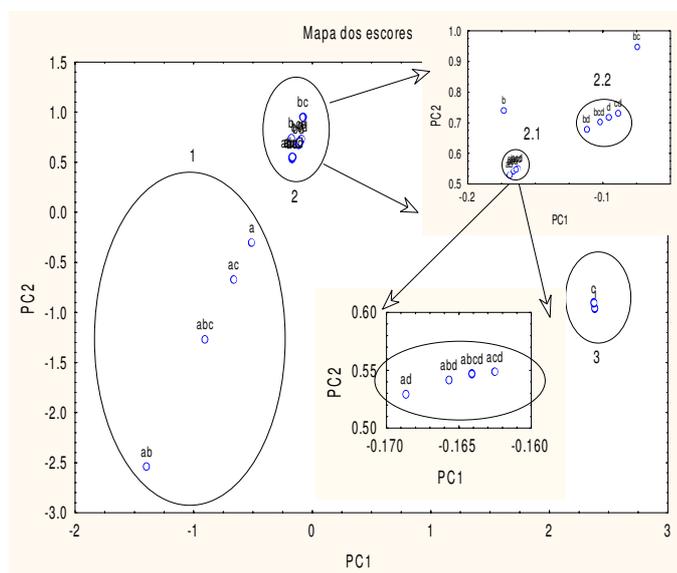


Figura 7.14: Mapa de escores para a solução contendo 4 componentes.

Dos resultados apresentados, separamos os dados em grupos pela sua localização espacial. No grupo 1 temos juntas as soluções (a, ac, ab, abc), para as quais temos em comum a existência do parâmetro a (NaCl). No grupo 3 (I, c) temos a presença da água e [água+glicose], o que representa a região em que se tem a menor influência de íons na solução. O grupo 2 resume as interações entre vários dos compostos introduzidos em solução aquosa. Para visualizarmos mais claramente os elementos dessa região expandimos a mesma na parte superior direita da Fig. 7.14. Desse quadro observa-se que é

possível ainda agrupar mais duas regiões nas quais estão presentes os termos (em 2.1 - ad, abd, abcd, acd) e (em 2.2-bd, bcd, cd e d). Note que em comum surgem os termos ad (no primeiro caso) e d (no segundo).

O que podemos concluir de todo esse processo é que ao aplicar a PCA aos resultados de impedância temos a formação do seguinte padrão: é possível distinguir espacialmente (ou seja, no mapa das PC's) três grandes grupos: a) um primeiro, que se refere à ausência de todos os compostos (solução I) e à presença da glicose, b) um segundo, relativo à sensação de salgado cujos valores da PC têm o sinal trocado ao obtido para a sensação de doce, e finalmente, c) em uma posição intermediária estão as interações entre os compostos. Assim, de um modo geral e da esquerda para a direita, predomina a interação entre os compostos *a* e *d* (o que reflete a interação entre as sensações de amargo e salgado), e ao caminhar ainda mais para a direita temos a predominância na sensação de amargo. (Note então que a depender do valor da PC temos uma transição entre as sensações de doce para amargo, de amargo para amargo+salgado e de amargo+salgado para salgado). Das componentes analisadas, aquela que teve sua resposta suprimida foi a sensação de azedo, que passou a ser combinada com cada uma das regiões descritas anteriormente.

Passemos então à análise completa, envolvendo todas as cinco componentes do sabor, introduzindo à matriz anteriormente citada mais 16 elementos, que se referem à interação do umami com as outras componentes, perfazendo assim um total de 32 experimentos. O gráfico dos pesos permanece praticamente inalterado, com as variáveis da EI ocupando as mesmas posições, sendo válidos os resultados apresentados na Fig. 7.13. Quando realizamos o levantamento do mapa de escores (Fig. 7.15), verificamos mais uma vez a formação de 3 grandes grupos, nos quais predominam a ausência das com-

ponentes e presença da glicose (grupo 1), a presença de um grupo em que domina a influência do cloreto de sódio (grupo 2) e um grande aglomerado no qual está inserido a influência do umami. Expandindo a região representada

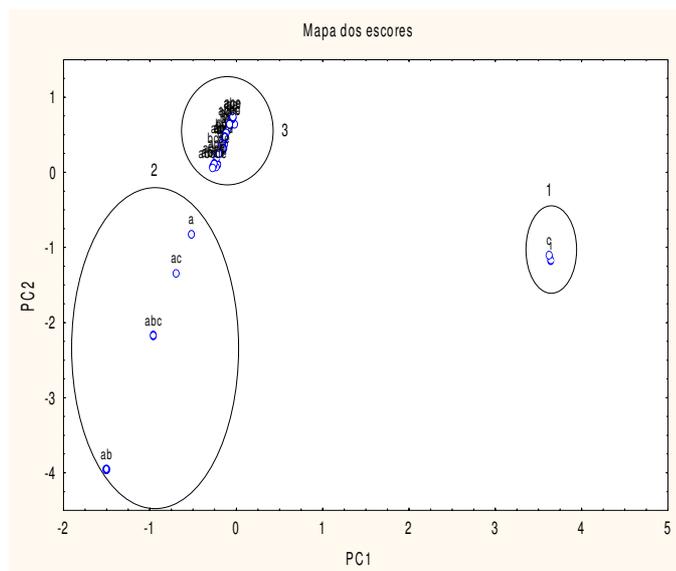


Figura 7.15: Gráfico dos escores para o estudo quimiométrico com as 5 componentes do sabor.

pelo grupo 3 na Fig. 7.15, obtemos o perfil como apresentado na Fig. 7.16. Dos 4 agrupamentos realizados da esquerda para a direita temos os seguintes termos comuns: ade, ad, acd, de e ae.

Com a introdução do umami, verificamos portanto que, além do reconhecimento dos padrões estabelecidos pela presença da glicose, cloreto de sódio, da interação entre as sensações de salgado e amargo (presentes no estudo anterior), temos novas regiões em que são também distinguíveis as interações [salgado e umami]; [amargo e umami]; [salgado, doce e amargo]; [salgado, amargo e umami].

Note que mesmo com a introdução do umami tivemos ainda a resposta à

miometria com a espectroscopia de impedância abre um novo horizonte de aplicabilidade na qual o reconhecimento de padrões é resultado do processo de caracterização dielétrica. Dessa forma, surge toda uma linha de pesquisa voltada à indústria alimentícia e de combustíveis, com enfoque no controle de qualidade.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Di Natale, A. Macagnano, F. D'Avide, A. D'Amico, A. Legin, Y. Vlasov, A. Rudnitskaya e B. Selezenev, *Sensors and Actuators B*, **44**, 423, (1997).
- [2] M. Partridge e R. A. Calvo, *Intelligent Data Analysis*, **2**, 203, (1998).
- [3] S. Costa e S. Fiori, *Image and Vision Computing*, **19**, 649, (2001).
- [4] http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf (acesso em agosto/2004).
- [5] A. Riul Jr., H. C. de Sousa, R. R. Malmegrim, D. S. dos Santos Jr., A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira Jr. e L. H. C. Mattoso, *Sensors and Actuators B*, **98**, 77, (2004).
- [6] <http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/gasolina.html> (acesso em agosto/2004)
- [7] C. J. Felice, R. E. Madrid, J. M. Olivera, V. I. Rotger e M. E. Valentiniuzzi, *Journal of Microbiological Methods*, **35**, 37, (1999).
- [8] L. Curda e M. Plocková, *Int. Dairy Journal*, **5**, 727, (1995).
- [9] L. Yang, Y. Li, C. L. Griffis e M. G. Johnson, *Biosensors and Bioelectronics*, **19**, 1139, (2004).

- [10] M. C. te Giffel, J. Meeuwisse e P. de Jong, *Food Control*, **12**, 305, (2001).
- [11] <http://www.lapemm.ufba.br/leite.htm> (acesso em setembro/2004).
- [12] Química Nova na Escola, Leite, **6**, (1997).
- [13] M. F. Mabrook e M. C. Petty, *Sensors and Actuators B*, **84**, 136, (2002).
- [14] M. F. Mabrook e M. C. Petty, *Journal of Food Engineering*, **60**, 321, (2003).
- [15] A. Riul Jr., A. M. Gallardo Sto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor e L. H. C. Mattoso, *Synthetic Metals*, **132**, 109, (2003).
- [16] A. Riul Jr., R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca e L. H. C. Mattoso, *Biosensors and Bioelectronics*, **18**, 1365, (2003).
- [17] L. Lvova, S. S. Kim, A. Legin, Y. Vlasov, J. S. Yang, G. S. Cha e H. Nam, *Analytica Chimica Acta*, **468**, 303, (2002).
- [18] M.-J. Ju, K. Hayama, K. Hayashi e K. Toko, *Sensors and Actuators B*, **89**, 150, (2003).
- [19] K. Toko, *Biosensors and Bioelectronics*, **13**, 701, (1998).

Capítulo 8

Conclusões

O uso da espectroscopia de impedância na descrição de rearranjos moleculares foi o tema central desta tese de doutorado. De comum, entre as diversas linhas de trabalho seguidas, existe o reconhecimento que a aplicação de um campo elétrico dependente do tempo leva a um processo de polarização a nível molecular, com tempos de relaxação característicos, dependentes da conformação das moléculas e de seu comprimento, que podem ser caracterizados. Implementando a varredura na frequência, tornou-se possível excitar tanto as moléculas maiores quanto as menores, mapeando assim o retardo envolvido na resposta das moléculas ao alinharem seus dipolos na direção do campo elétrico aplicado. Dessa forma passa a existir uma classe de tempos próprios, dentro da qual conjuntos de moléculas do mesmo tipo acompanham o campo elétrico alternado de frequência variável.

Na grande maioria dos casos analisados nesta tese, tínhamos sistemas com razoável nível de condução, onde estavam inseridos íons, cuja resposta é especialmente predominante no limite de mais baixas frequências, ou seja, no limite da condutividade estática (D.C.) do material. Temos portanto a configuração de um sistema polarizável com a presença de portadores de

cargas livres, o que faz o conjunto apresentar uma característica de perdas apreciável. É justamente nesse universo em que estão inseridos os sistemas poliméricos, para os quais a espectroscopia de impedância surge como uma poderosa ferramenta para a obtenção de parâmetros relevantes para a descrição das características iônicas e de interação molecular.

Assim, por exemplo, com o monitoramento das propriedades elétricas e dielétricas de uma matriz polimérica convencional exposta a um vapor de monômeros (Cap. 4) verificamos como se processa a cinética de formação e percolação das cadeias de polipirrol por entre uma outra estrutura polimérica. Deve ser notado que nesse caso usamos a caracterização elétrica não apenas para estabelecer o grau de condução conferido à blenda pelo polipirrol, mas também por permitir o acompanhamento temporal do processo de polimerização. Isso permitiu que nós pudéssemos inferir sobre o tempo mínimo de indução para a formação das cadeias poliméricas e, principalmente definindo a ordem que diferentes matrizes dielétricas se mostram susceptíveis à interação com um polímero condutor. Dessa forma a EI se mostrou confiável o suficiente para permitir a escolha de uma blenda com máxima excursão em sua resposta elétrica, e explorar o conceito de obtenção de um sistema altamente sintonizável, com a possibilidade de ter sua resposta variada em algumas ordens de grandeza, a partir da penetração de um outro composto. Assim, a EI permite a caracterização, não apenas dos rearranjos moleculares mas também acompanhar a formação de novas estruturas químicas; resultante da interação de dois sistemas que, ao se misturarem por difusão, formam um material de propriedades elétricas híbridas.

Além do estudo dos processos de transporte e polarização em estado sólido, outra vertente extensivamente explorada ao longo da tese foram os processos de relaxação em estado líquido. Nessa linha, o trabalho foi inicial-

mente centrado na direção de quantificar o processo de reorganização iônica quando da formação de micelas (Cap. 3). Com a introdução de moléculas de um surfactante no volume de uma solução aquosa tem-se a dispersão dos monômeros de forma aleatória. No entanto, o aumento progressivo de sua concentração tende em um dado momento à formação de estruturas ordenadas que passam a reter uma dada alíquota de contra-íons da solução. A partir dessa característica peculiar, utilizamo-nos da EI para indicar o valor da concentração crítica para a qual essa transição estrutural é verificada, e estabelecemos a EI como uma nova técnica para a determinação da cmc, como solução de fundamental interesse para problemas tão diversos quanto o controle ambiental (como no resgate de resíduos químicos) e em aplicações como liberação de fármacos.

Um ponto importante a notar é que enquanto classicamente as técnicas de determinação da cmc utilizam o auxílio de moléculas-teste, tipicamente corantes, uma das vantagens da técnica de EI por nós proposta é fazer a caracterização única e exclusiva da organização estrutural das moléculas de surfactante presentes na solução. Por outro lado, ao introduzirmos um corante como o alaranjado de metila junto ao surfactante observamos (Cap. 3) o efeito de encapsulamento das moléculas de corante, uma vez que na presença das micelas não houve a formação de oligômeros, indicativo desse do aumento na solubilização induzida por surfactantes em solução aquosa, o que leva a uma menor concentração efetiva do corante.

Adotando um procedimento similar ao seguido quando da caracterização elétrica de surfactantes, analisamos de um ponto de vista de natureza dielétrica os processos de agregação no AM, confirmando os valores estabelecidos na literatura para a concentração em que começa a ocorrer a formação de dímeros e oligômeros (Cap. 3). Esse resultado nos permitiu generalizar o uso da EI

não somente na determinação da cmc, mas também na obtenção da concentração de agregação em cromóforos como o alaranjado de metila. Em particular, é sabido que esse corante apresenta uma transição estrutural intensa quando o pH do meio em que está inserido é modificado, razão pela qual ele é tradicionalmente usado como indicador de pH. Realizando experimentos de EI nesse material, e verificando como as grandezas relevantes mudam em função do pH, mais uma vez observamos indícios de reorientação molecular nos parâmetros dielétricos selecionados como resposta. Neste ponto é importante ressaltarmos o avanço para o entendimento dos processos de transporte e armazenamento de carga representado pela incorporação do elemento de fase constante (CPE) (Cap. 1) dentro das análises anteriormente citadas. Com isso se torna possível ir além do modelo de Debye e o uso de um elemento de fase constante ajustável nos permitiu extrair o máximo de informação de cada um dos espectros dielétricos, incluindo a resposta de defeitos localizados que caracterizam as estruturas micelares. Além do efeito do pH, também foi analisado o papel da ativação térmica sobre a resposta dielétrica do AM em solução aquosa, quando o meio a exibir maior variação na impedância foi aquele em que menos corante fora introduzido.

Também, como uma forma de conectar o estudo de blendas de polímeros condutores e o da formação de micelas introduzimos cadeias de polímeros condutores no núcleo das nanopartículas micelares (Cap. 5), e caracterizamos por EI a resposta elétrica desses sistemas complexos. Isso nos permitiu determinar que existe uma relação linear entre a admitância das partículas e sua concentração em massa. Ao alterarmos a constante dielétrica do meio (pela introdução de um polímero não-condutor, o PVA) verificamos uma redução na faixa de variação da grandeza dielétrica correspondente com relação à densidade de partículas condutoras, o que racionalizamos como sendo devido

à elevação no nível de impedância de todo o meio.

Como decorrência do estudo sobre as propriedades de partículas de surfactante/PPY, introduzimos nanopartículas de ferro em seu núcleo. Como resultado dessa interação, definimos quais as condições de preparação que estabeleçam a condução como sendo tipicamente metálica ou orgânica (Cap. 5). A transição entre os dois regimes mostrou ser função da natureza do surfactante usado, assim como a forma de empacotamento das partículas, o que foi acompanhado por microscopia eletrônica. Além da caracterização elétrica, para esses sistemas foi observada forte característica ferromagnética o que de imediato permite imaginar a aplicação de tais sistemas para a proteção de superfícies contra corrosão, e construção de memórias magnéticas dentre outros.

Por fim, no núcleo das micelas também foram introduzidas moléculas fotossensíveis (Cap. 6), para as quais a interação com a luz foi mapeada por espectroscopia de impedância e ótica. Dessa forma foi possível estabelecer o processo fotoestacionário de migração entre os cromóforos, pela análise comparativa entre a resposta elétrica das moléculas e sua absorção na região do UV-vis.

Finalmente, a aplicação apresentada foi voltada para a indústria de combustíveis e alimentícia, quando foi mostrado que é possível distinguir a gasolina pura daquela que é misturada ao álcool em diferentes proporções. Com o auxílio de um estudo quimiométrico e da análise de componente principais, verificamos as características dielétricas do leite puro e analisamos a influência dos principais adulterantes comumente usados sobre sua resposta elétrica. Como uma extensão desse trabalho, examinamos ainda a relação entre as sensações de sabor e suas interações e as correspondentes características elétricas.

Como resultado do presente trabalho podemos concluir que desde processos referentes à fotoisomerização até a introdução de contaminantes em alimentos, o estudo da resposta elétrica a uma excitação dependente do tempo nos fornece informação de fundamental importância no entendimento da morfologia e dos processos de transporte de carga em materiais, e que a espectroscopia de impedância surge como uma técnica de grande potencial para a investigação desses processos.

Dada a interdisciplinaridade do trabalho desenvolvido, quando estabelecermos relações estreitas entre sistemas biológicos, partículas magnéticas e polímeros condutores visualizamos sua continuidade em uma série de linhas de pesquisa das quais se destacam a produção de tintas anti-corrosivas, sistemas de resgate de resíduos químicos, interação metal-polímero, além da aplicação avançada da espectroscopia de impedância na solução de problemas na indústria alimentícia, como por exemplo na quantificação das componentes ácida e doce da uva, parâmetro de fundamental importância na vinicultura.

Artigos submetidos/publicados durante a pós-graduação

Mestrado

1. H. P. de Oliveira, F. L. dos Santos e C. P. de Melo, (Low temperature behavior of the resistivity of thin organic films) *Synth. Met.* **121**, 1429 (2001).
2. H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, (Low temperature electrical anisotropy of self-assembled organic films), *Physical Review B* **65**, 165404 (2002).
3. H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, (Temperature and frequency dependence of the electrical properties of thin organic films), *Molecular Crystals Liquid Crystals B* **374**, 527 (2002).
4. A. C. Tenório, H. P. de Oliveira, A. M. S. Silva e C. P. de Melo, (Photovoltaic response of ultrathin films of retinal derivatives), *Physica Status Solidi B* **232**, 50 (2002).

Doutorado

5. H. P. de Oliveira, A. C. Tenório e C. P. de Melo, (Dielectric anisotropy and photoinduced voltage in Langmuir-Blodgett films of retinal derivatives), *Journal of Applied Physics* **93-4**, 2198 (2003).
6. H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, (Dielectric spectroscopy of blends of polyvinylalcohol and polypyrrole), *Journal of Applied Physics* **93-5**, 2723 (2003).

7. H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, (Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPY blends), *Materials Characterization* **50**, 223 (2003).
8. H. P. de Oliveira, M. V. B. dos Santos, C. G. dos Santos e C. P. de Melo, (Electrical properties of PVA/PPY blends), *Synth. Met.* **135**, 447 (2003).
9. H. P. de Oliveira, E. G. de Lima e C. P. de Melo, (Dielectric characterization of colloidal solutions of retinoic acid embedded in microspheres of polyvinylalcohol), Artigo aceito para publicação na *Colloids and Surfaces*, 2003.
10. H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, Submissão de pedido de patente à INPI(Usó da espectroscopia de impedância para a determinação da constante micelar crítica), 2004.
11. H. P. de Oliveira, C. A. S. Andrade e C. P. de Melo, (Optical and Electrical properties of polypyrrole nanoparticles in a polyvinylalcohol matrix), Artigo submetido à *Synthetic Metals*, 2004.
12. H. P. de Oliveira, C. A. S. Andrade e C. P. de Melo, (Dielectric Characterization of Iron Englobing Colloidal Surfactant-Polypyrrole Particles), Artigo submetido ao *Journal of Polymer Science - Part B - Polymer Physics*, 2004.