Química de Polímeros

J. SÉRGIO SEIXAS DE MELO
MARIA JOÃO MORENO
HUGH D. BURROWS
MARIA HELENA GIL

Coordenação



Coimbra • Imprensa da Universidade

(Página deixada propositadamente em branco)

Química de Polímeros

J. SÉRGIO SEIXAS DE MELO
MARIA JOÃO MORENO
HUGH D. BURROWS
MARIA HELENA GIL

Coordenação



Coimbra • Imprensa da Universidade

COORDENAÇÃO EDITORIAL
J. Sérgio Seixas de Melo
Maria João Moreno
Hugh D. Burrows
Maria Helena Gil

DESIGN
António Barros

CONCEPÇÃO GRÁFICA
Maria João Moreno
João Pina
J. Sérgio Seixas de Melo

EXECUÇÃO GRÁFICA
G. C. – Gráfica de Coimbra, Lda.
Palheira Assafarge – Apart. 3068
3001-453 Coimbra

ISBN 972-8704-22-4

ISBN DIGITAL: 978-989-26-0493-0

DOI: http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0493-0

DEPÓSITO LEGAL N.º 210355/04

2004, IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA

OBRA PUBLICADA COM O PATROCÍNIO DA
FUNDAÇÃO MONTEPIO GERAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
FUNDAÇÃO PARA A CIÊNCIA E TECNOLOGIA


Fundação Montepio Geral

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DO ENSINO SUPERIOR Portugal


SPQ

PREFÁCIO

A necessidade de mostrar, num livro de texto, o desenvolvimento da química macromolecular em Portugal, era algo sentido, por muitos de nós, faz já algum tempo. Este campo, ausente de livros portugueses, embora não diminuísse o reconhecimento, impacto e grande qualidade da área em Portugal, parecia diminuir a sua projecção interna (e quiçá externa). Por ocasião da realização do XIX Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, resolveu a sua Comissão Organizadora lançar a ideia na comunidade científica e ver da sua real recepção. Diversos formatos foram equacionados. A edição em inglês, de um livro de texto, ficou excluída por existirem profusos e bons livros nesta língua (com ou sem versões brasileiras). Existem também diversos livros de autores brasileiros sobre química de polímeros. A ideia inicial mostrou ficar melhor enquadrada, se cingida a um livro, em português, de contribuições portuguesas. Porém, mesmo assim, o número de potenciais autores era enorme. Duma primeira abordagem, na plataforma "Web of knowledge" com a palavra chave "polymer*", resultava que entre 1990 e 2003 existiam mais de 1100 publicações com autores portugueses! Foi por isso necessário aumentar o critério de selecção. Assim, sem pretendermos ser exaustivos, mas querendo ser rigorosos na descrição do processo, a posterior selecção restringiu os autores seleccionáveis aqueles com um número superior, ou igual, a cinco publicações como primeiro ou último autor (sempre com a palavra chave "polymer*"). Destes retornou-se à plataforma "Web of knowledge" efectuando-se agora a pesquisa, pelo autor, de todos os artigos publicados. Daqui estabeleceu-se como dez, o número mínimo de artigos, na área de química de polímeros, e que estes, no seu conjunto, deveriam aparecer citados, pelo menos, cinquenta vezes. Foi então possível reunir os nomes e áreas de investigação, em química polimérica, de um significativo número de colegas, aos quais se propôs o projecto, dando liberdade de escolha do assunto (desde que dentro da área de polímeros), mas ao mesmo tempo identificando-os com uma área concreta de forma a que um primeiro tema de contribuição fosse sugerido. A resposta foi extremamente positiva, o que é claramente atestado no número, qualidade e diversidade das diferentes contribuições presentes neste livro. Posteriormente, foram englobados alguns autores que tinham sido excluídos pelo primeiro critério, que se verificou terem uma contribuição relevante na área. O tamanho das diversas contribuições não reflecte, obviamente, a importância dos trabalhos pois, por exemplo, alguns autores resolveram juntar numa só as suas contribuições

Prefácio

Lembramos, uma vez mais, que este é um livro de contribuições e não um livro de texto, compendial, sobre química de polímeros. Seria igualmente de prever, que dentro de uma perspectiva global existam áreas, da química dos polímeros em Portugal, com mais significado e desenvolvimento do que outras. O que aliás é normal pois a homogeneidade raramente é um parâmetro de razoável obtenção. Por isso mesmo, tornou-se por vezes difícil englobar, de uma forma sistemática, em capítulos, todas as contribuições recebidas. No entanto, julgamos que a estrutura apresentada que vai desde a síntese e processamento, passando pelo estudo dos fenómenos de estrutura e dinâmica, com polímeros e meios bem diversos, indo aos "novos" polímeros (condutores) e às bio-aplicações, cobre algumas das principais áreas da ciência de polímeros moderna.

Convém também fazer uma clara distinção do propósito do tema do livro. Química de polímeros constitui uma área muito abrangente, envolvendo não só os polímeros sintéticos e artificiais, como também, por exemplo, a química macromolecular. Esta, por sua vez, é muito mais vasta englobando, por exemplo, a química coloidal e de macromoléculas biológicas. Este mundo (ou mundos) foram claramente postos de parte neste livro, pois constituem áreas onde existe uma ampla divulgação. Mesmo assim, existem contribuições que se estendem a estes campos, o que mostra que, de alguma forma, mesmo estas áreas foram contempladas.

Os editores ressalvam que as diferentes contribuições deste livro são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando, de nenhuma forma, quer as instituições patrocinadoras quer os editores do livro.

Por fim não queriamos deixar de agradecer à Fundação Montepio Geral, na pessoa do seu anterior Presidente do Conselho de Administração, Dr. Seixas da Costa Leal, o patrocínio para publicação deste livro.

A todos aqueles que a nós se juntaram neste projecto, o nosso sincero agradecimento.

Coimbra, Abril de 2004

J. Sérgio Seixas de Melo
Maria João Moreno
Hugh D. Burrows
Maria Helena Gil

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO 1
II – SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS 5
II.1 – POLIOLEFINAS FUNCIONAIS: SÍNTESE E PROPRIEDADES 7
I – Introdução 7
II – Copolimerização de etileno com ácido 10-undecenóico 14
III – Copolimerização de etileno com dienos não-conjugados 20
IV – Funcionalização de copolímeros etileno/5,7-DMO 26
V – Propriedades finais dos polímeros 28
VI – Conclusões 31
VII – Bibliografia 31
II.2 – SÍNTESE DE POLIURETANOS. APLICAÇÕES 35
I – Introdução 35
II – Classificação dos poliuretanos 35
III – Estrutura química 37
IV – Formação dos poliuretanos 37
IV.1 – Formação do grupo alofanato 39
IV.2 – Formação do grupo biureto 39
IV.3 – Dimerização e Trimerização dos Isocianatos 39
IV.3.1 – Polióis 41
IV.3.2 – Poliisocianatos 41
IV.3.3 – Catalisadores 42
IV.3.4 – Agente expansor 43
V – Prepolímeros de isocianato terminal 45
VI – Processos de produção e aplicações industriais de poliuretanos 45
VI.1 – Sistema Prepolímero 47
VI.2 – Sistema "Quasi-Prepolímero" 47
VI.3 – Sistema "FROTH" 48
VII – Espumas flexíveis 50
VII.1 – Processo de produção de espumas flexíveis 50
VIII – Espumas rígidas 51
IX – Espumas semi-rígidas 53
X – Elastómeros microcelulares 54
XI – Consumo mundial de poliuretano 55
XII – Aplicações biomédicas dos poliuretanos 55
XII.1 – Adesivos Biológicos 57
XII.2 – Poliuretanos como adesivos biológicos 58
XIII –Bibliografia 60
II.3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÕES INDUSTRIAIS 63
I – Introdução 63

II – Preparação de Membranas sintéticas 66
II.1 – Membranas microporosas 68
II.2 – Membranas assimétricas integrais 69
II.3 – Membranas assimétricas compostas 69
II.4 – Membranas Homogéneas 70
III – Caracterização de membranas de MF, UF, NF e OI 70
III.1 – Parâmetros de permeação 71
III.2 – Parâmetros estruturais 72
III.3 – Parâmetros Físico-químicos de superfície 76
IV – Membranas assimétricas de nanofiltração preparadas pelo método de inversão de fases 77
V – Síntese e caracterização de membranas homogéneas de poliureia/poliuretana e de polinorborneno 84
V.1 – Membranas de poliureia/poliuretana 84
V.2 – Membranas de polinorbornenos 88
VI – Conclusões e perspectivas 90
VII – Bibliografia 90

II.4 – PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS POR PROCESSAMENTO REACTIVO 93
I – Introdução 93
II – Requisitos da extrusão reactiva 95
III – Equipamento 96
IV – Polimerização 99
V – Modificação Química 100
V.1 – Reacções de Enxerto 100
V.1.1 – Enxerto de Anidrido Maleico 100
V.1.2 – Enxerto de Vinilsilano nas Poliolefinas 105
V.2 – Degradação Controlada 106
V.3 – Modificação de grupos funcionais 108
VI – Compatibilização *in situ* de misturas de polímeros imiscíveis 109
VI.1 – Tipos de misturas 109
VI.2 – Técnicas de compatibilização 111
VI.3 – Formação in situ de compatibilizadores 112
VI.4 – Mistura ao longo da extrusora 114
VII – Conclusões 117
VIII – Bibliografia 118

II.5 – DESENVOLVIMENTO MORFOLÓGICO EM POLÍMEROS SEMICRISTALINOS MOLDADOS 121
I – Introdução 121
II – Morfologia de polímeros 121
II.1 – Introdução 121
II.2 – Estrutura semicristalina 122
II.3 – Morfologia de polímeros cristalizados em condições quiescentes 123

II.3.1 – Cristalização homogênea 123
II.3.2 – Cristalização heterogênea 125
II.4 – Morfologia de polímeros cristalizados em condições não-quiescentes 126
II.4.1 – Cristalização sob gradiente de temperatura 126
II.4.2 – Cristalização sob pressão 126
II.4.3 – Cristalização sob fluxo 126
II.5 – Multi-estrutura hierárquica de polímeros semicristalinos 127
III – Técnicas de caracterização 128
III.1 – Microscopia Óptica 128
III.2 – Difusão de luz a baixos ângulos 132
III.3 – Técnicas de difracção de raios-X 133
IV – Condições termomecânicas e desenvolvimento morfológico 138
IV.1 – Principais técnicas de moldação 138
IV.2 – Caracterização das condições termomecânicas 141
IV.2.1 – Números adimensionais 143
IV.2.2 – Variáveis termomecânicas 144
IV.2.3 – Índices termomecânicos 145
IV.3 – Condições termomecânicas e desenvolvimento morfológico 146
V – Microestrutura em processos não-convencionais 150
VI – Bibliografia 151
III – ESTRUTURA E DINÂMICA DE POLÍMEROS 155
III.1 – MOBILIDADE MOLECULAR EM POLÍMEROS 157
I – Introdução 157
II – Técnicas utilizadas no estudo dos processos de relaxação 159
III – A relaxação β 162
IV – Envelhecimento Físico 163
IV.1 – Aspectos gerais 163
IV.2 – Modelos fenomenológicos 165
V – A relaxação α 169
VI – O desdobramento αβ 172
VII – Comportamento acima do desdobramento αβ 176
VIII – Relaxações em polímeros semi-cristalinos 177
VIII.1 – Influência da cristalinidade na dinâmica da transição vítrea 178
VIII.2 – Relaxação α_c – discussão para o caso do polietileno 180
IX – Mobilidade molecular em polímeros líquidos cristalinos 182
X – Bibliografia 186
III.2 – INTERACÇÃO DE ADN COM ANFIFÍLICOS CATIÓNICOS 191
I – ADN: fundamentos sobre a estrutura 191
II – Tensioactivos: auto-agregação 195
III – Polielectrólito-tensioactivo: interacção 198
IV – Precipitação de ADN com tensioactivos catiónicos 201
V – Conformação de ADN com tensioactivos catiónicos 205
V.1 – Compactação 205

V.2 – Descompactação 209
VI – Bibliografia 211
III.3 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS 217
I – Introdução 217
II – Equilíbrio de fases líquido-líquido – enquadramento termodinâmico 219
III – Equilíbrio líquido-líquido de soluções de polímeros 222
IV – Métodos de determinação do ell em soluções de polímeros 227
V – Sistemas experimentais polímero+solvente estudados 234
VI – Modelos para o ELL de sistemas polímero+solvente 240
VII – Considerações finais 244
VIII – Bibliografia 245
III.4 – POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS DERIVADOS DA CELULOSE 251
I – Introdução 251
II – Mesofases da celulose e derivados celulósicos 254
III – Propriedades Ópticas dos derivados celulósicos 258
III.1 – Passo da estrutura da fase nemática quiral: inversão do passo 258
III.2 – Texturas características das fases nemáticas quirais dos celulósicos 261
IV – Reologia de Polímeros Líquidos Cristalinos Celulósicos 262
IV.1 – Cisalhamento simples em regime estacionário 262
IV.2 – Regimes transitórios 265
V – Dispositivos electro-ópticos a cristal líquido com matrizes celulósicas 268
VI – Bibliografia 271
III.5 – AVANÇOS RECENTES E PORBLEMAS PERSISTENTES EM CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS 275
I – Introdução 275
II – Problemas experimentais 275
II.1 – Tempo de indução 276
II.2 – Calibração de temperaturas 277
II.2.1 – Aquecimentos 277
II.2.2 – Processos isotérmicos 278
II.2.3 – Arrefecimentos 278
II.3 – Temperatura de início de cristalização em cristalização não iso-térmica 280
II.4 – Temperatura verdadeira da amostra 280
II.5 – Resumo e conclusões gerais 284
III – Modelação da cinética global, quantificação e interpretação de parâmetros 284
III.1 – Processos simples 284
III.2 – Processos complexos 286
III.3 – Simulações de monte carlo 288
III.4 – Cristalização não isotérmica 291
III.5 – Velocidade de crescimento cristalino e densidade de nucleação 296
III.6 – Resumo e conclusões gerais 298

IV – Duas novas áreas de investigação activa 298
IV.1 – Cristalização sob esforços de corte 298
IV.2 – Cristalização em nanocompósitos 299
V – Bibliografia 300
III.6 – DINÂMICA DE POLISILOXANOS 303
I – Introdução 303
II – Fluorescência resolvida no Tempo de fenilsiloxanos 308
II.1 – Dinâmica de uma díada simples (PMPS2) 309
II.2 – Dinâmica de um trisiloxano cíclico (CPMPS3) 312
II.3 – Dinâmica de polimetilfenilsiloxanos (PMPS*N*) 320
III – Dinâmica Molecular 322
IV – Análise de Resultados 327
V – Bibliografia 332
III.7 – FLUORESCÊNCIA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS: DINÂMICA E MORFOLOGIA 335
I – Introdução 335
I.1 – Fluorescência de polímeros 335
I.2 – Cinética de formação de excímero 335
I.3 – Transferência de energia 337
I.4 – Diagrama de fases 338
II – Conformação e dinâmica em solução 343
II.1 – Ciclização 343
II.2 – Reacções modelo de polimerização 348
II.3 – Transição Novelo-Glóbulo 349
II.4 – Separação de Fases em Soluções Poliméricas 352
III – Interfaces Poliméricas 355
III.1 – Misturas de polímeros 357
III.1.1 – Copolímeros de bloco 357
III.1.2 – Ligas de polímeros 362
III.2 – Filmes de látex 372
IV – Bibliografia 378
III.8 – FOTOLUMINESCÊNCIA DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS/INORGÂNICOS RETICULADOS POR GRUPOS UREIA E URETANO 387
I – Introdução 387
II – O Método Sol-Gel 390
III – Síntese de híbridos de Classe II 391
IV – Estrutura Local 395
V – Fotoluminescência 396
VI – Perspectivas e Conclusões 400
VII – Bibliografia 401

IV – POLÍMEROS CONDUTORES 405
IV.1 – ESTADOS EXCITADOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS 407
I – Introdução 407
I.1 – O que é um polímero conjugado? 407
I.2 – A Descoberta do Fenómeno de Condução em Polímeros Orgânicos Conjugados 408
I.3 – Os Polímeros Conjugados na Actualidade 412
II – Componentes, Estrutura e Funcionamento de um Dispositivo LED 414
III – Polímeros orgânicos conjugados num LED 418
III.1 – Estados Excitados em Polímeros Conjugados 419
IV – Fundamentos teóricos 423
IV.1 – Modelo de Banda vs. Modelo do Excitão 423
IV.1.1 – O Suporte para o Modelo do Excitão 424
V – Oligómeros e polímeros- Que informação pode ser obtida a partir de sistemas modelo? 426
V.1 – A Aplicação da Aproximação do Oligómero ao Politiofeno 427
V.1.1 – A Aplicação do Modelo FEMO extendido aos α-oligotiofenos 430
V.2 – Outros Oligómeros 432
V.2.1 – Naftaleno-oligotiofenos 432
V.2.2 – Oligofuranos 435
V.2.3 – Oligómeros de Base Tiofeno Contendo Anéis de Furano e Pirrol 436
VI – O Estudo dos Estados Singuleto e tripleto em Polímeros Conjugados 439
VI.1 – Porquê Estudar Estados Tripleto de Polímeros Conjugados? 439
VI.2 – Coeficientes de Extinção molar em Polímeros conjugados 441
VII – Propriedades dos Estados Singuleto e Tripleto Excitados de Duas famílias de Polímeros Conjugados e do Alq_3 447
VII.1 – Poli(*p*-fenileno vinilenos) (PPV) 447
VII.2 – Polifluorenos 450
VII.3 – Alq_3 453
VIII – Dopantes e Transferência de Energia 455
IX – Estabilidade e Degradação de Dispositivos Constituídos por Polímeros Conjugados 458
X – Conclusões e Perspectivas Futuras 459
XI – Bibliografia 460
IV.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELECTROQUÍMICA DE POLIFLUORENOS 473
I – Introdução 473
II – Síntese de copolímeros alternados 479
III – Caracterização Óptica e Electroquímica 480
III.1 – Procedimentos 480
III.2 – Resultados 482
IV – Relação entre propriedades e estrutura dos copolímeros 487
V – Propriedades electroluminescentes 491

VI – Conclusões e perspectivas 495
VII – Bibliografia 497
IV.3 – ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS: PREPARAÇÃO E COMPORTAMENTO 501
I – Introdução 501
II – Electrólitos poliméricos baseados em poli(carbonato de trimetileno) 505
III – Preparação do electrólito 505
IV – Condutividade iónica dos SPE 506
V – Efeito dos plasticizantes no comportamento dos SPEs 510
VI – Comportamento térmico de sistemas de electrólito 512
VII – Outros aspectos importantes de comportamento de electrólitos poliméricos 515
VIII – Conclusões 516
IX – Bibliografia 517
IV.4 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS CONDUTORES 521
I – Introdução 521
II – Propriedades gerais de polímeros condutores 522
II.1 – Breve história dos polímeros condutores 522
II.2 – Propriedades electrónicas de polímeros condutores 524
II.3 – Aplicações de polímeros condutores 526
II.4 – O papel da electroquímica na síntese e caracterização de polímeros condutores 527
III – A polianilina 528
III.1 – Características gerais 528
III.2 – Utilização de diferentes contra-iões 531
III.3 – Auto-dopagem 533
III.4 – Misturas com outros polímeros 538
IV – Conclusões 539
V – Bibliografia 540
V – BIOPOLÍMEROS E BIOMATERIAIS 543
V.1 – COMPONENTES MACROMOLECULARES DA MADEIRA: COMPOSIÇÃO, ESTRUTURA E COMPORTAMENTO DURANTE OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PASTA PARA PAPEL 545
I – Introdução 545
II – Lenhina 548
II.1 – Lenhina na madeira 548
II.2 – Complexos lenhina-polissacarídeos na madeira 553
II.3 – Comportamento da lenhina no processo kraft 554
III – Hemiceluloses 557
III.1 – Hemiceluloses na madeira 557
III.2 – Comportamento das hemiceluloses nos processos de cozimento 560

IV – Celulose 564
V – Conclusões 568
VI – Bibliografia 568
V.2 – REOLOGIA DE BIOPOLÍMEROS: DISPERSÕES E GÉIS 571
I – Introdução 571
II – Escoamento de soluções aquosas e dispersões de polissacarídeos 572
II.1 – Viscosidade intrínseca: Macromoléculas isoladas 572
II.2 – Viscosidade aparente: Entrelaçamento molecular e efeito da taxa de deformação 575
II.3 – Influência da concentração do biopolímero 577
III – Propriedades viscoelásticas de soluções aquosas e dispersões de polissacarídeos 580
IV – Gelificação de biopolímeros 583
IV.1 – Comportamento viscoelástico na vizinhança da transição sol-gel 584
IV.2 – Comportamento viscoelástico durante a maturação de um gel 586
V – Bibliografia 588
V.3 – ESTRUTURA DE POLISSACARÍDEOS – OS POLISSACARÍDEOS DAS PAREDES CELULARESDOS FRUTOS E AS PROPRIEDADES QUE ESTES CONFEREM AOS ALIMENTOS 591
I – Introdução 591
I.1 – Definição de polissacarídeos – ocorrência e funções 591
I.2 – Breve descrição da estrutura e composição das paredes celulares das plantas 592
II – Características estruturais dos polissacarídeos constituintes da matriz das paredes celulares das plantas 594
II.1 – Polissacarídeos pécticos 594
II.2 – Xiloglucanas 596
II.3 – Glucuronoxilanas 597
II.4 – Galactomananas 598
II.5 – Arabinogalactanas do tipo II 599
III – Técnicas de Análise 600
III.1 – Metilação e RMN: abordagem para o estudo da estrutura da arabinana componente dos polissacarídeos pécticos 600
III.2 – Espectrometria de massa como ferramenta para o estudo da estrutura das glucuronoxilanas 602
IV – Estrutura dos Polissacarídeos e as Propriedades dos Alimentos 604
IV.1 – Torra do Café: alteração da estrutura das galactomananas e arabinogalactanas das infusões de café 604
IV.2 – Propriedades mecânicas de textura dos tecidos da pêra passa de Viseu 607
IV.3 – A textura da azeitona de mesa: variação da estrutura dos polissacarídeos com o amadurecimento e com o processamento 609
V – Combinação da quimiometria e espectroscopia de infra-vermelho no estudo de polissacarídeos 611

V.1 – Análise de fracções puras de polissacarídeos de paredes celulares de azeitona 612
V.2 – Quantificação de manose em vinhos 613
VI – Considerações Finais 615
VII – Bibliografia 616
V.4 – SUBERINAS E CUTINAS: BIOPOLIÉSTERES DAS PLANTAS 619
I – Introdução 619
II – Ocorrência de suberina e cutina nas plantas 621
III – A suberina 624
III.1 – A despolimerização da suberina 624
III.2 – Os monómeros da suberina 625
III.3 – Oligómeros da suberina 629
III.4 – A estrutura da suberina 631
IV – A Cutina 633
IV.1 – A despolimerização da cutina 633
IV.2 – Os monómeros da cutina 634
IV.3 – Oligómeros da cutina 636
IV.4 – A estrutura da cutina 636
V – Considerações finais 638
VI – Bibliografia 639
V.5 – BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS 641
I – Introdução 641
II – Hidrogéis 641
II.1 – Aplicação dos hidrogéis para fins biomédicos e farmacêuticos 642
II.2 – Tipos de hidrogéis 644
III – Biomateriais como Agentes de contraste para imagiologia médica 649
III.1 – Derivados de dextrano 649
IV – Bibliografia 661
ÍNDICE DE AUTORES 665

(Página deixada propositadamente em branco)

J. Seixas de Melo[a]
M. J. Moreno[a]
M. H. Gil[b]
H. D. Burrows[a]

I — INTRODUÇÃO

Polímero é por definição um composto, de elevado peso molecular, que resulta da ligação covalente entre várias moléculas (monómeros). No entanto, há que realçar que esta definição nem sempre foi bem aceite.[1,2] Muita da resistência inicial vinha dos químicos sintéticos que, estavam interessados na síntese e caracterização de compostos "puros" (aqueles que possuíam uma estequiometria bem definida) e que rejeitavam os produtos secundários da reacção, produtos negros ou oleosos, e que justificavam como sendo devidos a um "estado coloidal" e não a compostos de elevado peso molecular.[2] Existiam, no entanto, excepções a este tipo de interpretação. Uma delas foi a do químico português Lourenço que foi a primeira pessoa a sintetizar, e a reconhecer, o arranjo estrutural do poli (óxido de etileno) e dos poliésteres.[3] O químico francês Berthelot estudou os compostos vinílicos tendo observado que podiam ser convertidos em compostos de cadeia mais longa.[4] Num nível mais técnico, o nitrato de celulose já era conhecido no início do século XIX [5] estando, no final desse século, a ser processado sob a forma de filmes para utilização no, então emergente, mundo do cinema. Pelo ano de 1862, o isopreno foi reconhecido como estrutura da borracha natural [5], apesar da forma como estas unidades eram ligadas, umas às outras, não ser ainda bastante clara. No início do século XX, Baekland preparou a primeira resina sintética, fenol-formadeído [6], a qual designou como Baquelite, tendo sido largamente utilizada em produtos tão variados e distintos como botões e rádios. No entanto, só nos anos 20, com o trabalho de Staudinger em polímeros sintéticos [7] e de Svedberg, que utilizou a ultracentrifugação, para caracterizar a hemoglobina e outras proteínas [8], o conceito de polímeros, ou macromoléculas, tal como o utilizamos nos nossos dias, começou a ser aceite.

[a] Departamento de Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal
[b] Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Portugal

A origem da palavra polímero, ou da sua utilização, parece advir de Berzelius que em 1827 [9] a utilizou para descrever o produto buteno, que Faraday tinha isolado e que se descobriu possuir a mesma composição elemental do etileno.[2,10] No entanto, o significado do termo é diferente daquele com que o utilizamos nos nossos dias. Foi Carothers (um dotado químico orgânico), o "pai" do nylon, que, em 1929, introduziu a definição de polímero como sendo um composto cuja fórmula pode ser representada por unidades estruturais, ligadas covalentemente e representadas por $[\text{-R-R-}]_n$.[11]

Outros nomes importantes e que devem ser incluídos em qualquer discussão sobre a química de polímeros, em particular a sua origem, são Ziegler [12] e Natta [13], que aplicaram complexos metálicos de coordenação na polimerização catalítica de compostos olefínicos, mostrando que este método podia ser utilizado para produzir polímeros estéreo-regulares. Os catalisadores de Ziegler/Natta constituem agora a base de muitos processos de polimerização na indústria da síntese de polímeros. Do ponto de vista teórico, Flory [1] utilizou a mecânica estatística para estudar quantitativamente algumas das propriedades dos polímeros quer em solução quer na massa. Um passo importante no desenvolvimento posterior da química de polímeros foi conseguido com a observação feita por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger [14] ao notarem que o poliacetileno possuía propriedades muito próximas das metálicas quando dopado com agentes oxidantes como é o exemplo do iodo. Isto conduziu ao rápido crescimento da área dos polímeros conjugados e condutores, com aplicações que vão desde sensores a écrãs de telemóveis.

Presentemente, os polímeros fazem parte, em larga escala, do nosso dia a dia. salientando-se como exemplos comuns as embalagens e contentores. Há ainda que realçar a sua aplicação nas indústrias de revestimento e tintas, alimentar, cosméticos, e ainda, mais recentemente na área dos biomateriais. A indústria química de polímeros constitui, por direito próprio, um dos maiores alicerces da economia global. Em Portugal, a celulose constitui a base da indústria de papel e de pasta de papel, enquanto que o algodão é importante na indústria têxtil nacional. Há mais de 300 anos que se produz papel em Portugal [15], mas o seu maior desenvolvimento teve início nos anos 50 do século XX com a introdução da cultura do eucalipto oriundo da Austrália. Portugal é, presentemente, um dos maiores produtores tanto de pasta de papel como de papel e papelão.

Há ainda que referir a produção de alguns polímeros a nível nacional, destacando-se, entre outros, o polietileno e o poli(tereftalato de etileno)(PET). Para se ter uma ideia da dimensão da indústria de polímeros em Portugal,

existem mais de 20 firmas directamente envolvidas na síntese de polímeros no nosso país, sendo Sines um dos maiores centros de produção de polietileno e poliuretanos, Estarreja de PVC e Cascais e Portalegre de PET. Um número mais elevado de pequenas e médias empresas (PMEs) trabalham a jusante, na preparação e transformação de polímeros sintéticos e de resinas. Portugal é também um dos principais fabricantes europeus de moldes para a produção de polímeros termoplásticos. Na Tabela I apresentam-se alguns dados estatísticos sobre a produção de polímeros no nosso país.

O ensino da Química de Polímeros, em Portugal, remonta há mais de 30 anos, tendo sido o Professor Doutor Manuel Alves da Silva o pioneiro na área, ao leccionar Química Macromolecular no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Presentemente, este tema é leccionado em diversas Universidades e Institutos Politécnicos portugueses.

TABELA I - Importação e exportação de materiais poliméricos produzidos em Portugal em 2001.

Grupo de Produto	Exportação	Importação
Borracha sintética	1 751	50 931
Pasta de papel	424 638	79 450
Papel	539 241	519 305
Polímero primário de etileno	93 096	104 009
Polímero primário de estireno	229	51 707
Polímeros e copolímeros de cloreto de vínilo	64 375	52 251
Poliéster e poliacetal	23 705	116 691

Valores em US$ '000. Fonte: COMTRADE database da Divisão Estatistica das Nações Unidas.

Há que realçar também o facto de, em Portugal, se desenrolar investigação quer aplicada quer fundamental, na área da química dos materiais poliméricos, encontrando-se neste livro, as contribuições de alguns dos investigadores de maior relevância neste domínio.

I - — BIBLIOGRAFIA

[1] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.

[2] Morawetz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 93.

[3] Lourenço, A.V. *Ann. Chim. Phys.* **1863**, *67*, 257.

[4] Berthelot, M. referenciado na referência 2.

[5] Stevens, M.P. *Polymer Chemistry*, 2nd edn., Oxford University Press, Oxford, 1990.

[6] Baekland, L.H. *Ind. Eng. Chem.* **1913**, *5*, 506.

[7] Staudinger, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1920**, *53*, 1073.

[8] Svedberg. T. *Kolloid-Z.* **1930**, *51*, 10.

[9] Berzelius, J. referenciado na referência 2.

[10] Faraday, M. *Phil. Mag.* **1826**, *66*, 180.

[11] Carothers, W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548.

[12] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.

[13] Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica,E.; Mazanti, G.; Moraglio, G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708.

[14] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang , C.K.; Heeger, A.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.

[15] www.paperhistory.org/museums-pt.htm

CAPÍTULO II

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

II.1 — Poliolefinas funcionais: Síntese e propriedades
II.2 — Síntese de poliuretanos. Aplicações.
II.3 — Preparação e Caracerização de Membranas para Separações Industriais
II.4 — Preparação de novos materiais por processamento reactivo
II.5 — Desenvolvimento morfológico em polímeros semicristalinos moldados

(Página deixada propositadamente em branco)

Maria do Rosário Ribeiro *
Jorge Moniz Santos

II.1 — POLIOLEFINAS FUNCIONAIS: SÍNTESE E PROPRIEDADES

I — INTRODUÇÃO

Nos últimos 50 anos, o consumo mundial de poliolefinas tem crescido a uma taxa de cerca de 10% ao ano, representando 60% do mercado de termoplásticos [1]. Uma das poliolefinas mais importantes é o polietileno, como se pode constatar por estes números: 50 milhões de toneladas produzidas em 2001 e 63 milhões estimadas para 2006 [2].

Excluindo o polietileno de baixa densidade, produzido a altas pressões por um mecanismo radicalar, as poliolefinas são geralmente preparadas em condições suaves, com o recurso a catalisadores de metais de transição, baseados em cloreto de titânio e cloretos de alquilalumínio (catalisadores Ziegler-Natta). Várias gerações de catalisadores foram desenvolvidas ao longo do tempo, conduzindo a importantes inovações nos processos de fabrico dos polímeros e dando origem a produtos com melhores propriedades.

No entanto, a falta de grupos reactivos no polietileno ainda limita a sua utilização em determinadas aplicações, como por exemplo nos casos onde é importante a adesão e a compatibilidade com outros materiais. Estas dificuldades são normalmente combatidas através de tratamentos físico-químicos sobre o polímero (que conduzem ao aparecimento de grupos funcionais) e/ou da utilização de diversos tipos de aditivos. Alternativamente, a produção comercial de poliolefinas funcionais pode também ser efectuada por um processo radicalar a altas pressões que envolve a copolimerização de olefinas com monómeros polares, como o acetato de vinilo, o acrilato de metilo ou de butilo. Estas vias apresentam, no entanto, diversos inconvenientes, designadamente ao nível da estabilidade dos polímeros, da homogeneidade dos tratamentos, da migração de aditivos e da severidade das condições reaccionais [3,4].

* Departamento de Engenharia Química, IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

Poliolefinas funcionais

A copolimerização directa de um monómero funcional com uma olefina, por acção de catalisadores Ziegler-Natta em condições moderadas, seria um processo mais imediato e atractivo para a obtenção de poliolefinas funcionais. Contudo, a reconhecida intolerância destes catalisadores à maioria dos grupos funcionais (álcoois, ácidos e ésteres carboxílicos, éteres, aminas, etc.), torna impraticável a polimerização de monómeros contendo estes grupos [4].

A descoberta de novos sistemas catalíticos baseados na associação de metalocenos com alquilaluminoxanas, menos sensíveis a grupos funcionais, criou novas expectativas relativamente à possibilidade de síntese de polímeros funcionais, que possam expandir a gama de aplicações das poliolefinas, sem recorrer a tratamentos de pós-polimerização [5]. Desde há cerca de dez anos que estes sistemas já são utilizados comercialmente, prevendo-se para 2005 uma produção de 3 milhões de toneladas de polímeros a partir de catalisadores metalocénicos [6]. Além de polietilenos com várias densidades, produzem-se polipropilenos de diferentes tacticidades, assim como poliestirenos, copolímeros com olefinas cíclicas e terpolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM) [7].

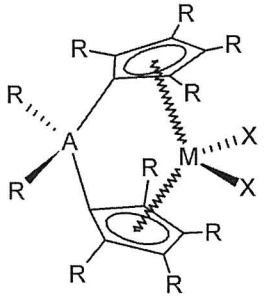


Figura 1 - Estrutura geral dos metalocenos, assinalando-se o centro metálico M (normalmente Ti ou Zr), os vários substituintes R (grupos alquilo ou outros) e X (cloro, outro halogéneo, ou grupo alquilo) e a existência opcional de uma ponte através de um grupo A (usualmente Si, C, ou C_2H_4).

A designação metaloceno identifica complexos organometálicos em que um centro metálico apresenta uma coordenação π a dois anéis aromáticos do tipo ciclopentadienilo (Cp). Uma enorme variedade de estruturas metalocénicas é conseguida através da utilização de diferentes ligandos substituintes nos anéis ciclopentadienilo e na possibilidade da existência de uma ponte a unir os mesmos anéis (ver Figura 1). Deste modo é possível controlar a actividade de polimerização e modular propriedades dos polímeros, tais como a distribuição de massas molares, a composição e a micro-estrutura [7,8].

Associado ao metaloceno existe um cocatalisador, normalmente a metilaluminoxana (MAO), que é um composto oligomérico resultante da hidrólise parcial do trimetilalumínio. Embora a sua estrutura exacta não esteja completamente esclarecida, diversos estudos da literatura identificaram estruturas lineares e cíclicas, cuja unidade de repetição é $^{-}Al(CH_3)O^{-}$. Neste composto existe também uma pequena quantidade de trimetilalumínio não hidrolisado. Uma multiplicidade de funções são atribuídas ao MAO durante a polimerização: alquilação, formação e estabilização das espécies activas, e destruição de impurezas do sistema. O envolvimento dos centros activos por múltiplas unidades de MAO também contribui para uma diminuição da desactivação do catalisador, o que está provavelmente relacionado com as elevadas quantidades de cocatalisador normalmente utilizadas (razões molares Al/metal de vários milhares) [8]. A formação dos centros activos nestes sistemas envolve a complexação e a alquilação do metaloceno pelo MAO, conduzindo após nova reacção com este composto à formação da espécie activa: um catião alquilmetalocénico (tipo $Cp_2ZrCH_3^{+}.....^{-}O(Al(CH_3)O)_n$). Esta espécie é altamente electrófila e possui um local de coordenação disponível no centro metálico. É assim possível o crescimento da cadeia de polímero por complexação e inserção consecutivas das unidades de monómero. A terminação da cadeia dá-se por eliminação β-H e/ou por reacções de transferência de cadeia (monómero, cocatalisador, H_2, etc.) [8]. A contribuição de cada um destes processos para a terminação da cadeia depende da natureza do metaloceno, da aluminoxana e das condições experimentais, determinando a estrutura dos grupos terminais do polímero.

Diferentes variáveis experimentais ligadas à utilização destes sistemas catalíticos são também determinantes. A actividade de polimerização normalmente aumenta com a razão molar Al/metal e com a temperatura até determinados valores acima dos quais estabiliza ou decresce. A existência de uma temperatura óptima é explicada pelo facto de tanto o número de centros activos como as velocidades de propagação e de desactivação aumentarem com a temperatura. Outros parâmetros a ter em conta são a concentração de catalisador, o solvente e o tempo de reacção.

Além dos catalisadores metalocénicos, outros sistemas homogéneos à base de complexos organometálicos de metais de transição têm sido preparados e testados na polimerização de olefinas e sua copolimerização com monómeros polares.

Nomeadamente, Brookhart e colaboradores prepararam um conjunto de catalisadores constituídos por um centro metálico de níquel ou paládio e por ligandos α-diimina [9] (Figura 2).

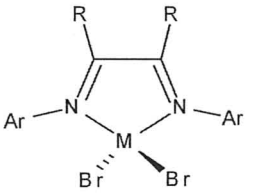


Figura 2 - Estrutura geral dos catalisadores de Brookhart, assinalando-se o centro metálico M (Ni ou Pd) e os substituintes R e Ar (anéis aromáticos).

Estes catalisadores podem dar origem a um polietileno altamente ramificado sem necessidade de utilização de comonómeros e, em certas condições, apresentam actividades semelhantes às obtidas com os metalocenos. A estrutura do polímero, designadamente o nível de ramificação, pode ser regulada através das condições experimentais e dos substituintes do catalisador.

É a estas duas famílias de catalisadores, metalocénicos e de Brookhart, que se devem os recentes avanços obtidos na área de funcionalização de poliolefinas [10]. Para facilitar a incorporação de monómeros funcionais diversas estratégias têm sido adoptadas [3,4]: introdução de espaçadores entre a dupla ligação polimerizável e o grupo funcional; aumento do impedimento estereoquímico à volta do grupo funcional; protecção do grupo funcional por complexação com um ácido de Lewis; escolha de estruturas de catalisadores que limitem a complexação dos grupos funcionais aos centros activos; utilização de um solvente polar que se coordena aos centros activos, permitindo todavia o acesso dos monómeros [3,5].

A maioria dos estudos de funcionalização de poliolefinas apresentados na literatura segue uma de três vias: (**i**) copolimerização directa da olefina com um monómero contendo o grupo funcional desejado (que poderá ou não ser previamente protegido); (**ii**) copolimerização com um monómero pró-funcional (precursor da funcionalidade pretendida), seguida de posterior modificação do copolímero resultante; (**iii**) funcionalização dos grupos terminais da poliolefina.

Muitos dos trabalhos referentes ao método de copolimerização directa (**i**) têm-se centrado na copolimerização de monómeros contendo heteroátomos de oxigénio (essencialmente álcoois, mas também cetonas, éteres, ácidos e ésteres carboxílicos) [10]. O monómero funcional é normalmente protegido através de

um pré-contacto com alquilalumínios: $AlMe_3$ (isolado ou como componente do MAO comercial), $AlEt_3$ ou $Al(^iBu)_3$. A eficácia da protecção é função da natureza do alquilalumínio e das condições experimentais usadas. Estudos de RMN demonstraram a formação de alcóxidos de estruturas diméricas na reacção entre o 10-undecen-1-ol e o $AlEt_3$ [11]. O mecanismo de interacção das olefinas funcionais com o MAO ainda não se encontra esclarecido, contudo parece claro que, desde que haja um protão funcional (álcoois e ácidos carboxílicos), há formação de ligações O-Al, reduzindo assim a capacidade de coordenação do comonómero ao catalisador. A presença do metaloceno também jogará um papel, uma vez que nessas misturas ternárias se detectam novas espécies alcóxido [12].

Löfgren e colaboradores [13,14] estudaram a copolimerização de etileno e propileno com diferentes álcoois insaturados. A facilidade de incorporação depende da distância entre a dupla ligação e o grupo OH, obtendo-se os melhores teores para os álcoois de cadeias longas (8 a 10 % para o 10-undecen-1-ol). Apesar da protecção do grupo funcional (com diferentes alquilalumínios ou mais recentemente com alquilsililos [15]), a diminuição da actividade catalítica relativamente à homopolimerização de etileno é muito importante. A utilização de grupos trialquilsililo volumosos, nomeadamente triisopropilsililo, parece contudo garantir uma protecção mais eficaz [10]. No entanto, a regeneração do grupo OH no final da reacção requer a solubilização do polímero em triclorobenzeno e um tratamento com ácido trifluoroacético [15].

Os grupos carbonilo são em geral mais prejudiciais para o catalisador do que os álcoois: conduzem a maiores quedas de actividade e incorporam também com maior dificuldade. Os poucos resultados descritos na literatura para a copolimerização de etileno com o ácido 10-undecenóico (AU) na presença dos sistemas $(^nBuCp)_2ZrCl_2$/MAO [13] e $Et(Ind)_2ZrCl_2$/MAO [14,16], referem valores para os teores de incorporação, determinados por NMR, muito reduzidos e inferiores a 0.5 %.

Além do oxigénio, foram também publicados resultados de inserção de olefinas contendo azoto, halogéneos e outros heteroátomos.

O carácter menos electrófilo dos complexos de Ni e de Pd comparativamente com os complexos metalocénicos de Ti e de Zr permite esperar uma melhor tolerância dos primeiros a monómeros polares. De facto, catalisadores de Brookhart com centro metálico de níquel foram utilizados com sucesso na copolimerização de álcoois e ácidos carboxílicos insaturados com etileno [10]. As actividades de polimerização e as incorporações do monómero

funcional são, de um modo geral, superiores às obtidas com os catalisadores metalocénicos. Os complexos de paládio são ainda mais adequados que os seus homólogos de Ni, permitindo a inserção de ésteres insaturados, acrilatos, e monóxido de carbono [17]. Alguns novos sistemas são mesmo estáveis em meio aquoso, permitindo a polimerização de olefinas e monómeros funcionais em emulsão e suspensão [18].

A funcionalização por via indirecta (**ii**) consiste na utilização de comonómeros pró-funcionais, ou seja, compostos com um grupo estrutural de fácil conversão posterior na funcionalidade pretendida, sem apresentarem os inconvenientes a nível de desactivação do centro activo característicos dos grupos funcionais. Destacam-se duas grandes classes de monómeros nestas condições: os dienos não-conjugados e as olefinas com grupos borano.

Os dienos mais adequados à funcionalização de poliolefinas deverão apresentar uma dupla ligação vinílica polimerizável, e uma segunda insaturação parcialmente substituída, de modo a evitar a respectiva inserção na cadeia polimérica e a formação de ciclos. Nesta linha destacam-se os estudos realizados com os seguintes dienos: 7-metil-1,6-octadieno (7-MO), 5,7-dimetil-1,6-octadieno (5,7-DMO), 1,4-hexadieno, 4-vinilciclohexeno, 5-vinil-2-norborneno (VNB), 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e diciclopentadieno [10]. De uma forma geral a perturbação causada na actividade de polimerização pelos dienos é substancialmente menor que a observada para os monómeros funcionais e os níveis de incorporação alcançados são superiores.

Os resultados da copolimerização do etileno com o 7-MO, em presença do metaloceno Cp_2ZrCl_2, mostram que a actividade é pouco influenciada pela concentração de dieno embora os teores de incorporação se mantenham inferiores a 3% [19,20,21]. Valores de incorporação superiores foram registados no caso da copolimerização do propileno com o 7-MO [22] e com o 5,7-DMO [23], na presença do metaloceno $Et(Ind)_2ZrCl_2$, observando-se contudo uma maior perda de actividade. No caso da terpolimerização do 5,7-DMO com etileno e propileno observa-se uma limitada diminuição de actividade até incorporações de 6% [24]. O teor de reticulação detectado nos copolímeros com 7-MO é muito inferior ao de outros copolímeros preparados com dienos não substituídos: 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. A análise RMN dos copolímeros obtidos com o 5,7-DMO confirma que a inserção do dieno ocorre através da dupla ligação vinílica.

Por outro lado, os dados disponíveis na literatura relativos aos catalisadores de Brookhart são contraditórios. Enquanto alguns exemplos descritos em

patentes sustentam a incorporação de dienos não conjugados, apesar de em níveis muito baixos (menos que 1 %), um artigo de revisão recente, refere que a presença destes dienos inibe a polimerização de olefinas [9,25].

As duplas ligações existentes nos copolímeros olefina/dieno podem ser seguidamente transformadas em diversos grupos funcionais, tais como: hidróxido, epóxido, halogéneo, amina, etc. [10,26]. Um processo muito utilizado para a modificação das insaturações pendentes envolve a hidroboração das duplas ligações, seguida da respectiva oxidação a grupos hidroxilo [27]. Outros métodos recorrem a reacções bem conhecidas da química orgânica tais como: epoxidação, brominação, oxidação a aldeído e/ou carboxilo, hidrosililação, etc. [28,29,30]. Geralmente a transposição dos procedimentos de química orgânica para a modificação dos polímeros não é directa, sendo necessário fazer a sua adaptação. Por exemplo, muitos reagentes normalmente usados são polares e durante a reacção podem formar-se micelas ou haver separação de fases, baixando a eficiência da modificação. Outro obstáculo a ultrapassar nestes métodos de funcionalização é a possibilidade de ocorrência de reacções secundárias tais como reticulação ou degradação das cadeias poliméricas.

Tirando partido da versatilidade da química dos boranos é também possível obter vários tipos de grupos funcionais (hidróxido, aldeído, halogéneo, aminas, etc.) a partir de copolímeros de etileno ou propileno com olefinas contendo grupos borano [10,31]. Alguns resultados foram obtidos na presença de catalisadores metalocénicos. O exemplo mais comum é a copolimerização do etileno com o 5-hexenil-9-borabiciclo[3.3.1]nonano, por acção de Cp_2ZrCl_2 ou $Et(Ind)_2ZrCl_2$, seguida da oxidação do grupo borano pendente a grupo hidroxilo. Uma outra possibilidade é a exposição do polímero ao ar, que transforma os grupos borano em centros reactivos para a polimerização radicalar de vários monómeros [32]. As vantagens deste método prendem-se com a estabilidade dos boranos face aos metais de transição, a sua solubilidade em hidrocarbonetos além da já mencionada versatilidade de transformações subsequentes a que podem ser sujeitos.

Finalmente a síntese de poliolefinas modificadas, através do método de funcionalização do grupo terminal (**iii**), tem por base as reacções de transferência de cadeia que ocorrem em presença de sistemas metaloceno/MAO.

Um primeiro método envolve a obtenção de poliolefinas contendo duplas ligações terminais, (resultantes de reacções de eliminação-β de H, ou de transferência de grupo metilo, que ocorrem durante a polimerização) e

conversão subsequente destas insaturações em vários grupos funcionais usando reacções de química orgânica, como já referido em parágrafo anterior. Estas poliolefinas com terminações vinílicas podem também ser usadas como macromonómeros e copolimerizadas com outra olefina [33].

Um segundo método utiliza a adição de agentes de transferência seleccionados. Alguns estudos demonstraram a eficácia de compostos do tipo organosilanos, como agentes de transferência de cadeia na homopolimerização do etileno e na copolimerização do etileno com α-olefinas, dando origem a poliolefinas com grupos silanos terminais [34]. Mais recentemente outros agentes de transferência foram usados com sucesso: boranos, tiofenos e *p*-metilestireno [10].

As poliolefinas contendo grupos terminais funcionais constituem intermediários muito úteis na preparação de copolímeros a blocos contendo segmentos poliolefina e segmentos funcionais. Por exemplo um polietileno contendo grupos terminais borano pode ser oxidado em presença de oxigénio, dando origem a radicais alcóxidos poliméricos, capazes de iniciar a polimerização de metacrilato de metilo e formando um copolímero poli(etileno)-b-poli(metacrilato de metilo) [10,35]. Um outro exemplo envolve a utilização de *p*-metilestireno como agente de transferência de cadeia na polimerização do propileno, originando após adição de hidrogénio, um grupo terminal *p*-metilarilo, que pode ser litiado com ^{s}Bu-Li e utilizado como iniciador da polimerização aniónica do estireno [10,36].

Descrevem-se de seguida os resultados por nós obtidos neste domínio, designadamente:

- a funcionalização directa de polietileno com uma olefina contendo um grupo carboxilo;
- a funcionalização indirecta de polietileno através da copolimerização de etileno com dienos lineares não conjugados e sua posterior transformação das duplas ligações pendentes em diferentes grupos funcionais;
- o estudo das propriedades dos materiais obtidos e comparação com o polietileno não funcionalizado.

II — Copolimerização de etileno com ácido 10-undecenóico

Uma das limitações do polietileno é a sua fraca capacidade de adesão, a qual é devida à ausência de grupos fortemente polares, capazes de se ligarem a outros materiais por pontes de hidrogénio ou mesmo ligação química. De forma a tentar superar esta dificuldade, decidiu-se estudar a copolimerização do etileno

com uma olefina longa possuindo uma função carboxilo no final da cadeia alifática, o ácido 10-undecenóico (AU), cuja estrutura se apresenta na Figura 3. Esta olefina funcional foi já utilizada noutros estudos, no entanto o volume de resultados é muito reduzido, quer quanto às condições experimentais abrangidas, quer quanto aos catalisadores testados.

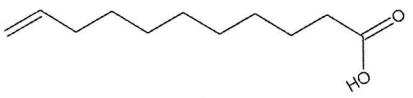


Figura 3 - Estrutura do ácido 10-undecenóico (AU).

Por razões de simplicidade processual, o MAO foi aqui usado com dupla função: cocatalisador e agente protector do grupo funcional, essencialmente através do $AlMe_3$ presente na sua composição.

O estudo efectuado visou dois objectivos principais: (a) a determinação das condições conducentes a uma protecção eficaz do grupo carboxilo ou seja que, permitam controlar a perda de actividade catalítica e optimizar a incorporação do AU; (b) a comparação de diferentes catalisadores (Figura 4), no que respeita à sua tolerância face ao grupo carboxilo e à sua maior ou menor facilidade de incorporação de monómeros contendo este grupo.

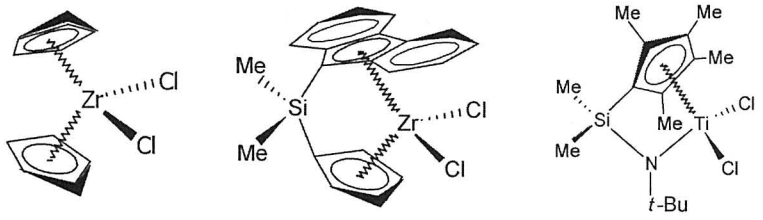


Figura 4 - Estrutura dos metalocenos testados: Cp_2ZrCl_2, $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$.

A protecção do grupo carboxilo efectuada através do pré-contacto do AU com o MAO, revelou-se de grande importância para o controlo da queda de actividade de polimerização. Observou-se que a razão Al/AU usada durante o pré-contacto origina diferenças nos espectros de ^{13}C-RMN, nomeadamente na região do carbono carboxílico (180 ppm). Para valores de Al/AU de 3 (a que corresponde uma razão $AlMe_3$/AU de 1) é observado um pico estreito a 185 ppm, atribuído à espécie $RCOOAlMe_2$; na mistura obtida com Al/AU = 1.7

observa-se um sinal alargado que sugere que a formação de $RCOOAlMe_2$ não é completa e que várias espécies intermédias estão presentes [37]. Testes complementares de polimerização mostraram também a necessidade de utilizar valores da razão molar Al/AU superiores a 3 no pré-tratamento do AU, para se poderem atingir teores razoáveis de AU no polietileno. O trimetilalumínio presente na solução de MAO reage com o AU, diminuindo o efeito negativo do grupo carboxilo nas espécies activas. Em particular, no caso do catalisador Cp_2ZrCl_2 e para uma alimentação molar de AU de 4.6 %, verificou-se que a actividade média ao fim de 10 minutos é cerca de metade do valor observado na homopolimerização de etileno [37]. Resultados da literatura obtidos para um catalisador similar, $(^nBuCp)_2ZrCl_2$, e para a mesma concentração de AU, exibem um decréscimo de dez vezes na actividade [13]. Assim através de uma selecção adequada das condições de protecção do AU, é possível uma protecção mais eficaz do AU e, consequentemente, uma menor destruição de centros activos.

Apesar do pré-tratamento, e particularmente para altas concentrações de AU observa-se um decréscimo acentuado na actividade catalítica (Figura 5). Os dois catalisadores de Zr apresentam uma tolerância semelhante ao monómero funcional, enquanto que o catalisador $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ é mais desactivado. A natureza mais electrófila dos centros metálicos de Ti relativamente aos de Zr, bem como a grande facilidade de variação do estado de oxidação do titânio poderá estar relacionada com a sensibilidade acrescida deste sistema face à presença de grupos carboxilo [38,39].

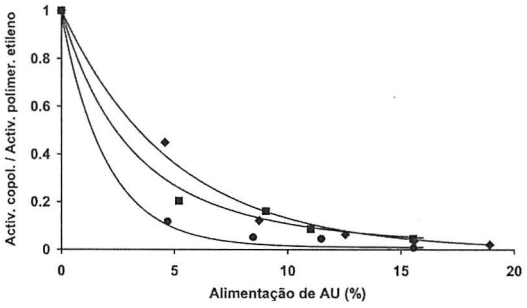


Figura 5 - Comparação da actividade dos catalisadores testados na copolimerização de etileno com AU: ◆ Cp_2ZrCl_2, ■ $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, ● $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$. Valores de referência para as homopolimerizações de etileno, respectivamente: 26700, 5500 e 6100 $kg_{pol}/(mol_{Zr}.h.M_{et})$. Reacções efectuadas à temperatura ambiente, excepto para o catalisador de titânio (60 °C).

Quanto à capacidade de incorporação do monómero funcional, os melhores catalisadores revelaram ser o $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ e o $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, alcançando-se valores de cerca de 3 % de AU (Figura 6), bastante superiores à maioria dos resultados publicados, como vimos atrás. Esta tendência está relacionada com as geometrias rígidas destes dois metalocenos e com a possibilidade de formação de centros activos mais abertos, e portanto mais acessíveis a monómeros volumosos, tal como observado em outro estudo [40].

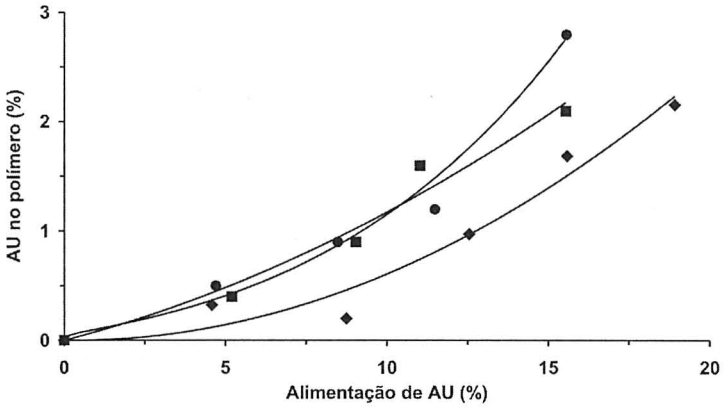


Figura 6 - Comparação das incorporações de AU obtidas com os catalisadores testados: ■ $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, ● $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, ◆ Cp_2ZrCl_2.

A análise da influência de outras condições experimentais mostra que o aumento da razão molar Al/Zr para o catalisador Cp_2ZrCl_2 conduz a um forte aumento na actividade catalítica, que é essencialmente devido ao aumento da velocidade de polimerização de etileno, pelo que os teores de AU no polímero diminuem. No entanto este parâmetro não exerce qualquer efeito sobre a desactivação dos centros activos ao longo do tempo. O aumento da temperatura de polimerização causa um grande crescimento da actividade dos três catalisadores, mas dificulta a incorporação do AU nas cadeias poliméricas, o que pode também ser explicado pelo aumento preferencial da reactividade do etileno face ao AU. Este efeito foi já observado na literatura, por exemplo para a copolimerização de etileno com 4-vinilciclohexeno [41].

No que diz respeito ao comportamento térmico dos copolímeros, observa-se, como esperado, uma diminuição de cristalinidade e um abaixamento das temperaturas de fusão relativamente ao homopolietileno, à medida que aumenta

o teor de comonómero incorporado (Tabelas I e II). De facto, quanto maior o número de unidades de comonómero incorporadas, maior a perturbação no processo de cristalização do polímero. De salientar também que os copolímeros preparados na presença dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ e para elevadas concentrações de comonómero, mostram heterogeneidade de composição traduzida no aparecimento de curvas de fusão bimodais [42]. Este resultado, associado a um forte alargamento da distribuição da massas molares na presença de AU, sugere a presença de diferentes espécies cataliticamente activas, que poderão resultar de reacções laterais entre o AU e o metaloceno e terão capacidades diferentes para incorporar o comonómero. Seppala e colaboradores [43] também observaram distribuições bimodais e elevados índices de polimolecularidade em copolímeros etileno/10-undecen-1-ol sintetizados na presença de $(^nBuCp)_2ZrCl_2$ e de Ind_2ZrCl_2. Uma outra possibilidade, já proposta na literatura para a copolimerização etileno/estireno em presença de titanocenos [44], é que quando se usa MAO como cocatalisador possam formar-se diferentes espécies activas, devido à actuação simultânea das várias estruturas de MAO (lineares, cíclicas, ou de maior complexidade, com diferentes centros de coordenação de alumínio). Finalmente, será também de ter em conta a referida possibilidade dos titanocenos mudarem o estado de oxidação do centro metálico. Este último factor pode em particular contribuir para a acrescida heterogeneidade de composição observada no caso do catalisador de titânio.

TABELA I - Propriedades de polietilenos preparados com vários metalocenos

Catalisador	$T_{fus.}$ (°C)	$\Delta H_{fus.}$ ($J.g^{-1}$)	$\overline{M}_w$ ($kg.mol^{-1}$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Cp_2ZrCl_2 [a]	133.3	161	409	2.6
$Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ [b]	133.3	153	468	4.8
$(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ [c]	130.3	207	57	2.3

P_{et} = 1.0 bar.

a - [Zr] = 2×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 2200, T_p = 23 °C, t_p = 10 min.

b - [Zr] = 11×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 1000, T_p = 25 °C, t_p = 60 min.

c - [Ti] = 8×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Ti = 1000, T_p = 60 °C, t_p = 60 min.

A incorporação de AU nas cadeias de polietileno e a sua presença no meio reaccional originam uma forte diminuição das massas molares, particularmente no caso dos metalocenos Cp_2ZrCl_2 e $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ (Tabelas I e II). Esta diminuição é devida essencialmente a uma inserção mais lenta do

comonómero e a uma eliminação β-H mais facilitada, além da possibilidade de transferência de cadeia para o AU. Os espectros de FT-IR dos copolímeros com maiores teores de AU preparados na presença do sistema Cp_2ZrCl_2/MAO apoiam esta interpretação. De facto, observa-se uma pequena absorção a 906 cm^{-1}, devida aos grupos vinilo (CH_2=CHR-) resultantes da eliminação β-H e da transferência de cadeia para monómeros quando a última unidade inserida foi de etileno. Por outro lado, também se nota um pico a 882 cm^{-1}, representativo de grupos vinilideno (CH_2=CR_2-), formados pelos mesmos processos quando uma unidade de AU foi a última a ser inserida. Globalmente, e considerando níveis de incorporação idênticos, o catalisador $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ leva à formação de copolímeros com massas molares superiores [42]. Os ligandos fluorenilo, de natureza volumosa, bloqueiam parcialmente o centro de coordenação livre, necessário à transferência de cadeia por eliminação β-H, conduzindo a polímeros com cadeias mais longas [45]. A distribuição das massas molares, é sobretudo afectada quando se aumenta a temperatura de polimerização e a razão Al/metal, levando em ambos os casos ao crescimento dos valores de $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

Atendendo não só às actividades de copolimerização, mas também às características dos copolímeros obtidos em termos de teores de incorporação de comonómero, homogeneidade de composição, massas molares e cristalinidade, é possível concluir que entre os catalisadores testados o $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ é o mais adequado à síntese de polietilenos funcionalizados com AU.

Resultados mais detalhados deste estudo foram já publicados anteriormente [37,42].

TABELA II - Propriedades de copolímeros etileno/AU preparados na presença de 12 % de AU

Catalisador	Teor em AU (%)	$T_{fus.}$ (°C)	$\Delta H_{fus.}$ ($J.g^{-1}$)	$\overline{M}_w$ ($kg.mol^{-1}$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Cp_2ZrCl_2 [a]	1.0	130.2	151	177	3.3
$Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ [b]	1.6	119.6	116	192	3.4
$(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ [c]	1.2	105 / 125	104	33	4.3

P_{et} = 1.0 bar, t_p = 60 min.

a - [Zr] = 6×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 2200, T_p = 23 °C.

b - [Zr] = 15×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 1000, T_p = 25 °C.

c - [Ti] = 21×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Ti = 1000, T_p = 60 °C.

III — COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM DIENOS NÃO-CONJUGADOS

Conforme já assinalado, uma outra via possível para introduzir funcionalidades em poliolefinas consiste na copolimerização da olefina com um comonómero pró-funcional, seguida de modificação do polímero obtido. A principal vantagem deste método prende-se com a possibilidade de alcançar maiores níveis de funcionalização do polímero, sem sacrificar a produtividade do catalisador. Estudou-se, assim, a copolimerização de etileno com dienos não conjugados, que após polimerização, mantenham na sua estrutura duplas ligações passíveis de serem transformadas posteriormente.

O 5,7-dimetil-1,6-octadieno (5,7-DMO) e o 3,7-dimetil-1,6-octadieno (3,7-DMO) são dois dienos produzidos através da hidrogenação do α-pineno, seguida de *cracking* térmico (Figura 7). A estrutura destes dienos é particularmente adequada aos objectivos em vista, pois possuem uma dupla ligação vinílica que pode ser inserida utilizando um catalisador metalocénico, enquanto a presença de substituintes na segunda dupla ligação permite evitar, em grande medida, reacções secundárias de reticulação e de formação de ciclos durante a polimerização, e a consequente perda da insaturação pretendida. Adicionalmente, o desenvolvimento de novas vias de valorização destes dienos é de muito interesse pois, para além de provirem de um resíduo da indústria do papel, não encontram extensa aplicação na indústria: enquanto o 3,7-DMO é utilizado em perfumaria, o 5,7-DMO é queimado.

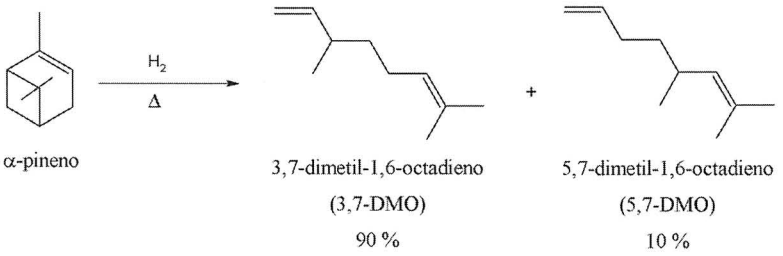


Figura 7 - Esquema da hidrogenação e *cracking* do α-pineno. Reproduzido com autorização a partir da ref. 47. Copyright (2002) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

Sistemas catalíticos do tipo Brookhart, baseados em níquel foram já testados com sucesso na copolimerização de etileno com monómeros funcionais contendo oxigénio, incluindo o AU [10]. Devido à escassez de resultados no que toca à polimerização de dienos com estes sistemas e à necessidade de esclarecer

alguns aspectos contraditórios referidos em patentes e na literatura em geral, estudou-se o comportamento do sistema catalítico [Ar-N=C(An)C(An)=N-Ar]$NiBr_2$/MAO (Ar = 2-C_6H_4(^{t}Bu)) (Figura 8) em homo e copolimerizações de α-olefinas e 5,7-DMO.

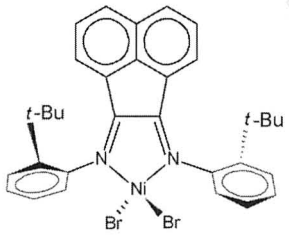


Figura 8 - Estrutura do catalisador de Brookhart utilizado.

Os ensaios realizados demonstraram a incapacidade deste sistema para polimerizar o 5,7-DMO e outros dienos de estruturas seleccionadas (7-metil-1,6-octadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 1,5-hexadieno). A presença de qualquer dos dienos inibe completamente a polimerização de olefinas como o etileno e o 1-hexeno. Um mecanismo baseado na migração da cadeia polimérica junto do centro activo poderá explicar este resultado, através da formação de uma espécie π-alilo inactiva com a segunda dupla ligação do dieno [46].

Por outro lado, é possível copolimerizar o etileno com o 5,7-DMO por acção dos catalisadores Cp_2ZrCl_2, $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ e (η^5-C_5Me_4)$SiMe_2$(N^tBu)$TiCl_2$ também utilizados no estudo do AU.

A análise dos espectros RMN de carbono e protão confirma a formação de copolímeros etileno/5,7-DMO e demonstra a presença da dupla ligação substituída do 5,7-DMO, não se identificando estruturas decorrentes de reacções de ciclização do dieno.

Em todos os sistemas testados nota-se uma diminuição da actividade de polimerização por adição do dieno, se bem que mais moderada do que a observada para o ácido insaturado (Figura 9). Verifica-se também que a adição de quantidades crescentes de dieno reduz a actividade inicial de polimerização, mas não acelera o processo de desactivação dos centros activos [42]. Assim, a principal causa para a diminuição de actividade será antes a inserção lenta de um comonómero volumoso. O catalisador cuja actividade é mais afectada pelo dieno é o Cp_2ZrCl_2, provavelmente devido à sua estrutura menos aberta a monómeros volumosos, que poderá conduzir a uma menor velocidade de inserção do dieno.

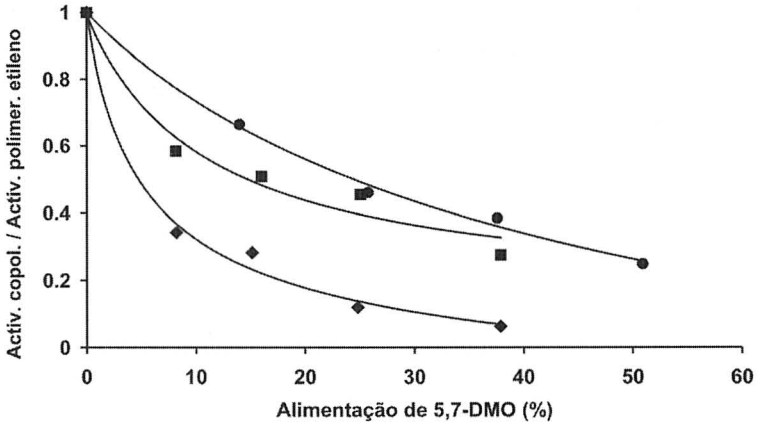


Figura 9 - Comparação da actividade dos catalisadores testados na copolimerização de etileno com 5,7-DMO: ◆ Cp_2ZrCl_2, ■ $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, ● $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$. Valores de referência para as homopolimerizações de etileno, respectivamente: 26700, 5500 e 6100 $kg_{pol}/(mol_{Zr}.h.M_{et})$. Reacções efectuadas à temperatura ambiente, excepto para o catalisador de titânio (60 °C).

Pela mesma razão, o metaloceno Cp_2ZrCl_2 produziu os copolímeros com os teores mais baixos de 5,7-DMO, apenas sendo possível inserir o dieno para composições na alimentação superiores a 25 % (Figura 10). Por outro lado, por comparação com o AU, a inserção do 5,7-DMO nas cadeias do polímero é mais difícil: mesmo duplicando a concentração de comonómero na alimentação, o teor de dieno incorporado não ultrapassou os 0.7 % contra os 2.1 % de AU. O maior impedimento estereoquímico do dieno no acesso aos centros activos, devido às ramificações da sua estrutura, poderá contribuir para este facto.

O catalisador $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, que se caracteriza por apresentar o maior ângulo de abertura no centro activo, é o que mais facilmente incorpora o comonómero, alcançando-se valores molares de 10 % para copolímeros preparados a 60 °C e de 17 % para uma temperatura de 25 °C.

A influência de outros parâmetros experimentais na copolimerização deste dieno, iniciada pelos vários sistemas catalíticos, foi também analisada.

A variação da razão molar Al/metal para o catalisador $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ entre 500 e 2000 faz triplicar a actividade de polimerização. O teor de dieno nos polímeros não é significativamente alterado, sugerindo que as reactividades de etileno e de 5,7-DMO variam de modo semelhante com o aumento da razão Al/Ti.

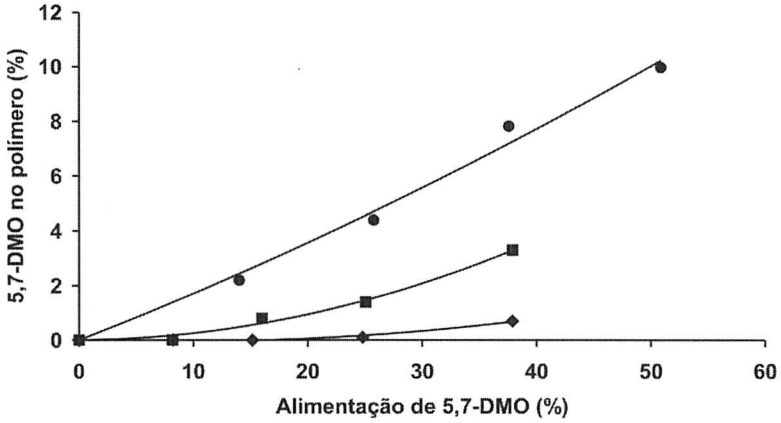


Figura 10 - Comparação das incorporações de 5,7-DMO obtidas com os catalisadores testados: ◆ Cp_2ZrCl_2, ■ $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, ● $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$.

A actividade de copolimerização aumenta com a temperatura para os catalisadores $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ e $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, observando-se simultaneamente uma diminuição dos teores de 5,7-DMO incorporados. No caso do $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, a temperatura de polimerização afecta significativamente a estrutura dos copolímeros. De facto, o cálculo das razões de reactividade do etileno e do 5,7-DMO sugere uma ligeira tendência para a formação de sequências curtas de dieno nos copolímeros obtidos a 25 °C (r_{et} = 6.0 e $r_{5,7\text{-DMO}}$ = 1.0), enquanto que a 60 °C os valores obtidos (r_{et} = 7.2 e $r_{5,7\ DMO}$ = 0.02) apontam para a presença de unidades de 5,7-DMO isoladas e distribuídas aleatoriamente [47,48].

No que se refere ao comportamento térmico dos copolímeros, observa-se em todos os casos uma perda de cristalinidade e uma diminuição das temperaturas de fusão para teores crescentes de dieno (Tabelas I e III). Esta tendência é mais acentuada no caso do $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$, devido aos maiores teores de 5,7-DMO incorporados. Este catalisador é também o que conduz a uma maior heterogeneidade de composição, mesmo para baixas incorporações de dieno, o que é patente nas curvas de fusão dos copolímeros. Comparativamente aos copolímeros preparados a 60 °C, os copolímeros preparados a 25 °C apresentam maior heterogeneidade.

O 5,7-DMO aparenta perturbar mais a cristalização do polietileno que o AU, pois, para valores semelhantes de incorporação, os copolímeros etileno/5,7-DMO apresentam menores cristalinidades que os etileno/AU. A

estrutura mais ramificada do dieno dificultará em maior grau o arranjo regular das cadeias poliméricas, conduzindo a um maior decréscimo das entalpias e temperaturas de fusão destes copolímeros.

TABELA III - Propriedades de copolímeros etileno/5,7-DMO preparados na presença de 25 % de 5,7-DMO

Catalisador	Teor em 5,7-DMO (%)	$T_{fus.}$ (°C)	ΔH_{fus} ($J.g^{-1}$)	$\overline{M}_w$ ($kg.mol^{-1}$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Cp_2ZrCl_2 [a]	0.3	123.3	120	209	3.1
$Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ [b]	1.4	105.3	66	281	4.5
$(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ [c]	4.4	110.0	63	25	7.5

P_{et} = 1.0 bar, t_p = 60 min.

a - [Zr] = 3×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 2100, T_p = 26 °C.

b - [Zr] = 6×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Zr = 1000, T_p = 25 °C.

c - [Ti] = 6×10^{-5} $mol.dm^{-3}$, Al/Ti = 1000, T_p = 60 °C.

A presença de 5,7-DMO causa ainda uma diminuição da massa molar dos polímeros, ao actuar como agente de transferência de cadeia e ao facilitar a eliminação β-H (Tabelas I e III). Esta diminuição é menos intensa do que para as copolimerizações com AU, especialmente na presença do sistema $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$/MAO. Como referido atrás, o elevado volume do ligando fluorenilo leva a uma menor sensibilidade deste metaloceno à actuação do dieno como agente de transferência de cadeia. Os maiores índices de polimolecularidade foram obtidos para os copolímeros preparados na presença do sistema catalítico $(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$/MAO. O conjunto dos dados de calorimetria e de massas molares sugere a presença de mais do que um tipo de espécies activas para este metaloceno [42].

O estudo realizado mostra que, através da selecção do tipo de catalisador adequado e das condições experimentais, é possível fazer variar os teores de incorporação de dieno no copolímero numa gama extensa (entre 0 e 17 % molar, equivalente a 0 a 50 % em massa). Em consequência, os copolímeros resultantes exibem propriedades muito diferentes (entre as de um polímero semicristalino e as de um elastómero). Assim a escolha do sistema catalítico mais adequado depende do tipo de polímero pretendido:

- Quando o objectivo é introduzir pequenos teores de grupos funcionais de forma a melhorar a adesão ou a estabilidade térmica do polietileno sem contudo haver perda de propriedades específicas (massas molares e cristalinidade elevadas), o catalisador $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ será o mais

adequado. Este é o único catalisador que permite obter copolímeros com elevadas massas molares, e uma maior homogeneidade de composição, mantendo a queda de actividade de polimerização em níveis aceitáveis.

- Quando se pretende sintetizar copolímeros com elevados teores de grupos funcionais, que possam ser utilizados por exemplo como compatibilizantes de misturas poliméricas, dever-se-á optar pelo catalisador (η^5-C_5Me_4)$SiMe_2$(N^tBu)$TiCl_2$. Este é o catalisador que conduz a maiores incorporações de dieno e onde se observa uma menor queda de actividade [42].

Recentemente foi possível, pela primeira vez, sintetizar copolímeros de etileno com 3,7-DMO recorrendo a sistemas metalocénicos [47,49]. O grupo metilo na posição α da dupla ligação vinílica do 3,7-DMO torna a inserção deste dieno extremamente difícil por razões estereoquímicas. A utilização dos catalisadores $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ e (η^5-C_5Me_4)$SiMe_2$(N^tBu)$TiCl_2$, que apresentam estruturas rígidas e elevados ângulos de abertura, especialmente o segundo, possibilitou a incorporação do dieno em valores até 1.2 %, sem se observar uma diminuição importante da actividade de polimerização (Figura 11). Tentativas anteriores para terpolimerizar 3,7-DMO com etileno e propileno usando o sistema catalítico *rac*-$EtInd_2ZrCl_2$/MAO deram origem apenas a copolímero etileno/propileno [24]. Devido aos baixos teores de 3,7-DMO incorporado, as fusões e as massas molares dos copolímeros não são muito alteradas por comparação com o homopolietileno (Tabelas I e IV).

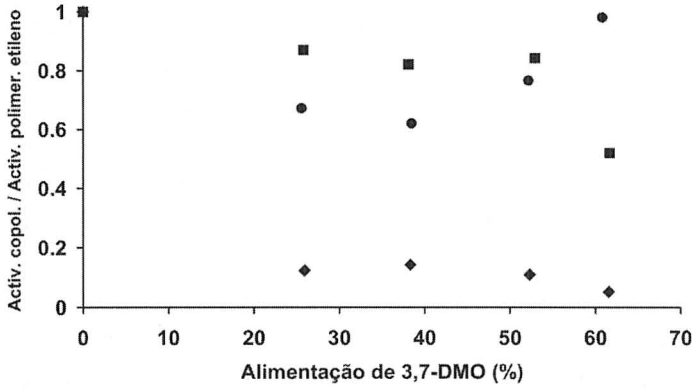


Figura 11 - Comparação da actividade dos catalisadores testados na copolimerização de etileno com 3,7-DMO: ◆ Cp_2ZrCl_2, ■ $Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$, • (η^5-C_5Me_4)$SiMe_2$(N^tBu)$TiCl_2$. Reacções efectuadas à temperatura ambiente, excepto para o catalisador de titânio (60 °C).

Tabela IV - Propriedades de copolímeros etileno/3,7-DMO preparados na presença de 62 % de 3,7-DMO

Catalisador	Teor em 3,7-DMO (%)	$T_{fus.}$ (°C)	$\Delta H_{fus.}$ ($J.g^{-1}$)	$\overline{M}_w$ ($kg.mol^{-1}$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Cp_2ZrCl_2 [a]	0	130.7	157	282	3.2
$Me_2Si(Cp)(Flu)ZrCl_2$ [b]	0.3	120.9	115	n.d.	4.6
$(\eta^5\text{-}C_5Me_4)SiMe_2(N^tBu)TiCl_2$ [c]	1.2	119.4	126	27	4.9

P_{et} = 1.0 bar, t_p = 60 min

a - [Zr] = 3×10^{-5} mol.dm^{-3}, Al/Zr = 2100, T_p = 24 °C.

b - [Zr] = 8×10^{-5} mol.dm^{-3}, Al/Zr = 1000, T_p = 25 °C.

c - [Ti] = 9×10^{-5} mol.dm^{-3}, Al/Ti = 1000, T_p = 61 °C.

IV — FUNCIONALIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS ETILENO/5,7-DMO

Antes de ser utilizado na sua aplicação final, o polietileno de alta densidade é normalmente aditivado com diversos agentes, tais como estabilizadores, pigmentos, branqueadores ópticos, etc. Os estabilizadores, adicionados ao polietileno em quantidades inferiores a 1 % (m/m), são extremamente importantes para evitar a oxidação térmica e a descoloração do polímero durante o processamento e para fornecer estabilidade ao calor e à luz ao longo do tempo de vida útil do material.

Uma das famílias mais importantes de antioxidantes é a dos fenóis substituídos [50]. Classicamente, o fenol mais utilizado foi o 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT), que, no entanto, enfrentava problemas de alta volatilidade, perdendo-se durante a extrusão até 80 % da quantidade adicionada. Estruturas mais complexas baseadas no BHT foram sendo desenvolvidas e hoje o antioxidante mais usado no polietileno é o 3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)proprionato de octadecilo (*Irganox*® 1076), que possui uma longa cadeia alifática de 18 carbonos de modo a diminuir a sua mobilidade dentro do polímero. No final da extrusão 55 % deste antioxidante ainda está presente no polietileno.

Os fosfitos orgânicos [50] formam outra classe de estabilizadores largamente utilizados, dentre os quais se destaca o tris(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito (*Irgafos*® 168). São muitas vezes usados em conjunto com os fenóis substituídos devido a actuarem de um modo sinérgico.

Um modo de melhorar a eficácia e a durabilidade de um estabilizador é a sua inclusão na estrutura do polímero através de ligação química. As duplas ligações

pendentes na estrutura dos copolímeros etileno/5,7-DMO preparados anteriormente são potencialmente um bom ponto de partida para a fixação de compostos deste tipo.

Analisa-se seguidamente a adição de 2-*tert*-butil-4-metilfenol e de trifenilfosfito a copolímeros etileno/5,7-DMO. Para efectuar estas modificações usou-se à partida um copolímero etileno/5,7-DMO preparado na presença do sistema (η^5-C_5Me_4)$SiMe_2$(N^tBu)$TiCl_2$/MAO, ($\overline{M}_n$ =38000 $g.mol^{-1}$) contendo 3.5 % molar de dieno incorporado. A selecção do copolímero foi feita tendo em conta as massas molares e o grau de incorporação de 5,7-DMO, de forma a facilitar a sua solubilização em solventes comuns e a temperaturas moderadas.

Resultados existentes na literatura [26] mostram que a adição de um fenol é mais eficaz quando se utiliza um processo indirecto que passa primeiro pela hidrocloração da dupla ligação. Este foi assim o caminho seguido, conforme se descreve na Figura 12 [51].

A hidrocloração das duplas ligações pendentes do copolímero foi realizada com um excesso de 10 vezes da mistura $SnCl_4/Et_3SiH$, a 60 °C, durante uma hora e utilizando tolueno como solvente. A caracterização por FT-IR e RMN de protão e carbono, do copolímero modificado, permitiu detectar a presença de Cl e assim confirmar que a reacção de hidrocloração teve lugar, embora de forma incompleta. De facto o espectro RMN de protão mostra a presença de insaturações residuais no polímero modificado, a conversão estimada é de 70 %. Há ainda a assinalar a existência de reacções secundárias.

As reacções do tipo Friedel-Crafts permitem a substituição, em presença de ácidos de Lewis, de cloros terciários por compostos aromáticos. Assim o copolímero etileno/5,7-DMO hidroclorado serviu de base para as reacções seguintes.

A reacção do 2-*tert*-butil-4-metilfenol com o copolímero etileno/5,7-DMO hidroclorado foi efectuada a 60°C, usando-se fenol em excesso, BF_3OEt_2, como ácido de Lewis e *n*-heptano como solvente. O tempo de reacção foi de 20 horas. Os resultados obtidos por RMN de protão e carbono confirmam a introdução do fenol substituído (aparecimento de novos picos na região aromática), contudo esta reacção não é completa (no final permanece algum cloro). Por seu lado, em condições semelhantes, a reacção do copolímero etileno/5,7-DMO hidroclorado com o fosfito é claramente mais difícil do que com o fenol [42].

Os problemas encontrados na obtenção de processos de modificação quantitativos prendem-se essencialmente com dificuldades de solubilização

destes copolímeros. De facto os mesmos processos quando usados em terpolímeros etileno/propileno/dieno (maiores teores de dieno, materiais menos cristalinos e, por conseguinte, mais solúveis) conduzem a maiores eficiências de funcionalização. Um outro aspecto a ter em conta é o carácter volumoso dos estabilizantes usados, o qual poderá de certa forma reduzir a eficácia destas reacções [52,53].

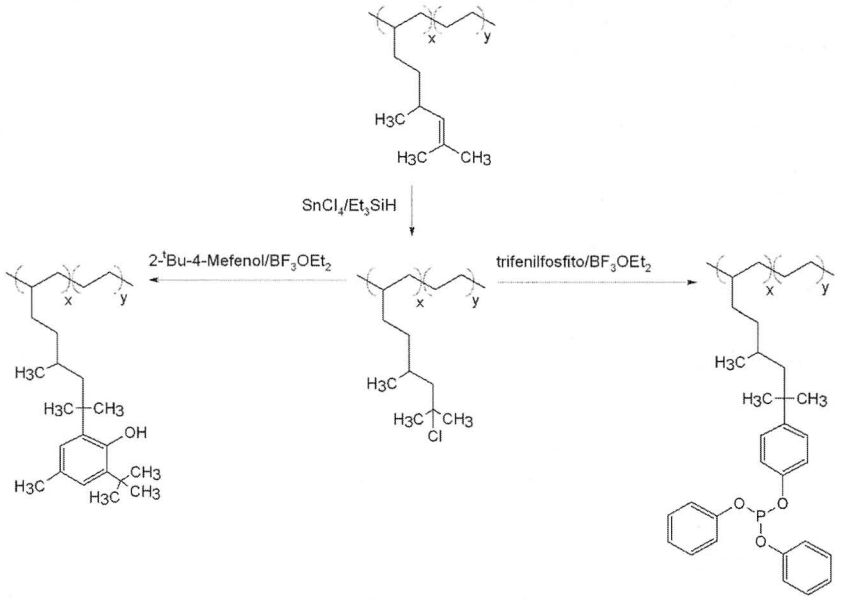


Figura 12 - Esquema das reacções efectuadas sobre a dupla ligação pendente nos copolímeros etileno/5,7-DMO.

V — PROPRIEDADES FINAIS DOS POLÍMEROS

Uma vez sintetizados os diferentes copolímeros interessa avaliar as suas propriedades finais. Analisam-se de seguida as propriedades mecânicas dos copolímeros etileno/5,7-DMO, as propriedades de adesão e dureza dos copolímeros etileno/AU e etileno/5,7-DMO e a estabilidade termo-oxidativa dos copolímeros etileno/5,7-DMO após modificação química.

O comportamento mecânico dos copolímeros etileno/5,7-DMO foi avaliado através de ensaios mecano-dinâmicos e de microdureza e relacionado com a estrutura dos copolímeros. As ramificações das cadeias poliméricas não podem ser incorporadas na rede cristalina ortorrômbica e consequentemente parâmetros estruturais tais como cristalinidade e tamanho do cristal são

consideravelmente afectados pelo teor de dieno no copolímero. Estas alterações influenciam significativamente a rigidez dos copolímeros e observa-se uma diminuição deste parâmetro, determinado a partir da componente elástica ou da microdureza, com o aumento da fracção molar de dieno no copolímero. A localização das diferentes relaxações viscoelásticas também apresenta uma forte dependência da composição. Com o aumento do teor de 5,7-DMO até 6 a 8%, observa-se um deslocamento das relaxações γ e β para menores temperaturas. Este comportamento pode ser explicado tendo em conta que a relaxação β é frequentemente relacionada com a transição vítrea e que a relaxação γ é um processo associado com a fase amorfa onde a mobilidade aumenta com a incorporação de dieno. Por outro lado, o processo de relaxação α, associado a movimentos vibracionais e de reorientação nas regiões cristalinas, também se move para temperaturas mais baixas e a sua intensidade diminui com o aumento da fracção molar de dieno no copolímero [54,55].

As propriedades de adesão dos copolímeros etileno/AU e etileno/5,7-DMO foram avaliadas e comparadas com as do polietileno, de forma a determinar o efeito dos grupos polares. Os testes de adesão consistiram em colar filmes de polímero a materiais de diferentes características de um dos lados e a um suporte de alumínio do outro, com um adesivo *epoxy*. Uma medida da capacidade de adesão é dada pela força vertical necessária a separar o conjunto.

Apesar dos pequenos valores de incorporação de AU no polietileno, a adesão do polímero foi substancialmente melhorada (Tabela V). Por exemplo, para um teor de AU de apenas 1.7 %, verificou-se um aumento de 5 vezes na força de adesão, enquanto a dureza e a cristalinidade não foram muito afectadas [56]. Na maioria dos casos as rupturas ocorreram entre o filme de polietileno e o suporte de alumínio: ruptura adesiva. Para os polímeros mais ricos em AU, as rupturas foram do tipo coesivo, ou seja, o que cedeu foi o próprio filme de polietileno, que ficou presente nas duas superfícies descoladas.

Os copolímeros etileno/5,7-DMO mostram uma melhoria na adesão apenas para valores de incorporação de dieno mais elevados. Para mais, esta melhoria está associada a uma maior perda na dureza e na cristalinidade em relação aos copolímeros etileno/AU (comportamento elastomérico). Verifica-se também que as rupturas se tornam coesivas para valores mais baixos da força de adesão, o que poderá estar relacionado com os maiores teores de comonómero e consequente diminuição de massas molares. Para valores semelhantes de incorporação de 5,7-DMO, não há diferenças significativas entre os polímeros preparados à temperatura ambiente e a 60 °C.

TABELA V - Resultados de adesão de homopolietileno e copolímeros etileno/AU

	Teor em AU (%)	Força de adesão/superf. (MPa) Al/vidro	Al/PVC	Al/aço
Homopolietileno comercial	0	0.8 [a]	0.7 [a]	0.7 [a]
Homopolietileno [c]	0	1.5 [a]	1.0 [a]	1.0 [a]
	0.3	1.3 [a]	2.0 [a]	1.3 [a]
Copolímeros etileno/AU [c]	1.0	> 3.5 [b]	3.0 [a]	2.2 [a]
	1.7	> 3.5 [b]	> 3.5 [b]	5.0 [b]

a - Ruptura adesiva entre o polietileno e o alumínio.

b - Ruptura coesiva.

c - Polímeros preparados com o sistema Cp_2ZrCl_2/MAO a 23 °C.

As diferenças entre os efeitos provocados pelos dois comonómeros, particularmente no que respeita à melhoria da adesão, são facilmente compreensíveis, tendo em conta a natureza química dos grupos polares. Além da sua forte polaridade, os grupos carboxilo podem reagir com os grupos epóxido do adesivo utilizado, formando-se uma ligação química a unir o conjunto.

No estudo da estabilidade termo-oxidativa utilizou-se a técnica de termogravimetria em atmosfera de ar, na qual se mede a perda de massa do polímero por degradação com o aumento de temperatura. Os copolímeros etileno/5,7-DMO modificados pela adição de estabilizadores mostraram ser termicamente mais estáveis do que o homopolietileno, ou seja iniciam a sua degradação (traduzida em perda de massa) a temperaturas mais elevadas que o homopolietileno (Figura 13).

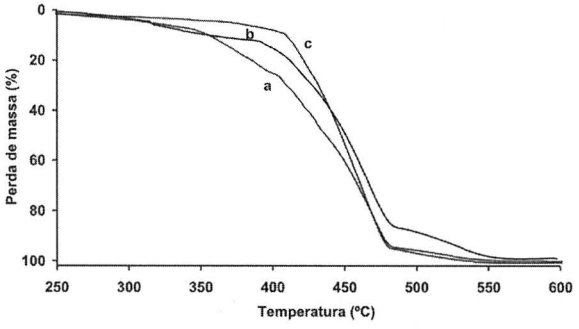


Figura 13 - Curvas termogravimétricas de homopolietileno (a), copolímero etileno/5,7-DMO com 2-*tert*-butil-4-metilfenol (b), copolímero etileno/5,7-DMO com trifenilfosfito (c).

Entre os dois estabilizadores, o trifenilfosfito parece ser mais eficaz na protecção à oxidação do que o fenol substituído, sobretudo tendo em conta a sua maior dificuldade em ser inserido nas cadeias poliméricas (baixa eficiência da reacção de modificação).

VI — CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram a possibilidade de funcionalizar o polietileno através da copolimerização de etileno com monómeros funcionais e pró-funcionais seguida de modificações químicas. Os polímeros funcionais obtidos possuem grupos carboxilo, cloro, fenol e fosfito e mostram melhorias muito significativas por comparação com o homopolietileno, nomeadamente ao nível das propriedades de adesão e de estabilidade termo-oxidativa.

VII — BIBLIOGRAFIA

[1] E. Albizzati, M. Galimberti. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 159.

[2] *Chemical Economics Handbook*, SRI International: Menlo Park, **2002**.

[3] A. Padwa. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 811.

[4] L. S. Boffa, B. M. Novak. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479.

[5] G. W. Coates. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.

[6] A. H. Tullo. *Chem. Eng. News* **2000**, *78*, 35.

[7] R. Mulhaupt. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289.

[8] J. Huang, G. L. Rempel. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.

[9] S. D. Ittel, L. K. Jonhson, M. Brookhart. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

[10] M. J. Yanjarappa, S. Sivaram. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1347.

[11] J. Turunen, T. T. Pakkanen, B. Lofgren, *J. Mol. Cat. A-Chemical* **1997**, *123(1)*, 35.

[12] T. Helaja, K. Hakala, J. Helaja, B. Löfgren. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 164.

[13] P. Aaltonen, B. Lofgren. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1187.

[14] U. Anttila, K. Hakala, T. Helaja, B. Lofgren, J. Seppala. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1999**, *37*, 3099.

[15] R. Goretzki, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19(10)*, 511.

[16] M. M. Marques, S. G. Correia, J. R. Ascenso, A. F. G. Ribeiro, P. T. Gomes, A. R. Dias, P. Foster, M. D. Rausch, J. C. W. Chien. *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **1999**, *37*, 2457.

[17] A. S. Abu-Surrah, R. Wursche, B. Rieger. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1197.

[18] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 544.

[19] P. Pietikäinen, P. Starck, J. V. Seppälä. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2379.

[20] P. Pietikäinen, T. Väänänen, J. V. Seppälä. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1047.

[21] P. Pietikäinen, J. V. Seppälä, L. Ahjopalo, L-O. Pietilä. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 183.

[22] M. Hackmann, B. Rieger, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1524.

[23] M. Hackmann, T. Repoo, G. Jany, B. Rieger. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1511.

[24] M. Dolatkhani, H. Cramail, A. Deffieux. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2481.

[25] M. S. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, A. M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel. WO 9623010, DuPont, CAS: 125:222773, **1995**.

[26] J. P. Lauilhe, G. Bonneau, D. Giraud, M. Dolatkhani, A. Deffieux, H. Cramail, FR 2 746 802, Les Dérivés Résiniques et Térpeniques, CAS: 128:128427, **1996**.

[27] W. Kaminsky, D. Arrowsmith, H. R. Winkelbach, *Polymer Bulletin* **1996**, 36, 577.

[28] M. Hackmann, T. Repoo, G. Jany, B. Rieger, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1511.

[29] F. Q. Song, D. Pappalardo, A. F. Johnson, B. Rieger, M. Bochmann, J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 1484.

[30] X. Guo, R. Farwaha, G. L. Rempel, *Macromolecules* **1990**, 23, 5047.

[31] T. C. Chung., W. Janvikul. *J Organomt. Chem.* **1999**, *581*, 1762.

[32] T. C. Chung. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 151-162.

[33] T. Shiono, A. S. Mahmud, T. Ikeda. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5723.

[34] K. Koo, T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4019.

[35] G.Xu, JY Dong, T.C.Chung. *Polym Preprint* **2000**, *41*, 1926.

[36] T.C. Chung, J. Y. Dong. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4871.

[37] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. F. Portela, S. G. Pereira, T. G. Nunes, A. Deffieux. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2195.

[38] F. G. Sernetz, R. Mulhaupt. *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **1997**, *35*, 2549.

[39] J. C. W. Chien, Z. Salajka, S. Dong. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3199.

[40] M. Rosário Ribeiro, João M. Campos, M. F. Portela. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, **2001**, *84*, 479.

[41] W. Kaminsky, D. Arrowsmith, H. R. Winkelbach. *Polym. Bull.* **1996**, *36*, 577.

[42] J. M. Santos. Síntese de polietilenos funcionais por catalisadores metalocénicos, Tese de doutoramento, IST-UTL: Lisboa, **2002**.

[43] P. Aaltonen, G. Fink, B. Lofgren, J. Seppala. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5255.

[44] G. X. Xu, S. G. Lin. *Macromolecules* **1997**, *30*, 685.

[45] H. G. Alt, A. Koppl *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1205.

[46] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. F. Portela, H. Cramail, A. Deffieux. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3043.

[47] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. F. Portela, H. Cramail, A. Deffieux, A. Antiñolo, A. Otero, S. Prashar. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 139.

[48] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. Portela, H. Cramail, A. Deffieux, A. Antiñolo, A. Otero, S. Prashar. *Proceedings of 17th North American Chemical Society Meeting* – NACS, Toronto, 118, **2001**.

[49] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. F. Portela, H. Cramail, A. Deffieux. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, **2001**, *84*, 478.

[50] J. Scheirs, "Polyethylene (Stabilization and Compounding)", *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed. Joseph C. Salamone, CRC Press: Boca Raton, 5989-6000, **1996**.

[51] M. Dolatkhani, H. Cramail, A. Deffieux, J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, J. M. Bordado. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1889

[52] M. Dolatkhani, H. Cramail, A. Deffieux, J. Santos, M. Rosário Ribeiro, J. Bordado. *Proceedings of Europolymer Conference- EUPOC 2003*, Milan, 127, **2003**.

[53] M. Dolatkhani, H. Cramail, A. Deffieux, J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, J. M. Bordado. *Macromol. Symp.* **2003** *(em impressão)*

[54] M. L. Cerrada, R. Benavente, J. M. Pereña, E. Pérez, J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro. *Proceedings of Europolymer Conference- EUPOC 2003*, Milan, 119, **2003**.

[55] M. L. Cerrada, R. Benavente, J. M. Pereña, E. Pérez, J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro. *Macromol Symposia* **2003** *(em impressão)*

[56] J. M. Santos, M. Rosário Ribeiro, M. F. Portela, J. M. Bordado. *Chem. Eng. Science* **2001**, *56*, 4191.

(Página deixada propositadamente em branco)

João Carlos Bordado [*(a)]
Maria Helena Gil [(b)]
Paula Ferreira [(b)]
M.N.Clara [(a)]

II.2 — SÍNTESE DE POLIURETANOS. APLICAÇÕES.

I — INTRODUÇÃO

A descoberta da ligação uretano remonta ao ano 1849 quando Wurtz e Hoffmann estudaram a reacção entre um isocianato e um composto com grupos funcionais álcool.[1]

A produção industrial destes compostos só se iniciou em 1937, depois de descobertas aplicações para os uretanos.

Estavam criadas as condições iniciais para que os poliuretanos se tornassem num dos segmentos da indústria dos polímeros que tem vindo a sofrer maior desenvolvimento.

II — CLASSIFICAÇÃO DOS POLIURETANOS

Os poliuretanos podem-se agrupar de acordo com a seguinte classificação tipológica: (i) espumas (flexíveis, semi-rígidas); (ii) elastómeros microcelulares; (iii) elastómeros sólidos, os quais incluem polímeros base de tintas, vernizes, colas, bem como os poliuretanos termoplásticos, tendo cada um destes tipos um grande número de variantes específicas, de acordo com a forma de aplicação ou transformação.

É habitual classificar os poliuretanos quanto à forma de aplicação em (i) sistemas de um componente; (ii) sistemas de dois componentes; (iii) poliuretanos em solução; (iv) poliuretanos termoplásticos. Esta classificação não é, no entanto, unívoca já que alguns sistemas de um componente são

[a] IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal
[b] Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Portugal

comercializados e utilizados em solução. Podem mencionar-se como exemplo as soluções de poliuretano para revestimento de têxteis e algumas colas para substratos elastoméricos.

A classificação quanto à forma final após transformação, tem um marcado carácter tipológico e genérico: (i) espumas; (ii) filmes; (iii) colas e agregantes; (iv) selantes e (v) elastómeros.

As espumas e respectivos percursores reactivos representam, em tonelagem, mais de oitenta por cento da produção mundial e em volume de produto acabado mais de noventa e cinco por cento.

A larga diversidade de espumas de poliuretano é também objecto de classificação não sistemática, que decorre das denominações correntes na Indústria:

TABELA I – Classificação de espumas de poliuretano.

		Massa Específica Típica (kg/m^3)
Espumas rígidas	Em Bloco	30 a 45
	Em Placas	30 a 45
	Projectada	25 a 50
	De embalagem	5 a 10
	De enchimento	25 a 35
	Estrutural	100 a 250
Espumas flexíveis	Em bloco ("Slebstock")	30 a 50
	Moldado a frio	25 a 50
	Moldado a quente	25 a 50
	ISSR	35 a 60
Espumas microcelulares	Para solas	700 a 900
	Insole	500 a 800
	Anti vibrática	300 a 700
	Para juntas	600 a 1000

Nas décadas de 60 a 80, era habitual utilizar uma classificação mais complexa em que aparecia uma classe de espumas semi-rígidas, classe essa em que se incluíam por exemplo a espuma semi-rígida de pele integral (ISSR-Integral Skin Semi-rígida) bem como espumas utilizadas como écran de dissipação de sons.

III — ESTRUTURA QUÍMICA

Quimicamente os poliuretanos são caracterizados pela presença de ligação uretano (figura 1) a qual aparece repetida várias vezes, mas não necessariamente de uma forma regular. Para além do grupo uretano, outros grupos funcionais podem fazer parte da molécula do polímero, tais como os grupos éster, éter, alofanato, ureia, amida, etc.

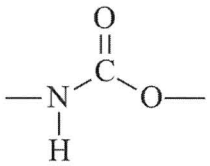


Figura 1- Representação do grupo uretano.

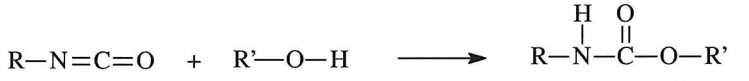
Os dois reagentes necessários para a reacção de formação de um grupo uretano, são um isocianato e um composto com uma função álcool. Os isocianatos podem, no entanto, reagir com outros compostos que contenham hidrogénios móveis: água, aminas primárias e secundárias, ácidos carboxílicos e amidas entre outros.

O processo mais usado na produção dos poliuretanos é o que envolve a reacção de um composto, com dois ou mais grupos funcionais álcool, tal como, um poliol poliéter ou poliol poliéster, com um isocianato di ou polifuncional.

IV — FORMAÇÃO DOS POLIURETANOS

De entre os processos que têm lugar durante a reacção destacam-se dois fundamentais: (i) formação de matriz sólida de poliuretano e (ii) expansão que conduz à formação de uma espuma (no caso da produção de espumas ou elastómeros microcelulares).

A formação da matriz sólida resulta da reacção química, a qual é por vezes designada de gelificação, entre um álcool polifuncional ou poliol e um poli isocianato por forma a dar origem a um poliuretano ramificado. A reacção base (figura 2) entre um isocianato e um álcool pode ser representada do seguinte modo:



Isocianato **Álcool** **Uretano**

Figura 2 - Reacção entre um isocianato e um álcool, formando o grupo uretano.

Se em vez de um mono álcool e de um isocianato, se usarem reagentes difuncionais, produzir-se-á um poliuretano de cadeia linear (figura 3).[2]

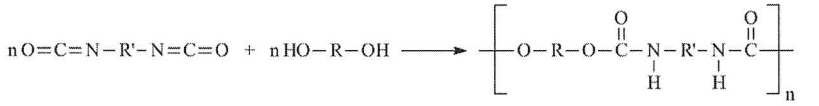


Figura 3- Formação de um poliuretano de cadeia linear.

O que esquematicamente se representa na (figura 4).



Diisocianato **Diol** **Poliuretano**

Figura 4 - Representação de um poliuretano de cadeia linear.

Para se produzirem poliuretanos com estrutura tridimensional, tem que se usar pelo menos um dos componentes, o isocianato ou o poliol com uma funcionalidade 3 ou superior. Será por exemplo o caso da reacção entre um diisocianato e um poliéter triol (figura 5).

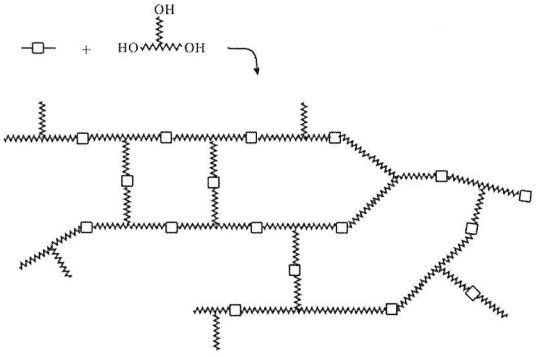


Figura 5 - Formação de um poliuretano com estrutura tridimensional.

Para além da funcionalidade dos monómeros ocorrem também algumas reacções secundárias que podem contribuir para o grau de reticulação do polímero, sendo as principais a formação do grupo alofanato, a formação do grupo biureto e a dimerização e trimerização dos grupos isocianatos.

IV.1 — Formação do grupo alofanato

A temperaturas elevadas (> 100°C) ou a temperaturas inferiores, na presença de alguns catalisadores, os grupos uretano podem reagir com o excesso de isocianato dando origem a ligações alofanato (figura 6).

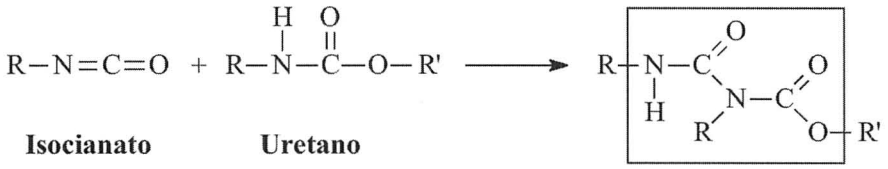


Figura 6 - Formação de ligações alofanato.

IV.2 — Formação do grupo biureto

De modo análogo ao anterior, os grupos ureia reagem com os grupos isocianato para dar origem a grupos funcionais biureto (figura 7).

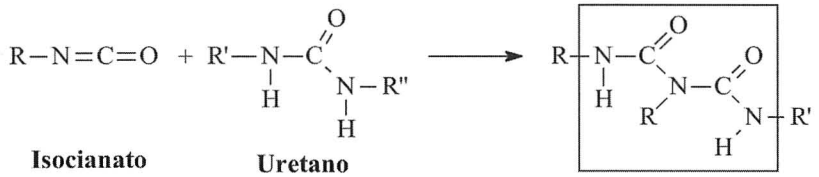


Figura 7 - Formação do grupo biureto.

IV.3 — Dimerização e Trimerização dos Isocianatos

Em certas condições reaccionais de temperatura, e na presença de catalisadores, os isocianatos podem dimerizar e trimerizar. Os dímeros, menos reactivos, podem no entanto reagir com os álcoois dando origem a grupos de

alofanatos (figura 8) [3], ou com os grupos amina dando origem a biuretos (figura 9).

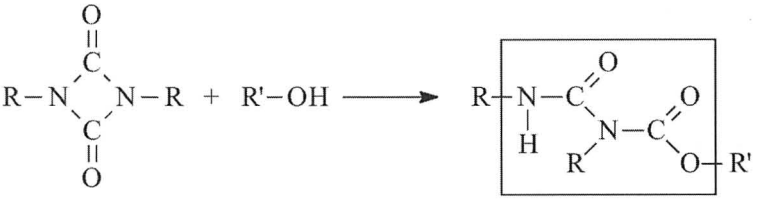


Figura 8 - Reacção entre um dímero e grupo álcool com formação de grupo alofanato.

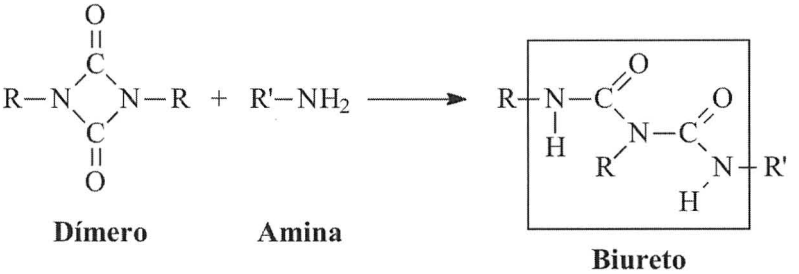


Figura 9 - Reacção entre um dímero e um grupo amina com formação de um grupo biureto.

Na reacção de trimerização forma-se o anel isocianurato, o qual pode contribuir de forma significativa para o grau de ramificação do poliuretano.

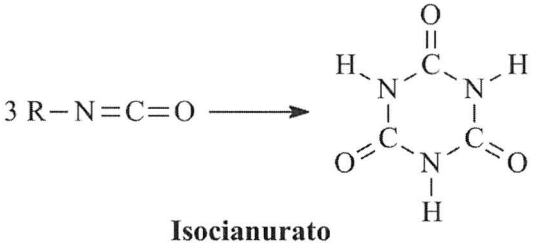


Figura 10 - Reacção de trimerização com formação de anel isocianurato.

Como consequência das reacções anteriormente esquematizadas (figura 4 a figura 10) verificam-se as seguintes alterações na mistura reaccional: (i) aumento de temperatura da mistura reaccional (passos elementares exotérmicos) e (ii) aumento de viscosidade da mistura líquida, até que se obtém o que macroscopicamente se pode designar por um sólido.

Na mistura reaccional não existe somente o poliol e poliisocianato, mas outros componentes necessários à formação do poliuretano, com as características requeridas.

Uma mistura reaccional típica tem, na sua constituição, os seguintes componentes: poliol, catalisadores, agente de expansão, agente nucleador ou tensioactivo, poliisocianato, bem como outros aditivos específicos.

Resumidamente, as características essenciais de cada uma destas matérias-primas podem ser enumeradas (secção IV.4 a IV.7).

IV.4 — Polióis

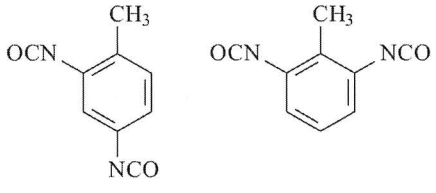
Os dois principais tipos de polióis usados na produção de poliuretano, são poliéster polióis e poliéter polióis. Os poliéter são normalmente usados na fabricação de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis e vedantes, enquanto que, os poliésteres são usados principalmente na produção de elastómeros, revestimentos e fibras têxteis.

A estrutura dos polióis envolvidos na formação de um poliuretano é um factor determinante na estrutura molecular que o polímero apresentará, a qual por sua vez, condiciona as propriedades macroscópicas do poliuretano nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, alongamento, à ruptura, etc.

IV.5 — Poliisocianatos

Os isocianatos mais usados industrialmente são, o 4,4 diisocianato do difenil metano (MDI), o diisocianato de tolueno (mistura de isómeros) (TDI) e modificações destes produtos.

O tolueno diisocianato é geralmente usado como mistura 80:20 dos isómeros 2,4 e 2,6. Na Europa usa-se também uma mistura 65:35 dos mesmos isómeros. (figura 11).



Isómero 2,4 **Isómero 2,6**

Figura 11 - Isómeros do tolueno diisocianato.

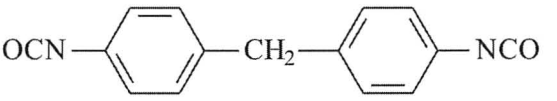


Figura 12 - Estrutura do 4.4' difenilmetano di-isocianato.

Pode também usar-se um MDI (modificado por mistura com formas poliméricas de funcionalidade 3 ou superior que se encontram representadas de forma abreviada na figura 13).

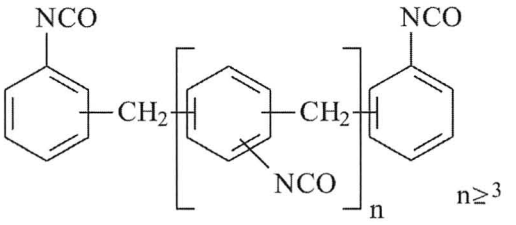


Figura 13 - Representação de um MDI modificado por mistura com formas poliméricas de funcionalidade 3 ou superior.

IV.6 — Catalisadores

A catálise é de importância vital na produção dos poliuretanos, porque afecta não só, a velocidade das reacções químicas responsáveis pela propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, como também interfere no grau de conversão final que se consegue a baixas mobilidades moleculares, designado na gíria por grau de "cura".

A eficiência de "cura" tem, como é fácil compreender, bastante influência nas propriedades finais do polímero obtido.

Os catalisadores mais activos são as bases de Lewis e certos compostos organometálicos. Estes são mais específicos para a reacção do isocianato com o poliol, sendo os de estanho os mais usados (por exemplo o octoato estanoso).
As bases normalmente usadas são aminas terciárias, que catalisam tanto a reacção do isocianato com o poliol como com a água.

O mecanismo de catálise por uma amina terciária encontra-se representado de forma esquemática na figura 14.

Deve considerar-se que, o passo de ataque do álcool activado ao grupo carboxilo é subsequente à coordenação do protão ao azoto com carga formal e porque o mecanismo concertado de 4 centros é entropicamente pouco provável.

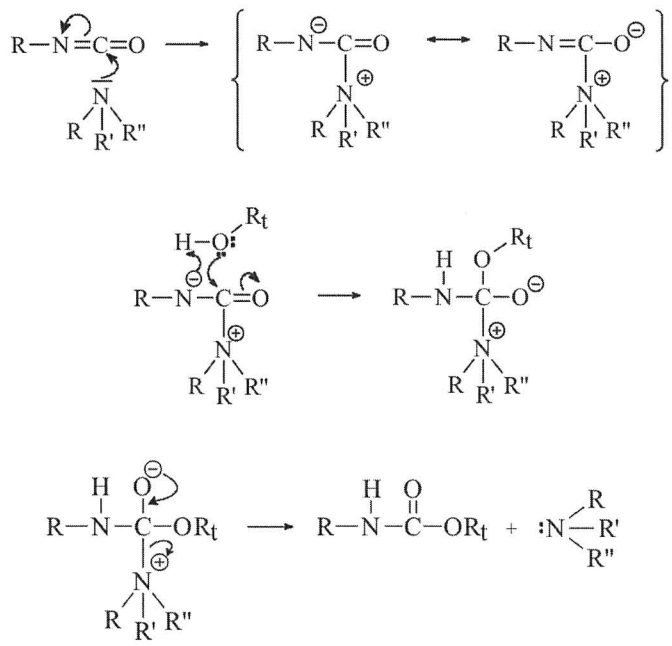


Figura 14 - Mecanismo de catálise por uma amina tercária.

IV.7 — Agente expansor

A expansão resulta essencialmente da formação de um gás no seio da mistura reaccional, conduzindo assim no aumento do volume global com paragem de crescimento, quando a pressão interior nas células iguala a tensão resistente das paredes da célula da espuma ou do elastómero microcelular.

A produção das bolhas gasosas pode fazer-se por dois processos:

Processo químico

Neste processo o gás que se forma, dióxido de carbono, resulta da reacção entre o isocianato e a água com a consequente formação do grupo ureia. Esta reacção encontra-se representada na figura 15.

Processo físico

Neste processo o gás obtém-se por vaporização de um líquido de baixo ponto de ebulição adicionado à mistura reaccional, que não interfira nas reacções.

O agente expansor utilizado durante muitos anos foi o triclorofluorometano mais conhecido industrialmente por Freon 11 cujo ponto de ebulição é de

24ºC. Como o passo principal da reacção é exotérmico, quando a temperatura da mira reaccional atinge aquele valor, o Freon 11 começa vaporizar-se dando origem à formação de bolhas gasosas.

Os protocolos internacionais relativos a gases com efeito sobre a camada de ozono, impuseram o abandono do Freon 11, e são hoje utilizados agentes expansores (físicos) tais como o Freon 134, praticamente sem efeitos sobre a camada de ozono.

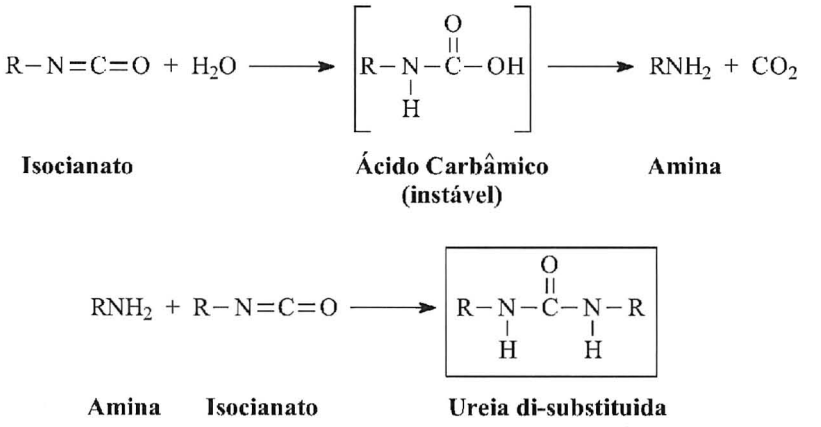


Figura 15 - Formação do grupo ureia com libertação de dióxido de carbono.

Agentes Nucleadores

A presença de um tensioactivo na mistura reaccional é essencial para o controlo do processo de expansão.

Este componente tem três funções: (i) obtenção de uma mistura homogénea de todos os componentes; (ii) nucleação mais rápida e fácil formação das bolhas; (iii) estabilização das bolhas durante a expansão, evitando a sua coalescência e o consequente colapso da espuma antes de se atingir um grau de polimerização adequado. A estabilização é conseguida, quer através da diminuição do conteúdo energético das grandes interfaces, quer por uniformidade da pressão no seio das diversas bolhas.

Os tensioactivos mais usados são óleos de silicone específicos para esta aplicação, mas podem utilizar-se outros compostos com incidência na tensão superficial.

V — PREPOLÍMEROS DE ISOCIANATO TERMINAL

Estes percursores são habitualmente oligómeros de estrutura poliuretano, líquidos à temperatura ambiente, em muitos casos sem solventes, ou sob a forma de soluções concentradas ("high-solids").

A indústria produtora de aglomerados de cortiça utiliza em Portugal mais de 5000 toneladas por ano de prepolímeros de isocianato terminal, para a produção de aglomerados decorativos de baixa densidade, rolhas de aglomerado produzidas por extensão, bem como rolhas de champagne produzidas por compressão em molde.

São utilizados correntemente oligómeros com estrutura ramificada, funcionalidade próxima de 3 e massas moleculares inferiores a 7500, que no entanto são comercializadas sob a forma de quasi-prepolímero.

À inequívoca designação inglesa de Binder, correspondem em Português várias designações correntes na indústria, tais como: ligante, aglomerante, agregante ou simplesmente cola.

Por exemplo, a produção de aglomerados de cortiça envolve sempre um passo de mistura de prepolímero com o granulado de cortiça a que previamente foi removida a fracção de pó. A polimerização com formação de ligações covalentes com compostos da superfície dos grãos, só ocorre após compressão que condiciona a formação de um filme adesivo intergranular, que ocupa frequentemente mais de 90% de espaço intergranular.

A polimerização é, regra geral, catalisada por compostos organometálicos de estanho, tais como, o octoato estanoso e o dilaurato de dibutil estanho (DBTL) e decorre em poucas horas à temperatura ambiente.

Os prepolímeros de isocianato terminal de dois componentes, são também muito utilizados para produção de elastómeros microcelulares, aplicação esta em que, a utilização de um prepolímero é essencial para assegurar a mistura eficaz em tempos de mistura inferiores a um segundo. De facto, nestes casos é de enorme importância que os dois componentes tenham viscosidades semelhantes na gama de temperaturas a que a mistura e reacção vão iniciar-se.

VI — PROCESSOS DE PRODUÇÃO E APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE POLIURETANOS

Os componentes da mistura reaccional podem ser fornecidos individualmente ou como sistema de dois componentes, os quais dão origem ao

poliuretano quando são misturados nas proporções estequiometricamente correctas.

No caso em que se parte dos componentes individualizados o processo de produção designa-se normalmente por "ONE-SHOT" o que se encontra representado esquematicamente na figura 16.

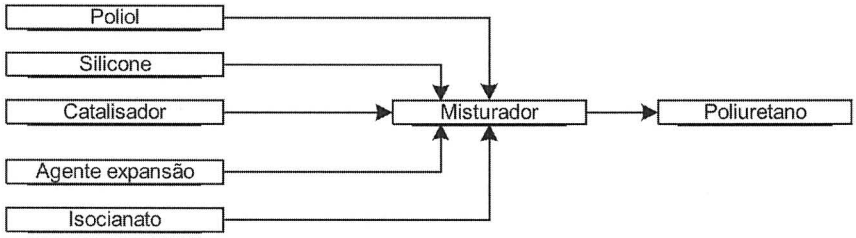


Figura 16 - Representação do processo de produção ONE-SHOT.

Numa versão prática deste processo todos os componentes com excepção do isocianato, são misturados previamente pelo fabricante de matérias-primas. Neste caso o utilizador só necessita de misturar dois componentes, o que torna mais rigorosa a sua homogeneização e simplifica a máquina de mistura a usar. Este processo tem como desvantagem a impossibilidade de se poder alterar a formulação durante o processo de fabrico do poliuretano (figura 17) [5].

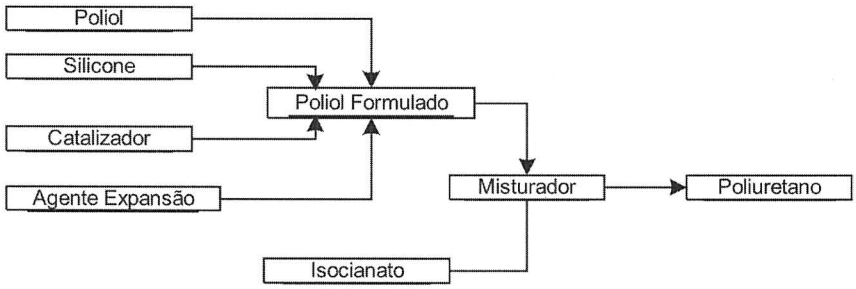


Figura 17 - Representação do processo de produção ONE-SHOT modificado.

Para além do processo de três componentes referido anteriormente, existem mais três alternativas: sistema de Pré-polímero, sistema "Quasi-Prepolímero" e sistema "FROTH".

VI.1 — Sistema Prepolímero

Neste caso todos os componentes são misturados pelo fabricante de matérias primas, fazendo-se reagir o poliol com o isocianato em excesso obtendo-se um prepolímero de peso molecular médio com grupos terminais isocianato. Este prepolímero e um extensor de cadeia de baixo peso molecular são posteriormente misturados pelo utilizador. Os extensores de cadeia normalmente usados são dióis, que reagem com os grupos isocianatos terminais do prepolímero dando origem ao poliuretano (figura 18).[6]

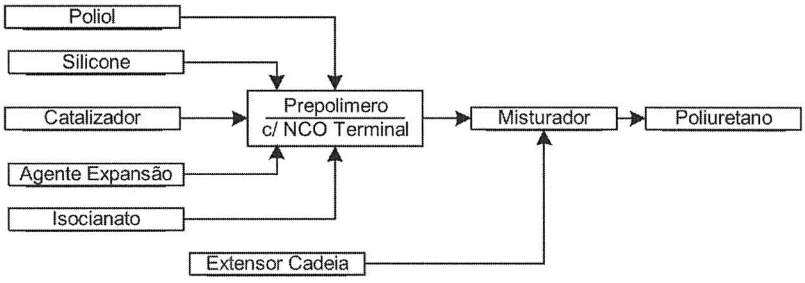


Figura 18 - Representação do sistema de pré-polímero.

VI.2 — Sistema "*Quasi*-Prepolímero"

Neste caso o produtor de matérias-primas faz reagir previamente parte do poliol com o isocianato, obtendo-se um prepolímero com grupos isocianatos terminais e mistura o resto do poliol com todos os outros componentes formando um sistema.

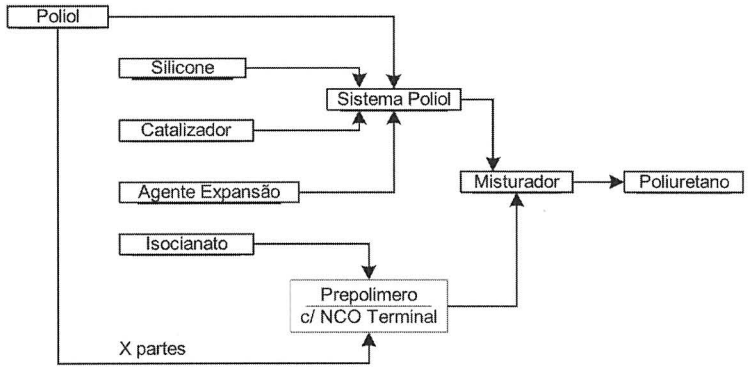


Figura 19 - Representação do sistema "*Quasi*-Prepolímero".

Estes dois componentes são posteriormente misturados pelo utilizador, reagindo o poliol do sistema com os grupos terminais do prepolímero, dando origem ao poliuretano (figura 19).[7,8]

VI.3 — Sistema "FROTH"

Neste sistema, a variante é utilizar dois agentes expansão, sendo um deles o Freon 11 e o outro Freon 12 que tem um ponto de ebulição mais baixo (-28ºC) ou mesmo ar comprimido (figura 20).

As máquinas utilizadas na produção de poliuretanos são normalmente projectadas, de forma a permitir aplicar os componentes de mais de uma das formas mencionadas.

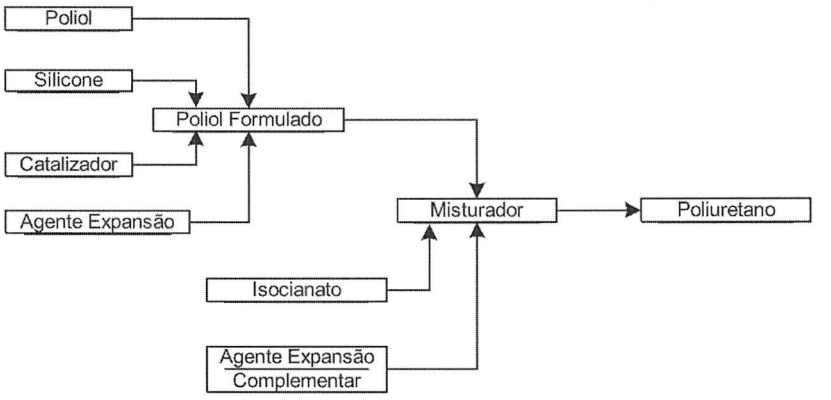


Figura 20 - Representação do sistema "FROTH".

Apresenta-se esquematicamente na figura 21 o diagrama de funcionamento de uma máquina de poliuretano, aplicável aos processos dos prepolímeros e "*Quasi*-prepolímero" [9].

A obtenção de um poliuretano com uma estrutura adequada a determinado fim, depende de se conseguir um equilíbrio delicado entre um conjunto de variáveis de natureza física e química, como por exemplo, a viscosidade da mistura reaccional e a forma como varia ao longo do tempo a sua tensão superficial, a actividade do catalisador na reacção, o tipo de agente de expansão, a eventual existência de gases dissolvidos, a concentração e tipo do agente nucleador, temperatura reaccional, etc.[10,11]

Todos estes factores vão influenciar as condições em que se vão dar as reacções de formação do poliuretano, bem como a sua estabilidade, o que em

última análise determina a estrutura celular do polímero. Dado o grande número de variantes que podem intervir na formação da estrutura dos poliuretanos, estes podem ser considerados entre os polímeros mais versáteis nas suas aplicações. Os poliuretanos podem dividir-se em grandes grupos, cada um deles apresentando uma grande diversidade de características.

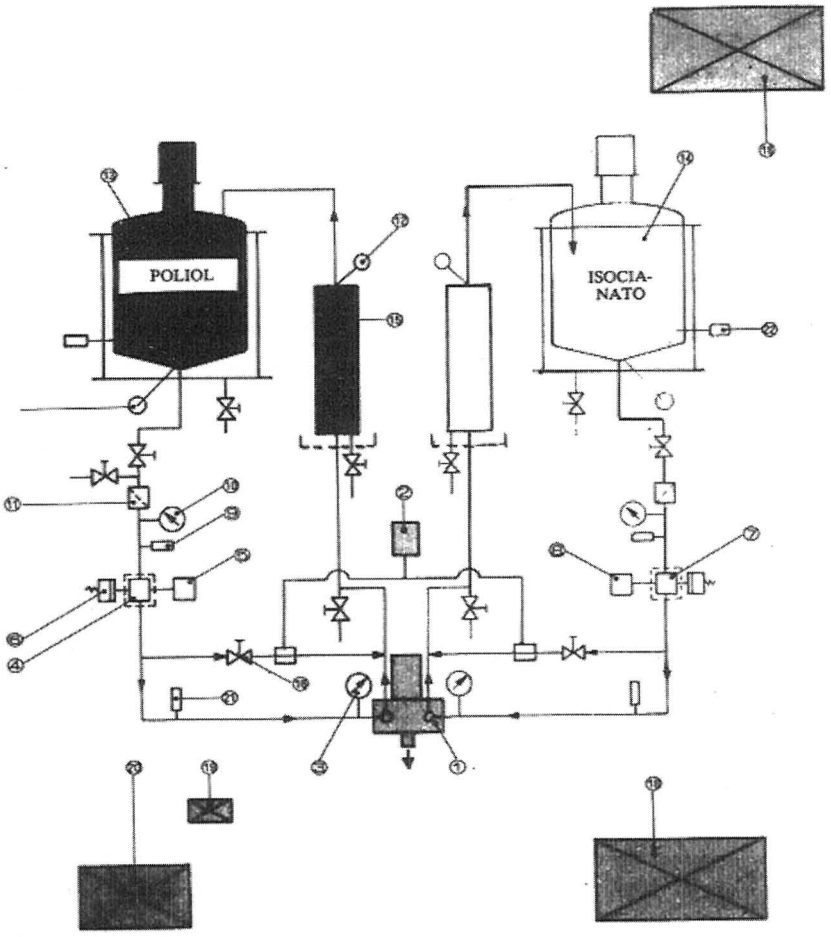


Figura 21 - Diagrama de funcionamento de uma máquina de poliuretana.1-Cabeça misturadora; 2- Selector de alta-baixa pressão; 3- Indicador de pressão; 4- Bomba doseadora de poliol; 5- Motor da bomba doseadora de poliol; 6- Válvula de segurança; 7- Bomba doseadora de isocianato; 8- Motor da bomba doseadora de isocianato; 9-Alarme para pressões muito baixas; 10- Indicador de pressão; 11- Filtro; 12- Termómetro; 13- Tanque de poliol formulado; 14- Tanque de isocianato; 15- Permutador de calor; 16- Válvula de agulha (Regulação); 17- Circuito hidráulico; 18- Controlador automático da temperatura dos reagentes; 19- Painel secundário de controle; 20- Painel principal de controlo; 21- Alarme para pressões muito altas; 22- Alarme de nível baixo para os reagentes.

VII — ESPUMAS FLEXÍVEIS

Estas espumas são obtidas a partir de polióis de baixa funcionalidade (2 ou 3) e de peso molecular entre 2000 e 6000 (poliéter ou poliéster). Deste modo, obtém-se um pequeno número de ligações cruzadas e uma estrutura molecular bastante flexível [12].

Para estas espumas, a baixa reactividade do poliol e também o facto de se usar nomeadamente como isocianato o "TDI", que tem baixa reactividade, leva à necessidade de se usar catalisadores de estanho para impedir a fuga de gás da espuma e um fenómeno que é designado vulgarmente por "colapso". Nestas espumas pretende-se obter uma estrutura celular de células abertas, o que obriga a um controle delicado das quantidades de reagentes, catalisadores e outros aditivos como os tensioactivos.

A relação dos reagentes afecta decisivamente a estrutura e as propriedades da espuma. Assim, para a obtenção da espuma de menor densidade usa-se uma maior quantidade de água e de isocianato, de forma a obter uma estrutura celular mais aberta e com maior percentagem de anéis aromáticos e de grupos de ureia. Também a relação entre a quantidade de isocianato e de todos os restantes reagentes é importante. Assim, o uso de menos isocianato que o estequiometricamente necessário, leva a que muitas das cadeias terminem em NH, ou OH e não se desenvolvam na totalidade as ligações cruzadas entre grupos terminais. Quando se usa um excesso de isocianato os grupos terminais são principalmente isocianato o que leva à formação das ligações cruzadas alofanatos e biuretos.

VII.1 — Processo de produção de espumas flexíveis

Esta espuma é normalmente produzida em contínuo pelo processo "ONE SHOT", o que quer dizer como vimos, que os diferentes componentes são introduzidos em separado, mas simultaneamente na câmara misturadora por meio de bomba doseadora. A mistura (figura 21) vai sendo despejada num tapete deslizante que está coberto com papel. Para obter uma distribuição uniforme do líquido em reacção, a cabeça misturadora tem um movimento alternado de um lado para o outro.

Alguns segundos após cair no tapete, o líquido começa a expandir-se e uma camada de 2 cm de espessura transforma-se em cerca de 1-2 minutos numa espuma com mais de 50 cm de espessura.

Aplicações

As espumas flexíveis constituem cerca de metade da produção de espumas de poliuretano (figura 22). Entre as principais aplicações contam-se mobiliário, colchões e assentos para automóveis.

Como aplicações de menor dimensão podem mencionar-se: filtros, brinquedos, esponjas, usos medicinais, etc.

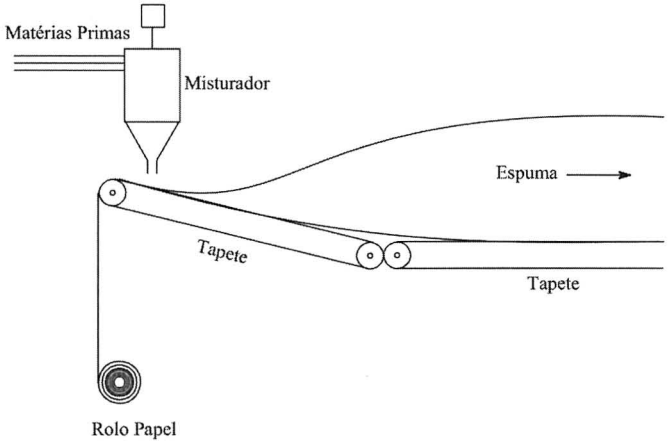


Figura 22 - Processo de produção de espumas flexíveis.

VIII — ESPUMAS RÍGIDAS

Para espumas rígidas em que é necessário obter grande número de ligações cruzadas, usam-se polióis de alta funcionalidade e baixo peso molecular. O baixo peso molecular garante um pequeno comprimento de cadeia entre ligações cruzadas.[13,14]

As ligações de ureia substituída presentes no polímero, geralmente em grandes quantidades, têm a sua origem nas reacções do isocianato com a água. Esta reacção é fundamental pois dá origem à formação de anidrido carbónico e como já foi mencionado, para a totalidade da obtenção da estrutura celular característica de uma espuma é necessário a formação de um gás no seio da mistura reaccional.

O facto de se usar na produção de espuma rígida polióis de alta funcionalidade, tem ainda a vantagem de fazer com que a reacção de polimerização seja muito rápida, dada a grande quantidade de grupos hidroxilo presentes. Além disso, o uso de um isocianato muito reactivo na produção de espumas rígidas, normalmente o MDI, torna a reacção de polimerização ainda

mais rápida. Deste modo é possível um rápido aumento de viscosidade, que impede que o gás formado na reacção com a água se liberte da mistura.

Tabela II- Comparação entre diferentes materiais isolantes.

Material	K Tip. (fem. Amb.) W/moC	K Tip. (fem. Amb.) Kcal/bmoC	Peso Especif. Tipico (Kg/m1)	Gama de Temperaturas de Trabalho (°C)	Igual Isolamento Espessura Equival.	Igual Isolamento Peso Equival.	Igual Isolamento Custos Relativ.
Espuma rígida de PU	0.023	0.020	35	- 180 a 110	1	1.0	1
Poliestireno expandido	0.033	0.028	15	-150 a 70	1.4	0.6	1.1
Resina Fenólica	0.033	0.028	30	- 200 a 130	1.4	1.2	0.9
Fibra de vidro	0.034	0.029	65	- 80 a 315	1.5	2.8	4.0
Lã mineral	0.041	0.035	100	- 100 a 980	1.8	5.1	2.0
Cortiça	0.045	0.039	100	-180a 94	2.0	5.7	3.0
Amianto (Fibra)	0.052	0.044	160	- 100 a 450	2.2	10.1	9.3
Espuma de vidro	0.054	0.047	144	- 220 a 430	2.4	9.9	16.6
Betão celular	0.139	0.120	550	-	6.0	94.3	1.7

O facto de o aumento de viscosidade ser muito rápido, leva ainda a que a estrutura celular seja de células fechadas, o que tem uma aplicação tecnológica

importante. De facto, se usar-mos como agente expansor o triclorofluorometano a baixa condutividade térmica deste quando no estado gasoso, leva a que estas espumas sejam excelentes isolantes térmicos, como se pode ver pelos valores apresentados na Tabela II.

Processo de produção de espumas rígidas

Podem ser usadas quatro técnicas para a produção destas espumas: (i) one shot", (ii) *quasi*-prepolímero, (iii) dois componentes e (iii) o sistema "Froth".

Aplicações

A mais importante aplicação da espuma rígida de poliuretano é um isolamento térmico.

Trata-se de facto de um dos melhores isolantes térmicos conhecidos como se pode ver na Tabela II, e a aplicação em isolamento térmico inicialmente dirigida para a armazenagem criogénica/Painéis "Sandwich" e para a indústria química, tem-se progressivamente alargado à construção civil, e muito especialmente na construção de armazéns e entrepostos frigoríficos.

IX — ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS

As espumas semi-rígidas são normalmente utilizadas para a produção de espumas de pele integral. A produção deste tipo de espumas baseia-se principalmente na influência da temperatura na estrutura da espuma. A espuma de pele integral é produzida no interior de um molde frio (aproximadamente à temperatura ambiente), usando como agente de expansão um líquido de baixo ponto de ebulição. Como a reacção é exotérmica dá-se um aumento de temperatura da mistura reaccional. Este aquecimento provoca a vaporização do agente expansão, o que facilita a formação das bolhas, dado o aumento de temperatura diminuir as forças intermoleculares nas camadas intercelulares fragilizando-as. No entanto, junto à superfície a temperatura atingida é menor uma vez que o molde está frio, pelo que a vaporização do agente de expansão é menor, provocando uma menor expansão e consequentemente uma maior densidade.

Deste modo obtém-se uma espessura com uma densidade superior junto à superfície e menor no interior devido apenas a uma diferença de temperatura da mistura reaccional.

Processos de produção

Os processos de produção utilizados são baseados num sistema de 2 componentes utilizando máquinas de injecção.

Aplicações

Estes produtos têm conhecido um enorme desenvolvimento sobretudo em aplicações na indústria automóvel.

X — Elastómeros Microcelulares

Os elastómeros microcelulares de poliuretano são preparados normalmente a partir de um poliéter diol ou poliester diol de cadeia longa e linear de peso molecular 1000 a 2000. Além deste diol e do diisocianato linear, pode estar também presente na mistura uma pequena molécula como um glicol ou uma amina, que é costume designar-se por extensor de cadeia, os quais reagem com o isocianato.

Os elastómeros microcelulares podem ser classificados quanto à estrutura que apresentam, em homogéneos, e de pele integral, de acordo com o aspecto visual de uma secção cortada no elastómero.

A pele integral de 1 a 2 mm de espessura, com um conteúdo muito baixo em células, obtém-se geralmente quando se usa como agente de expansão o Freon 11. O princípio de formação de pele integral é idêntico ao descrito para os sistemas semi-rígidos.

Quanto aos sistemas homogéneos usam água como agente de expansão, dando-se a formação do gás (anidrido carbónico) pela reacção entre a água e o isocianato.

Processos de produção

De todos os processos apresentados anteriormente, o mais usado para este tipo de aplicação é o sistema quasi-prepolímero. Este processo possui a combinação óptima de estabilidade na armazenagem, características de processamento e propriedades mecânicas do produto final.

Aplicações

A principal aplicação é em solas de sapatos nomeadamente sapatos desportivos. Com os sistemas de poliéster produzem-se solas homogéneas.

Quanto aos sistemas de poliéter usam-se normalmente para produzir solas de pele integral, embora seja possível obter-se solas homogéneas de polieter, uretano.[15]

Quanto às propriedades mecânicas das solas de poliéter e poliéster comparam-se na Tabela III alguns valores típicos. As solas de poliéster uretano apresentam normalmente uma maior resistência mecânica, mesmo com durezas superiores. Os sistemas de poliéster uretano são usados na produção de solas de alta resistência, por exemplo para calçado industrial, desportivo e do dia a dia, especialmente para homem e criança. Os sistemas de poliéter uretano de pele integral, podem ser usados no fabrico de solas de sapatos de senhora de utilização mais curta condicionada pelas flutuações da moda.

TABELA III - **Propriedades mecânicas das solas de Poliéter uretano e de Poliéster uretano**

Propriedades	Poliéter uretano	Poliéster uretano
Densidade da sola (g/cm^3) DIN 53 479	0.6-08	0.6-0.8
Dureza (Shore A) BS 903 A 26	65±5	70±5
Tensão de rotura à tracção (kg/cm^2) DIN 53 504	43	75
Alongamento à rotura (%) DIN 53 504	400	450
Tensão de rasgamento (kg/cm)	22	30

XI — CONSUMO MUNDIAL DE POLIURETANO

Como já foi referido, a grande versatilidade dos poliuretanos e a gama de aplicações existentes, faz com que o consumo mundial de poliuretano tenha aumentado de cerca de 2 milhões de toneladas em 1980 para mais de 10 milhões de toneladas em 2004.

XII — APLICAÇÕES BIOMÉDICAS DOS POLIURETANOS

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à biodegradação, boa compatibilidade celular e com o sangue, os poliuretanos têm obtido uma grande aceitação no domínio dos biomateriais.

A sua aplicação nesta área iniciou-se em 1958, sob proposta de Pangman [16], havendo a realçar o nome de outros cientistas, entre os quais Boretos *et al* [17], Yoda [18] etc., que deram um grande contributo para o seu desenvolvimento.

O primeiro produto comercial deste elastómero foi o Estane® (B F Goodrich), um poliéster/poliuretano, que devido à sua fácil biodegradação foi posteriormente substituído por poliuretanos de poliéter.

Presentemente a sua aplicação é vasta, não só como implantes, mas também na produção de sacos para sangue, catéteres, componentes de unidades de hemodiálise, entre outros. Na Tabela IV encontram-se indicados alguns dos poliuretanos comerciais presentemente em utilização.

TABELA IV- Poliuretanos comerciais para aplicações biomédicas.

Nome Comercial	Empresa	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Angioflex	Abiomed	Copolímero silicone-uretano	Boa compatibilidade com o sangue	Difícil de fabricar
Cardiothane	Kontron, Inc.	Copolímero silicone-uretano	Boa compatibilidade com o sangue	Difícil de fabricar
Chronoflex	PolyMedica	Alifático (não éter)	Bioestável	Em estudo
Hemothane	Sarns, Div. 3M	Co(poliéterureia) aromática	*Outstanding flex endurance*	Uso interno
Mitrathane	PolyMedica	Co(poliéterureia) aromática	Outstanding flex endurance	Uso interno
Surethane	Cardiac Control	Lycra purificada	*Outstanding flex endurance*	Microfissuras
Tecolflex	Thermedics	Baseado em éter alifático	Elastómero termoplástico	Microfissuras

Uma das áreas em que os poliuretanos se realçam é na investigação da tecnologia de desenvolvimento de colas biológicas, tendo sido os pré-polímeros de poliuretano utilizados pela primeira vez como cola para tecidos biológicos em 1958, na união de fragmentos de ossos.[19]

Mas o que é afinal um adesivo biológico?

XII.1 — Adesivos Biológicos

A solução de continuidade em tecidos que sofreram lesões traumáticas ou cirúrgicas é usualmente restaurada pela oposição a estas de um material sintético ou biológico. O uso de uma cola ou adesivo cirúrgico, seria uma forma adequada de lidar com os desafios mais frequentes na prática cirúrgica.[19]

Apesar dos recentes avanços neste campo, nomeadamente na obtenção de técnicas como instrumentação de suturação automática e a utilização de agrafos e fitas cirúrgicas (Tabela V), existe ainda uma lacuna cujo preenchimento se apresenta urgente.

TABELA V- Vantagens e desvantagens das várias técnicas de encerramento de feridas.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Agrafos	Rapidez de aplicação; Fraca reacção do tecido; Baixo custo.	Força de tensão mais fraca que suturas; interferem nas imagens de tomografia computorizada (TAC) e de RMN.
Fitas cirúrgicas	A mais fraca reacção do tecido; a mais baixa taxa de infecção; rapidez de aplicação; conforto para o paciente; baixo custo.	Força de tensão mais fraca que suturas; não pode ser usada em zonas de elevada pilosidade; têm de permanecer secas.
Suturas	Encerramento meticuloso; tem a maior força tensão.	Remoção necessária; anestesia necessária; a mais elevada reacção do tecido; custo mais elevado; aplicação lenta.
Adesivos para tecidos	Rapidez de aplicação; conforto do paciente; não necessita de remoção; baixo custo.	Força de tensão mais baixa que suturas

Como se indica na Tabela V, os adesivos cirúrgicos em comparação com as suturas, constituem um material com uma maior facilidade e rapidez de aplicação, estão associados a um menor risco de infecções, a sua aplicação é menos dolorosa e como tal mais confortável para o paciente e o facto de não necessitar de ser removido através de novas intervenções cirúrgicas e não necessitar de anestesia conduz a cirurgias mais eficazes, reduzindo desta forma os custos hospitalares. Assim, torna-se vantajoso o aparecimento de um adesivo

cirúrgico, que responda à resolução de problemas sistemáticos na prática da cirurgia diária corrente.[20]

Entre os materiais, cuja utilização já foi testada no campo clínico, encontram-se os cianoacrilatos [21,22,23], a fibrina [24,25,26], a gelatina de resorcinol/formaldeído [27,28], proteínas [29] e alguns poliuretanos [30].

XII.2 — Poliuretanos como adesivos biológicos

A capacidade de adesão dos poliuretanos baseia-se na reactividade dos seus grupos isocianato (NCO) livres, que poderão estabelecer ligações com outros grupos proteicos que possuam átomos de hidrogénio, nomeadamente amínicos (NH_2) [31].

A sua biodegradação ocorre completamente em menos de um ano após o seu implante no organismo. Este processo inicia-se por uma reacção de hidrólise (Figura 23), seguindo-se a degradação celular que surge apenas quando se formam cavidades como resultado da erosão superficial do polímero.[31]

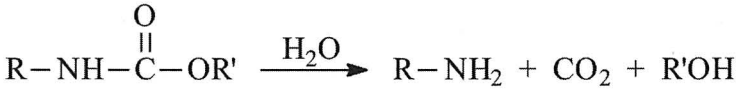


Figura 23 - Reacção de hidrólise de um poliuretano.

A velocidade de hidrólise é afectada pela hidrofilicidade dos polímeros e pode ser caracterizada pela taxa de inchaço e ângulos de molhagem. A hidrólise de um filme de poliuretano é acompanhado por perda de massa e esta está ligada à destruição da rede química, clivagem das cadeias macromoleculares e extracção dos produtos de hidrólise solúveis em água. O aumento da densidade de rede é um factor que reduz o inchaço e aumenta a estabilidade à hidrólise. Os poliéster uretanos são mais susceptíveis a hidrólise, ao passo que as ligações éter são mais resistentes. A reacção depende dos grupos químicos locais, estereoquímica, morfologia e pH do meio ambiente. O pH decresce por hidrólise e pode acelerar o próprio processo. A degradação é particularmente acelerada na presença de iões metálicos e stress mecânico.

O futuro dos poliuretanos está concentrado em dois termos: biodurabilidade e biodegradabilidade. Por um lado procurar-se-á dotar os materiais de biodurabilidade suficiente para implantes de longa duração. Por outro lado, a questão da biodurabilidade conduz ao seu oposto, a biodegradabilidade.

Pretende-se neste domínio, sintetizar poliuretanos com biodegradabilidade controlada, incluindo algumas ligações biodegradáveis na "espinha" dorsal do polímero. Estas ligações podem ser obtidas através da utilização de polissacarídeos, como a quitina, o amido ou o dextrano.

Como já referido, o primeiro pré-polímero de poliuretana foi aplicado na ligação de tecidos pela primeira vez nos anos 50 [32], tendo sido os primeiros adesivos de base poliuretano utilizados para reparação de tecido ósseo [33,34]. O adesivo, Ostamer®, consiste num pré-polímero e num acelerador que são misturados antes de usar. A reacção de cura dá-se durante um tempo razoável (25-30 minutos).

É possível sintetizar dióis oligoméricos que são facilmente biodegradáveis e que podem originar um adesivo de poliuretano. Como exemplo temos Kobayashi *et al* [35] que sintetizaram um copolímero de ε-caprolactona com D-L-lactídeo, [P(CL-co-LA)], utilizando etilenoglicol ou poli(etilenoglicol) como iniciadores e obtendo poliésteres com grupos OH terminais. Fizeram então reagir estes poliésteres com di-isocianatos como o hexametileno di-isocianato, tolueno di-isocianato ou difenilmetano di-isocianato para produzir poliésteres com funcionalidade de isocianatos, sendo estes materiais curáveis em água.

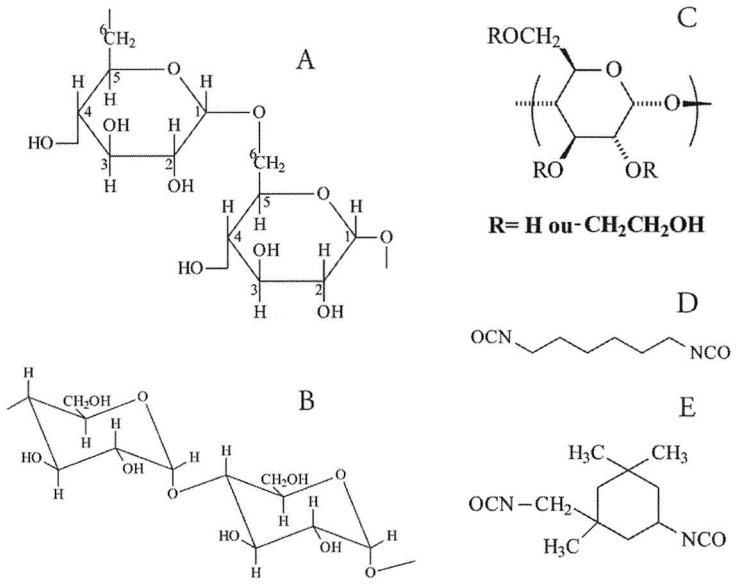


Figura 24 - Estrutura da amilose (amido), A, do dextrano, B, do hidroxietilamido, C, do hexametileno diisocianato, D, e do isoforon di-isocianato (E).

Assim, ao longo do nosso trabalho foram sintetizados poliuretanos com base em diferentes polissacarídeos, nomeadamente dextrano, amilose (amido) e hidroxietilamido e diferentes di-isocianatos: hexametileno diisocianato e isoforon di-isocianato, (figura 24 A a E, respectivamente).

Os poliuretanos foram caracterizados pelas técnicas de ATR e análise elementar, para confirmação da presença do grupo uretano. Foi também avaliada a sua capacidade de absorção de água, tendo-se verificado que estes se comportam como hidrogéis. Foi também testada a biodegradabilidade pela técnica de DNS, obtendo-se valores de degradação total em cerca de 3 semanas. A capacidade de ligação a substratos aminados foi avaliada pela realização de um teste de ligação com folhas de gelatina (por possuir grande quantidade de grupos amínicos) e verificou-se uma colagem eficaz das mesmas. Quanto à sua toxicidade, os poliuretanos foram provados como sendo não tóxicos por realização de testes de citotoxicidade *in vitro*, realizados com células epiteliais do cristalino.

XIII — BIBLIOGRAFIA

[1] Saunders. J.H.; Frisch. K.C. "*Polyurethanes-Chemistry and Technology*". Part I Interscience Publishers,1962

[2] Silva, António Gonçalves da; «*A estrutura celular da espuma de poliuretanos*". Divisão de plásticos e especialidades químicas '- Poliois e Resinas - Quimigal. 1980

[3] Silva, António Gonçalves da; "*Química reaccional e estrutura molecular dos poliuretanos*". Divisão de plásticos e especialidades químicas - Polióis e Resinas – Quimigal, 1980

[4] Pinho, M.N., Bordado, J.C.M., Cipriano, M.M., "*Polyurethane Membranes for Pervaporation*", em "*Advances in Reverse Osmosis and Ultrafiltration*", Ed. T. Matsuura and S. Sourivajam, Editado por the National Research Council of Canada, Janeiro 1989

[5] Bordado, J.C.M., "*Reactores de Polimerização para Poliéster-Uretanos*". Tese de Doutoramento em Engenharia Química apresentada ao IST, 1990

[6] Garcon, R., Clerk, C., Gesson, J.P., Bordado, J., Nunes, T., Caroço, S., Gomes, P.T., Minas da Piedade, M.E., Rauter, A.P., *Carbohydrate Polymers*, **2001**, 45:123-127

[7] Barbosa, T., Bordado, J., Diogo, A.C., "*Rheological behaviour and morphology of asphalt bitumes modified with reactive polyurethanes*". Southern Europe Conference of Rheology – proceedings 2, ed. B. De Cíndio, Italian Society of Rheology, Italia (1999) Vol. 2, 47-52

[8] Barbosa, T., Baptista, E., Bordado, J., Diogo, A.C., *Les Cahiers de Rheologie XVI* (1), **1998**, 527-32.

[9] Model Meg-ACMA, "*Polyurethane high pressure machine*", Maruka Kokoukico, Ltd, **1986.**

[10] Clerk, C, Rauter, A.P., Bordado, J., "*Linear Aliphatic Polyurethane Synthesis*", Comunicação apresentada ao 1º International Meeting of the Portuguese Charbohydrate Chemistry Group- GLUPOR I, 25 a 30 de Setembro de **1995**, Lisboa

[11] Cidade, M.T., Bordado, J.C.M., Figueirinhas, J., Martins, A.F., *Liquid Crystals* **1993**, 13(2), 295-300

[12] *Flexible slabstock Polyurethane foam*, Dow Chemical Company, **1984**

[13] Silva; António Gonçalves da; Capelo, António J.C. "*A espuma rígida de poliuretano como material isolante*". Seminário sobre isolamentos térmicos LNEC - Dezembro de 1980

[14] *Rigid polyurethane foam*, Dow Chemical Company, **1984**

[15] Bordado, J.C.M., Silva, A.G., "*Polímeros reactivos , estrutura, propriedades e aplicações de Poliésteres e Poliuretanos*", Comunicação ao Oitavo Encontro Anual da sociedade Portuguesa de Química. Resumo publicado nos "Resumos das lições Plenárias e das Comunicações- Programa Indústria, Braga 9 a 13 de Abril de **1985**

[16] W. J. Pangman (1958) U. S. Patent 2, 842, 775

[17] J. W. Boretos, W. S. Pierce (1961), *Science* **1961**, 158: 1481-1482

[18] Y. Yoda, *J. Biomat. Sci. Polym.* **1996**, Ed. 9:561-626

[19] Lipatova, T.E., *Advances in Polymer Science* **1986**, 79: 65-93

[20] Donkerwcke M., Burny F., Muster D., *Biomaterials* **1998**, 19:1461-1466.

[21] King, M.E., Kinney, A.Y., *Nurse Pract Oct* **1999**, 24(10): 66, 69-70, 73-74

[22] Hida, T., Sheta, S.M., Proia, A.D., McCuen, B.W., *Retina* **1988**, 8(2): 148-153

[23] Leahey, A.B, Gottsch, J.D., Stark, W.J., *Ophthalmology* **1993**, Feb 100(2): 173-180

[24] Dunn, C.J., Goa, K.L., *Drugs* **1999** Nov; 58(5): 863-86

[25] Lerner, R., Binur, N.S., *J Surg. Res.*, **1990**, 48: 165-181

[26] Silver, F.H., Wang, M., Pins, G.D., *Biomaterials*, **1995**, 16(12): 891-903

[27] Kirsch M., Ginat M., Lecerf L., Houël R., Loisance D. , *Ann Thorac Surg.* **2002**, 73:642-4

[28] Tsukui H., Aomi S., Nishida H., Endo M., Koyanagi H., *Ann Thorac Surg.* **2001**, 72:1733–35

[29] Kopecek J., Ulbrich K., *Prog. Polym. Sci.* **1983**, 9: 1-58

[30] Masa, B., Cefelin P., Lipatova T. E., Bakalo L. A:, Lugovskaya G. G., *J. Polym. Sci.: Polym Symp* **1979**. 66, 259

[31] Braybrook J.H., *Analusis*, **1993**, 21(2)-M23-M26

[32] Wang, P. Y., Gregor, H.P., In: *Biomedical Applications of Polymers, Polymer Science and Techonology*, New York, Plenum Press **1975**, 7:111

[33] Salvatore, J. E., Mandarino, M. P., *Ann. Surg.* **1959**, 149:107-109

[34] Salvatore, J. E., Gilmer, W.S., Kashgarian, M., Barbee, W. R., *Surg. Gyn. Obst.* **1961**, 112:463

[35] Kobayashi, H., Hyon, S.H., Ikada, Y., *J. Biomed. Mater. Res.* **1991**,25:1481-1494

Maria Norberta de Pinho *
Denise Placco Queiroz
Ana Rita Costa

II.3 — PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÕES INDUSTRIAIS

I — INTRODUÇÃO

Uma membrana é uma barreira selectiva entre duas fases que tem capacidade de sorção e/ou transporte preferencial.

Ao longo dos tempos as membranas foram usadas como agentes de filtração e na Antiguidade já se utilizavam polímeros naturais como meios filtrantes. No entanto, a investigação de membranas poliméricas sintéticas remonta a meados do século XIX quando Schönbein sintetizou o nitrato de celulose.

O desenvolvimento da indústria química e a produção de novos compostos, em particular dos polímeros, levou ao aparecimento de membranas altamente selectivas em que o tipo de material e estrutura microscópica determinam as interacções membrana/solvente/soluto(s) e condicionam o transporte preferencial de certos componentes de uma mistura solvente/soluto(s). Deste modo, nos últimos 30 anos, os processos de separação com membranas sintéticas tornaram-se muito importantes na indústria química, farmacêutica e alimentar e em aplicações como o tratamento de águas residuais e a produção de água potável.

De facto na antecipação da crise energética dos anos setenta, são desenvolvidos nos Estados Unidos da América, programas de investigação que procuram encontrar alternativas aos processos convencionais que são utilizadores intensivos de energia como a destilação e a evaporação. É neste contexto que no início dos anos sessenta e relativamente à dessalinização da água do mar por osmose inversa, surgem as membranas assimétricas de acetato de celulose [1]. Estas, pelo facto de associarem elevadas selectividades a fluxos de permeação de água apreciáveis, são de facto um factor percursor da

* Departamento de Engenharia Química, IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

industrialização não só da osmose inversa (OI) mas em geral dos processos de separação com membranas.

A Tabela I apresenta estes processos que hoje em dia se afiguram de maior importância à escala industrial [2]. As diferentes aplicações destes processos dependem da utilização de diferentes forças motrizes que em associação com estruturas específicas de membranas promovem o transporte preferencial de certos componentes químicos.

Os processos de separação por membranas que utilizam o gradiente de concentração como força motriz englobam a permeação gasosa (PG), a pervaporação (PV) e a diálise (D). A permeação gasosa é muito utilizada industrialmente, nas refinarias petrolíferas e na síntese do metanol [3]. Entre as suas aplicações pode citar-se também a recuperação de H_2 na síntese da amónia. A diálise por sua vez tem como principal aplicação a hemodiálise.

Os processos de separação por membranas que usam a pressão como força motriz, hoje em dia, são usados em grande escala e permitem a separação de partículas suspensas ou moléculas dissolvidas pela utilização de membranas com tamanhos de poros apropriados. Estes processos são a microfiltração (MF) a ultrafiltração(UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). A MF é muito utilizada no tratamento de água e efluentes e permite a remoção de partículas e bactérias. A UF está associada à concentração, fraccionamento e purificação de soluções de macromoléculas na indústria alimentar e farmacêutica e também no tratamento de água e efluentes. A operação de osmose inversa é utilizada na dessalinização de água do mar e na produção de água ultra-pura para fins médicos, farmacêuticos, água de alimentação de caldeiras e de vários processos industriais. A NF é um processo intermédio entre a osmose inversa e a ultrafiltração e é aplicada no tratamento de águas salobras, efluentes industriais e várias correntes de processos químicos, farmacêuticos e alimentares, já que esta operação permite a separação de solutos de baixo peso molecular e a desmineralização parcial de correntes líquidas.

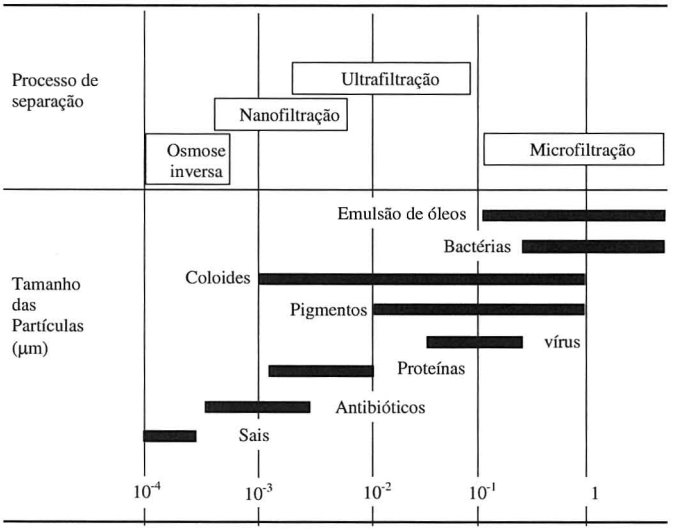
A Tabela II mostra a capacidade de remoção de diferentes partículas/solutos pelas membranas de MF, UF, NF e OI. Esta capacidade de separação está associada a uma vasta gama de membranas com diferentes tamanhos de poro, diferentes estruturas e funcionalidades. Por este motivo, a caracterização de membranas é fundamental para relacionar as suas propriedades estruturais e morfológicas com as suas propriedades de permeação selectiva e permitir para cada aplicação uma selecção adequada de membranas.

TABELA I -. Processos de separação com membranas: princípios de operação e aplicações.

Processo Separação	Tipo de membrana	Força motriz	Mecanismo de separação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosas	Pressão 0.1 - 1 bar	Exclusão por tamanho de partícula	Remoção de partículas (clarificação, esterilização)
Ultrafiltração (UF)	Microporosas assimétricas	Pressão 0.5 - 5 bar	Exclusão molecular	Separação de macromoléculas em solução
Nanofiltração (NF)	Assimétricas integrais e compostas	Pressão 15 - 40 bar	Exclusão molecular Solução/Difusão	Remoção de pequenos solutos orgânicos e dessalinização parcial
Osmose inversa (OI)	Assimétricas integrais e compostas	Pressão 20 - 100 bar	Solução/difusão	Dessalinização
Pervaporação (PV)	Assimétricas e simétricas	Gradientes de concentração	Solução/difusão	Purificação de solventes e concentração de pequenos solutos orgânicos
Diálise (D)	Microporosas simétricas	Gradientes de concentração	Solução/difusão	Separação de sais e pequenos solutos de soluções macromoleculares
Electrodiálise (ED)	Membranas homogéneas de permuta catiónica e aniónica	Gradientes de potencial eléctrico	Transporte de contra-iões através de membranas com carga eléctrica	Dessalinização de soluções iónicas
Permeação gasosa (PG)	Homogéneas	Gradientes de concentração e pressão	Solução/difusão	Separação de misturas de gases

O parágrafo II apresenta os tipos de membranas com relevância em separações industriais e o parágrafo III apresenta métodos e técnicas de caracterização de membranas de MF, UF, NF e OI com vista à previsão da sua capacidade de permeação selectiva. Esta é predominantemente controlada por mecanismos de impedimento estereoquímico em MF e UF e por mecanismos de sorção/difusão em NF e OI. Se bem que o diâmetro de poros é determinante nos primeiros mecanismos, ele afigura-se também importante nos mecanismos de sorção/difusão, através da sua relação com a estrutura e sorção de água. Em IV a síntese e caracterização de membranas de NF de acetato de celulose é abordada na perspectiva de exemplificar a versatilidade do método de inversão de fases (variação da composição da solução polimérica, dos tempos de evaporação, etc.) para produzir membranas com características de permeação por medida. Em V é abordada a síntese e caracterização de membranas homogéneas de poliureia/poliuretana e de polinorborneno.

TABELA II - Membranas de microfiltração(MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) e dimensões de partículas/solutos a remover.



II — Preparação de Membranas Sintéticas

As membranas podem ser preparadas a partir de uma série de diferentes materiais. Uma primeira classificação pode ser feita separando as membranas em

dois grupos: membranas biológicas e membranas sintéticas. As membranas biológicas são essenciais à vida. Cada célula viva está rodeada por uma membrana, mas estas diferem fundamentalmente na sua estrutura e funcionalidade. As membranas sintéticas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. As membranas orgânicas, constituídas por polímeros, representam a classe mais importante de membranas. Basicamente todos os polímeros podem ser usados na preparação de membranas mas na prática somente um número limitado é utilizado [4,5]. A Tabela III lista os principais polímeros usados em membranas para processos de separação.

TABELA III - Polímeros usados nos principais processos de separação com membranas [4,5].

Processo de Separação	Polímeros	
Microfiltração	Politetrafluoretileno	Policarbonato
	Poli(fluoreto de vinilideno)	Polissulfona / Polietersulfona
	Polipropileno	Poliimida / Poliéterimida
	Polietileno	Poliamida alifática
	Ésteres de celulose	Polieteretercetona
Ultrafiltração	Poli(fluoreto de vinilideno)	Poliamidas alifática
	Ésteres de celulose	Polieteretercetona
	Poliamida/ Poliéter imida	
	Polissulfona/Polieterssulfona/ polissulfona sulfonada	
	Poliacrilonitrilo e seus copolímeros bloco	
Nanofiltração/ Osmose inversa	Ésteres de celulose	
	Poliamidas aromática	
	Poliimida	
	Poliamida	
	Polibenzimidazol/ Polibenzimidazona	
Permeação gasosa (PG)	Elastómeros: Polidimetilsiloxano, Polimetilpentano, etc	
	Polímeros Vítreos: Poliamida, Polissulfona, etc.	

Existe um grande número de técnicas que permitem preparar membranas a partir de um dado material. O tipo de técnica usada depende principalmente do material usado e do tipo de estrutura da membrana que se deseja obter. Quatro tipos básicos de membranas podem ser diferenciados com base nas suas estruturas:

- Membranas microporosas
- Membranas assimétricas integrais
- Membranas assimétricas compostas
- Membranas homogéneas

II.1 — Membranas microporosas

As membranas microporosas consistem numa matriz sólida com poros cujos diâmetros são maiores que 5nm e menores que 50μm.

As membranas microporosas podem ser fabricadas através de uma série de técnicas, tais como sinterização de materiais em pó, estiramento, irradiação-corrosão de filmes poliméricos, extracção selectiva e inversão de fases.

A sinterização é uma técnica simples que permite obter membranas porosas a partir de materiais orgânicos e inorgânicos. O método envolve a compressão de um pó contendo partículas de um dado tamanho e sinterização a temperatura elevada. Esta técnica permite obter poros de 0.1 a 10μm. A porosidade da membrana é geralmente baixa, entre 10 e 20%. No método de estiramento, um filme obtido por extrusão a partir de um polímero parcialmente cristalino é sujeito a estiramento perpendicularmente à direcção de extrusão. Quando a tensão mecânica é aplicada ocorrem pequenas rupturas e uma estrutura porosa é obtida com tamanhos de poros de 0.1 a 3μm. Apenas materiais poliméricos semi-cristalinos podem ser usados nesta técnica. A porosidade destas membranas é muito maior que a das membranas obtidas por sinterização podendo-se obter valores de porosidade até 90%.

No método de irradiação-corrosão, um filme é submetido a uma radiação de alta energia que cria zonas danificadas na matriz polimérica. O filme é então imerso num banho ácido ou alcalino e a corrosão destas zonas danificadas dá lugar à formação de poros cilíndricos uniformes numa estreita distribuição de tamanhos de poros. O tamanho dos poros pode variar de 0.02 a 10μm mas a porosidade superficial é baixa (10% no máximo).

No processo de extracção selectiva as membranas porosas são obtidas através da extracção de um dos componentes do filme. Neste tipo de processo, a porosidade tende a ser baixa, menor que 40%.

O método de inversão de fases será descrito com detalhe no parágrafo seguinte.

II.2 — Membranas assimétricas integrais

O processo mais utilizado para preparar membranas assimétricas integrais é o processo de inversão de fases.

Neste processo, as soluções de partida para o fabrico de membranas são formadas por um polímero e por um sistema solvente que na maior parte dos casos é constituído no mínimo por dois componentes: um solvente e um não solvente. Este último é o responsável pela formação de poros. A dimensão dos poros varia directamente e a espessura da camada activa inversamente com o aumento da concentração de não solvente. O procedimento geral do processo de inversão de fases desenvolvido por Loeb e Sourirajan [1] consta das seguintes etapas:

1) Dissolução do polímero escolhido no sistema solvente.
2) Deposição da solução polimérica num suporte apropriado.
3) Evaporação de solvente.
4) Coagulação do filme num banho de gelificação.
5) Tratamento térmico da membrana num banho de não solvente a uma temperatura de 70 a 90°C.

As diferenças de densidade de polímero entre as duas faces das membranas assimétricas são resultantes das forças interfaciais e do facto da perda de solvente ocorrer mais rapidamente na interface ar-solução durante a etapa de evaporação. O controlo dos parâmetros envolvidos em cada um dos passos do método de inversão de fases, tais como a estrutura do polímero, a natureza do solvente, o tempo e a atmosfera de evaporação, os meios de coagulação e ainda os parâmetros relativos ao tratamento térmico, permitem ajustar a estrutura química e morfológica da membrana de forma a obter características e propriedades de permeação selectiva necessárias a uma determinada aplicação.

II.3 — Membranas assimétricas compostas

Nas membranas compostas a camada activa e a camada porosa são obtidas a partir de materiais poliméricos diferentes. A camada porosa muito frequentemente é uma membrana assimétrica integral obtida pelo processo de inversão de fases.

A vantagem das membranas compostas é o facto de cada camada poder ser optimizada independentemente, a fim de se obter uma membrana com desempenho óptimo no que diz respeito à estabilidade química e térmica e à

selectividade e taxa de permeação controladas respectivamente pelas camadas activa e porosa. Além disso, a camada activa de uma membrana composta pode ser feita de um material elastomérico que é de difícil processamento por técnicas de inversão de fases.

As membranas compostas podem ser preparadas utilizando-se diversos processos: revestimento por laminagem, revestimento por imersão, polimerização por plasma, policondensação ou polimerização interfacial e pelo método de sequência inversa[4-6].

II.4 — Membranas Homogéneas

Uma membrana homogénea consiste simplesmente num filme denso, através do qual o transporte de uma mistura de espécies químicas é provocado pela acção de uma força motriz gerada por um gradiente de pressão, concentração ou potencial químico.

As membranas homogéneas ou densas podem ser obtidas por deposição de soluções, por extrusão de filmes e por polimerização.

No processo de deposição de soluções, um polímero é dissolvido num solvente e a solução polimérica é depositada num suporte. O solvente é evaporado levando à formação de uma membrana densa.

No processo de extrusão, polímeros termoplásticos são fundidos e extrudidos para produzir estruturas que, por arrefecimento, solidificam e formam filmes ou membranas poliméricas densas.

A obtenção de membranas densas por polimerização é normalmente utilizada quando a polimerização de um material é acompanhada pela sua reticulação simultânea. A classe mais importante de membranas que se enquadram nesta categoria são as permutadoras de iões, as quais apresentam grupos ácidos ou básicos ou os seus sais.

III — Caracterização de membranas de MF, UF, NF e OI

A caracterização de membranas é uma área fundamental na ciência e tecnologia de membranas quer para a sua selecção em função da aplicação em vista, quer para o desenvolvimento de modelos de transporte que permitam a previsão do desempenho de uma membrana em termos de fluxos e selectividade.

III.1 — Parâmetros de permeação

Os parâmetros relacionados com a capacidade de permeação selectiva das membranas de UF, NF e OI explicitam directamente o seu desempenho e relacionam-se com a sua produtividade através da permeabilidade hidráulica e dos fluxos de permeação e com a selectividade através dos coeficientes de rejeição.

Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica de uma membrana é uma medida da sua capacidade de permeação à água pura, ou seja a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão aplicada. A permeabilidade hidráulica é expressa como o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo volumétrico de permeação de água (J_v) e a pressão aplicada (ΔP). O declive da representação linear de J_v em função de ΔP permite a obtenção da permeabilidade hidráulica.

Rejeição Preferêncial de Solutos

A capacidade de uma membrana rejeitar preferencialmente solutos é habitualmente expressa por um coeficiente de rejeição aparente, f definido por

$$f = (C_f - C_p)/C_f \qquad (1)$$

em que C_f e C_p correspondem respectivamente às concentrações de soluto no seio da alimentação e no permeado. Enquanto que uma primeira caracterização de membranas de OI pode ser feita apenas pelo coeficiente de rejeição ao cloreto de sódio, a caracterização de membranas de NF exige além deste a especificação de um coeficiente de rejeição ao sulfato de sódio e a solutos orgânicos de peso molecular inferior a 1000 Da. As membranas de UF são habitualmente caracterizadas através da taxa de exclusão molecular que representa o peso molecular do soluto cuja rejeição é superior a 90% ou 95%, consoante os autores. Os coeficientes de rejeição, f, obtidos experimentalmente para solutos de peso molecular crescente são representados como indicado na figura 1. A taxa de exclusão molecular é então obtida a partir da intersecção da recta y = log(f/(1-f)) em função do peso molecular com a recta y=1.28 que corresponde a 95% de rejeição (figura 1). Os coeficientes de rejeição aparente das membranas são não só função do tipo de soluto, mas também das condições

de operação da UF. Estas devem ser tais que minimizem os efeitos de resistência à transferência de massa como a polarização por concentração e a colmatação, de forma a que a concentração à superfície da membrana seja igual à concentração no seio da alimentação. Assim, os ensaios de permeação devem ser efectuados com solutos neutros e concentrações baixas, a pressões operatórias reduzidas e a velocidades de circulação elevadas. Nestas circunstâncias, o coeficiente de rejeição aparente é aproximadamente igual ao coeficiente de rejeição intrínseco, f ' definido por:

$$f' = (C_m - C_p)/C_m \qquad (2)$$

onde C_m e C_p são as concentrações de soluto na interface membrana-alimentação e no permeado respectivamente .

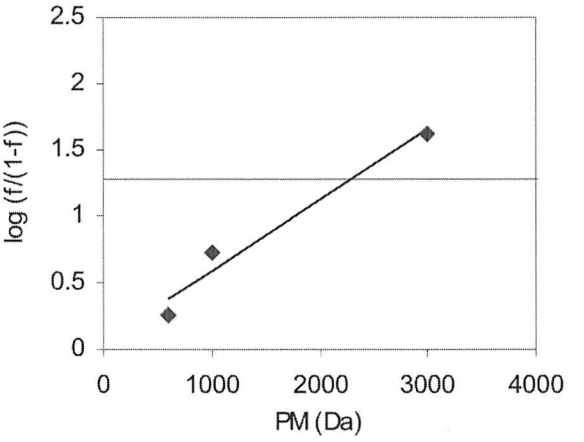


Figura 1 - Determinação da taxa de exclusão molecular com base nas rejeições aparentes obtidas experimentalmente.

III.2 — Parâmetros estruturais

As membranas porosas de MF são habitualmente caracterizadas pelo diâmetro médio de poro determinado através do Método de Formação de Bolhas que consiste em permear ar a diferentes pressões através de uma membrana molhada em água. A pressão para a qual o ar que atravessa a membrana forma bolhas está relacionada com o diâmetro máximo de poro. De facto este método assume que os poros da membrana são cilíndricos e baseia-se na equação de Laplace, que relaciona o raio de poro (r_p) com a tensão interfacial

líquido/gás (γ), o ângulo de contacto (θ) e a pressão aplicada (ΔP). O raio de poro é dado por $r_p = 2\gamma \cos\theta / \Delta P$. Como a tensão interfacial da água é relativamente elevada, para membranas de MF com tamanho de poro pequenos é necessário utilizar pressões muito elevadas. Nestes casos, a pressão pode ser diminuída usando álcool em vez de água. A distribuição de tamanho de poro pode ser obtida através deste método aumentando a pressão por patamares.

Na determinação do diâmetro médio de poro em membranas simétricas de MF e UF pode ser usada a Porosimetria de mercúrio que recorre também à relação entre a pressão e o tamanho de poro através da equação de Laplace e que permite medir tamanhos de poro entre 5nm e 10 μm e permite também obter distribuições de tamanhos de poro já que cada pressão está relacionada com um tamanho de poro específico. Uma desvantagem apresentada por esta técnica consiste no facto de poros pequenos requererem pressões elevadas que podem danificar a estrutura da membrana.

As técnicas de Termoporometria e de Adsorção/Desorção de Gases podem ser usadas para a determinação do tamanho de poros em membranas simétricas de UF com uma estrutura porosa uniforme [4]. No entanto, estas são de difícil aplicação em membranas com uma distribuição alargada de tamanho de poros e desadequadas em membranas assimétricas de UF, NF e OI. A análise da distribuição superficial de poros poderá ser feita através de técnicas de microscopia.

A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia das membranas, ou seja da morfologia da superfície e de uma secção transversal da membrana onde pode verificar-se a sua assimetria estrutural, bem como determinar a espessura da camada activa [7,8,9]. Nesta técnica, um feixe de electrões com energia da ordem de 1 a 25 kV incide sobre a superfície da membrana. Os electrões incidentes são chamados electrões primários (alta energia) e aqueles reflectidos pela amostra são chamados electrões secundários. A detecção destes últimos leva à formação da imagem. Esta técnica pode ser associada a uma sonda de raio X de forma a obter informação ao nível dos elementos que compõem a membrana[10,11]. O feixe de electrões pode causar a deterioração da amostra, dependendo do tipo do polímero e da voltagem de aceleração utilizada. Este problema pode ser minimizado através do revestimento da amostra com uma camada condutora, que é geralmente de ouro ou carbono, a qual evita o excesso de carga na superfície da membrana. Um outro problema associado a esta técnica é a

secagem das membranas, já que as forças capilares envolvidas na secagem podem danificar a estrutura da membrana. Para evitar este problema associado à secagem, geralmente substitui-se a água da membrana por um líquido com tensão superficial mais baixa antes de se efectuar a secagem. Para membranas com elevada adsorção de água, o mais adequado é utilizar um microscópio electrónico de varrimento de baixa temperatura (LTSEM) onde uma unidade criogénica é ligada ao microscópio.

A Microscopia de Força Atómica (AFM) fornece informações sobre a morfologia da superfície, sobre a rugosidade e sobre o tamanho de poros das membranas [12]. Uma das vantagens desta técnica é o facto de esta não requerer nenhum pré-tratamento da membrana. Na microscopia de AFM utiliza-se uma sonda fina com diâmetro menor que 100 Å, a qual varre a superfície da amostra com uma força normalmente constante. Estabelecem-se interacções de London-Van der Waals entre os átomos da sonda e a superfície da amostra levando ao deslocamento da ponta na direcção vertical, o que origina uma imagem tridimensional da topografia da amostra.

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada é uma técnica que dá informação sobre a anisotropia superficial a nível mais macroscópico mas que permite analisar a membrana no seu estado natural de utilização (i.e. amostra molhada sem qualquer preparação).

Diâmetro médio de poro na camada activa de membranas assimétricas de UF, NF e OI

Os modelos de previsão de permeação selectiva em membranas assimétricas de UF, NF e OI podem ser instrumento útil na quantificação do diâmetro médio de poro na superfície da camada activa destas membranas. Ao modelo de forças de interacção superficial e permeação em poros de Matsuura e Sourirajan [13] seguem-se os modelos de permeação em poros de Deen [14], Tam e Tremblay [15] e Rosa [16]. Estes assumem mecanismos de impedimentos estereoquímicos para a permeação de solutos neutros em poros e permitem a previsão da rejeição intrínseca (f') de membranas de UF, NF e OI a solutos neutros. Esta rejeição f' é dada por [16]:

$$f' = \frac{W}{1-(1-W)\exp(-Pe)} \qquad (3)$$

onde W é um factor de impedimento convectivo e Pe é o número de Peclet definido por:

$$Pe = \frac{WR_P \Delta P}{8\mu H D_{SW}} \qquad (4)$$

onde R_p é o raio médio de poro da camada activa da membrana, ΔP a pressão aplicada, μ a viscosidade, H um factor de impedimento difusivo e D_{SW} a difusividade do soluto.

Para um conjunto de solutos neutros de referência de peso molecular ou raio de Stokes, R_s crescentes, são previstas as rejeições intrínsecas duma membrana de raio médio de poro, R_p, arbitrado. Estas rejeições são comparadas com os respectivos valores experimentais e o mínimo da função S da soma dos quadrados destes desvios corresponde ao raio médio de poros na membrana, R_p.

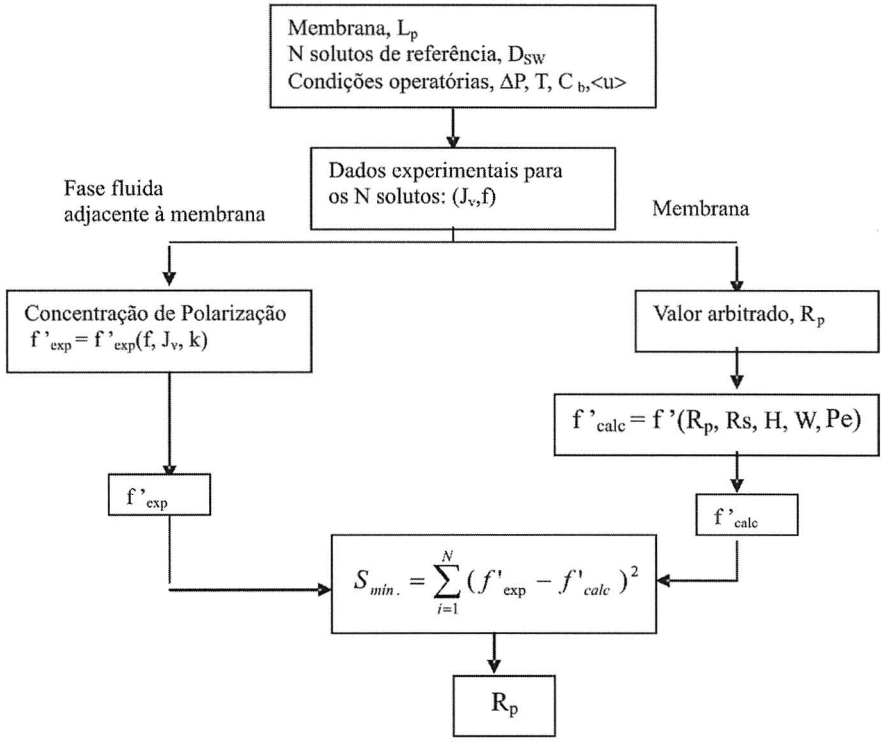


Figura 2 - Esquema do algoritmo usado na determinação do raio médio de poros na camada activa de membranas assimétricas.

A figura 2 esquematiza a sequência de cálculos envolvidos na determinação do raio médio de poro da membrana. Este algoritmo minimiza os quadrados dos desvios entre os coeficientes de rejeição experimentais (f'_{exp}) obtidos a partir dos valores experimentais de f aos quais foi deduzido a concentração de polarização através de um coeficiente de transferência de massa, k, e os valores dos coeficientes de rejeição calculados (f'_{calc}) através do modelo de permeação nos poros [14,15,16].

TABELA IV - Cálculo do raio médio de poros de membranas de NF de acetato de celulose (CA).

MEMBRANA	Temperatura de pós-tratamento (°C)	J_w (kg/m²h)	f_{NaCl} (%)	R_p (Å)
CA-I-1 (A)	50	23.1	34	4.7
CA-I-1 (B)	67.5	13.0	68	4.3
CA-I-1 (C)	86	2.3	98	3.4

A tabela IV apresenta os valores obtidos para o fluxo à água pura (J_w), o coeficiente de rejeição ao cloreto de sódio (f_{NaCl}) e o raio médio de poro de diferentes membranas de NF de acetato de celulose (CA), preparadas pelo método de inversão de fases e submetidas a um pós-tratamento térmico a diferentes temperaturas. Estes valores de raio médio de poro foram obtidos através da sequência de cálculo representada na figura 2.

III.3 — Parâmetros Físico-químicos de superfície

Os ângulos de contacto são uma medida da molhabilidade da superfície e dependendo do método usado é possível obter informação sobre a hidrofilia/hidrofobia, acidez/basicidade da membrana e sobre as interacções membrana/soluto. Utilizando o método de imersão que consiste em depositar sobre a membrana imersa numa solução aquosa, uma gota de CCl_4 ou outro solvente orgânico imiscível com água, avalia-se a hidrofilia da membrana quando a solução aquosa é água pura. Ao variar o pH da água, é possível obter curvas de titulação das membranas, que permitem avaliar a acidez/basicidade da membrana. Quando a solução de imersão contém um determinado soluto, o ângulo de contacto indica as interacções membrana/soluto [17].

O potencial zeta relaciona-se com a carga superficial efectiva da membrana e permite não só determinar as interacções electrostáticas entre a membrana e os solutos potencialmente colmatantes como também as modificações que ocorrem na superfície das membranas tratadas por agentes modificadores de superfícies [18,19].

A espectroscopia de infravermelho no modo de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) é usada na análise de superfícies de membranas pois a profundidade de penetração do feixe de infravermelho pode ser ajustada, dentro da gama de 0.5 a 10μm, através do ângulo de incidência. Esta técnica tem sido usada na identificação de grupos funcionais de muitas membranas poliméricas [20,21].

Estudos de ATR-FTIR têm sido apresentados por Murphy e Pinho [21] e Dias *et al.* [22-24] para determinar o estado de agregação das moléculas de água nos poros de membranas de ésteres de celulose.

IV — MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE NANOFILTRAÇÃO PREPARADAS PELO MÉTODO DE INVERSÃO DE FASES

A versatilidade do método de inversão de fases desenvolvido por Loeb e Sourirajan [1] permite a preparação de membranas assimétricas numa vasta gama de permeabilidades conforme as características da solução polimérica utilizada na preparação da membrana e as condições de deposição do filme.
A tabela V apresenta a composição de uma solução polimérica de acetato de celulose e as condições de preparação de membranas de NF com tempos de evaporação a variar de 1 a 10 minutos.

TABELA V - **Condições de preparação das membranas** [23].

Solução polimérica	(%)
Polímero (Acetato de celulose-CA)	13.95
Acetona	79.07
$Mg(ClO_4)_2 \times H_2O$	3.49
Água	3.49
Condições de preparação dos filmes	
Temperatura da solução (°C)	10
Tempo de evaporação do solvente, minutos	1 – 10
Meio de coagulação	água gelada

A tabela VI mostra as diferentes propriedades de permeação, nomeadamente os fluxos de permeação à água pura e a uma solução de cloreto de sódio e os coeficientes de rejeição ao cloreto de sódio das membranas assimétricas de acetato de celulose CA-I-1, CA-I-2, CA-I-3 e CA-I-10 preparadas com tempos de evaporação de 1, 2, 3 e 10 minutos. Esta tabela mostra também os valores determinados por espectroscopia de infra-vermelho, ATR-FTIR, da absorção proveniente da deformação axial da ligação O-H (νOH) das moléculas de água. Conforme descrito por Murphy e Pinho [21] e Dias *et al.* [22,24], esta banda está associada à estrutura da água nos poros das membranas e encontra-se centrada na região de 3300-3450 cm^{-1}, dependendo a sua posição exacta do diâmetro médio dos poros, sendo este por sua vez dependente de uma das condições de deposição do filme que é o tempo de evaporação.

TABELA VI. - Propriedades de permeação e valores de ν_{OH} nos espectros de ATR-FTIR das membranas assimétricas de acetato de celulose.

MEMBRANA	J_w ($kg/m^2/h$)	J_v ($kg/m^2/h$)	f_{NaCl} (%)	ν_{OH} (cm^{-1})
CA-I-1	29 ± 8	28 ± 8	30 ± 8	3372
CA-I-2	4 ± 2	3 ± 2	79 ± 9	3394
CA-I-3	0.41 ± 0.08	0.35 ± 0.08	95.9 ± 0.8	3400
CA-I-10	0.32 ± 0.03	0.29 ± 0.01	97.75 ± 0.07	3458

Caracterização da estrutura da água nos poros

O estudo da estrutura da água nos poros é muito importante pois influência as propriedades de permeação da membrana já que condiciona a solubilidade e a difusividade do soluto na membrana.

A figura 3 mostra os resultados de simulações matemáticas dos espectros de ATR-FTIR das membranas CA-I-1, CA-I-2 e CA-I-3. Estas simulações consistiram na deconvolução da banda de ν_{OH} em quatro componentes que correspondem a agregados de água com diferentes tamanhos. Estas bandas estão centradas a 3560, 3450, 3370 e 3270 cm^{-1} e aos maiores números de onda corrrespondem os menores agregados de água, ou seja, à banda de 3560 cm^{-1} são atribuídos os dímeros e monómeros e à banda centrada em 3270 cm^{-1} correspondem os maiores agregados de água. A tabela VII apresenta as áreas relativas destas bandas originadas na deconvolução. Nesta tabela, A_1, A_2, A_3 e A_4 correspondem às áreas relativas das bandas centradas em 3560, 3450, 3370 e

3270 cm^{-1}, respectivamente. Estas áreas dão indicação da quantidade relativa dos tipos de agregados presentes nos poros das membranas e verifica-se que à medida que a permeabilidade das membranas diminui (membranas preparadas com tempos de evaporação crescentes), A_1 aumenta e A_4 diminui. Estes resultados mostram que a variação das propriedades de permeação da membrana, ou seja, a diminuição do fluxo de permeação à água pura e o aumento dos coeficientes de rejeição ao cloreto de sódio estão associados ao aumento da contribuição da água monomérica e ao decréscimo da contribuição dos grandes agregados de água.

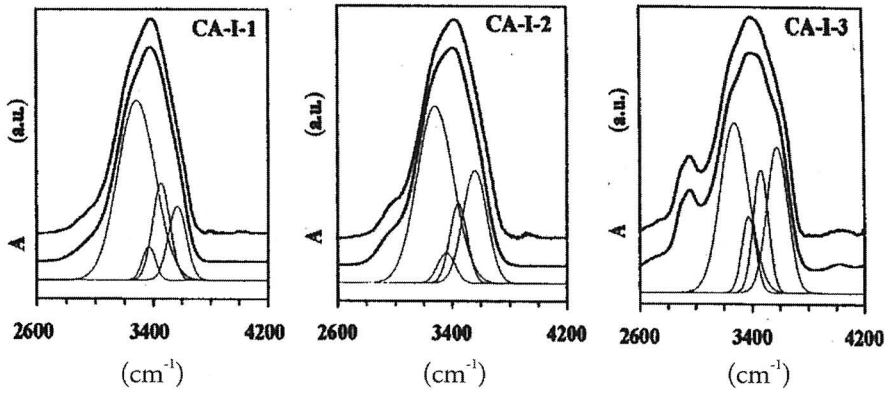


Figura 3 - Espectro de ATR-FTIR experimental (curva superior) e simulado (curva inferior) das membranas de CA-I preparadas com diferentes tempos de evaporação (são usadas quatro bandas na deconvolução do banda ν_{OH} [24]). Adaptado da referência [24] com a autorização da Elsevier.

Esta diferença no estado de agregação da água presente nos poros da camada activa das diferentes membranas revela a versatilidade de produção de diferentes morfologias desta camada activa de membranas, assimétricas integrais preparadas pelo método de inversão de fase.

TABELA VII - Área relativa dos quatro componentes da banda ν_{OH}.

	Área Relativa (%)			
Membrana	A_1	A_2	A_3	A_4
CA-I-1	13.3	16.8	4.3	65.6
CA-I-2	24.6	12.4	4.8	58.2
CA-I-3	33.8	15.7	8.0	42.5

Caracterização da Superfície por AFM

As membranas assimétricas de acetato de celulose CA-I-1 e CA-I-10 foram preparadas pelo método de inversão de fase com tempos de evaporação de 1 e 10 minutos respectivamente e foram caracterizadas por microscopia de força atómica (AFM). A tabela VIII mostra os fluxos de permeação da água pura e de uma solução de cloreto de sódio e os coeficientes de rejeição ao cloreto de sódio das membranas CA-I-1 e CA-I-10. Esta tabela mostra também os parâmetros de rugosidade, R_a, calculados a partir das imagens de AFM apresentadas nas figuras 4, 5 e 6 e os valores z que correspondem à diferença entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo da superfície da membrana. O parâmetro R_q corresponde ao desvio padrão dos valores de z nessa mesma área.

TABELA VIII - Propriedades de permeação e parâmetros de rugosidade obtidos por AFM [12].

MEMBRANA	J_w (kg/m^2/h)	J_v (kg/m^2/h)	f_{NaCl} (%)	R_a (nm)	R_q (nm)	Z (nm)
CA-I-1 camada activa	29	28	30	5.14	6.9	53.3
CA-I-1 camada de suporte	-	-	-	16.70	22.1	204.6
CA-I-10 camada activa	0.3	0.3	98	1.86	2.5	20.1
CA-I-10 camada suporte	-	-	-	3.4	4.2	31.5
CA densa (superfície superior)	-	-	-	0.40	0.3	1.1
CA densa (superfície inferior)	-	-	-	0.93	1.2	9.8

Nas membranas assimétricas CA-I-1 e CA-I-10, a superfície da camada activa é caracterizada pelo rugosidade média, R_a. A tabela VIII mostra que, para a camada activa das membranas assimétricas, CA-I-1 e CA-I-10, a rugosidade média é sempre duas vezes superior ao valor obtido para este parâmetro na superfície superior da membrana simétrica densa. A tabela VIII mostra que o parâmetro R_a do suporte poroso das membranas assimétricas é pelo menos três vezes superior ao obtido para a camada de suporte da membrana densa.

Para efeitos de comparação, a figura 4 apresenta a imagem de AFM da superfície superior e inferior de uma membrana de acetato de celulose simétrica e densa. Esta figura mostra que esta membrana apresenta uma estrutura uniforme.

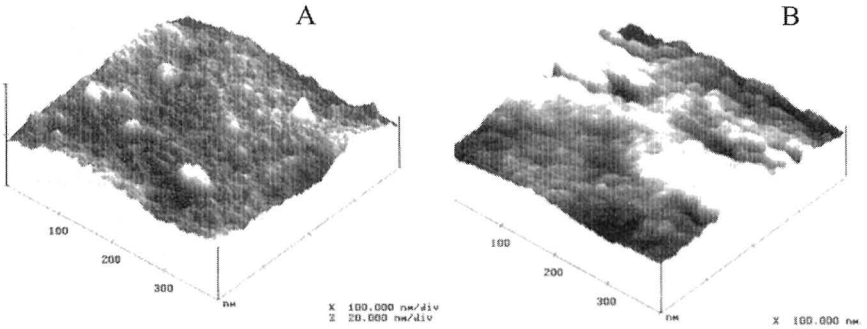


Figura 4 - Imagem de AFM da membrana simétrica densa de acetato de celulose: superfície superior (a) e superfície inferior (b). Retirada da referência [12] com autorização da Elsevier.

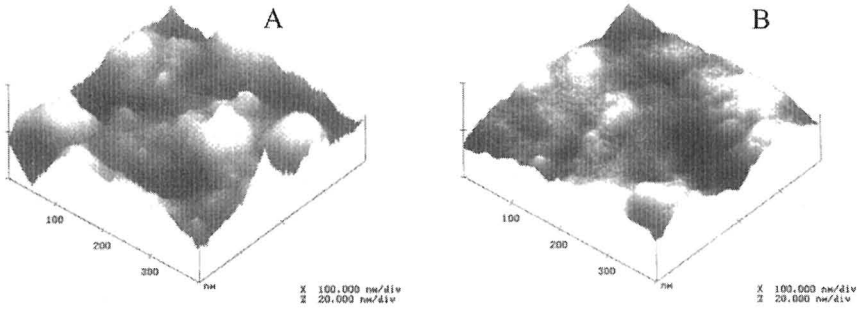


Figura 5 - Imagem de AFM da superfície da camada activa das membranas assimétricas CA-I-1 e CA-I-10. Retirada da referência [12] com autorização da Elsevier.

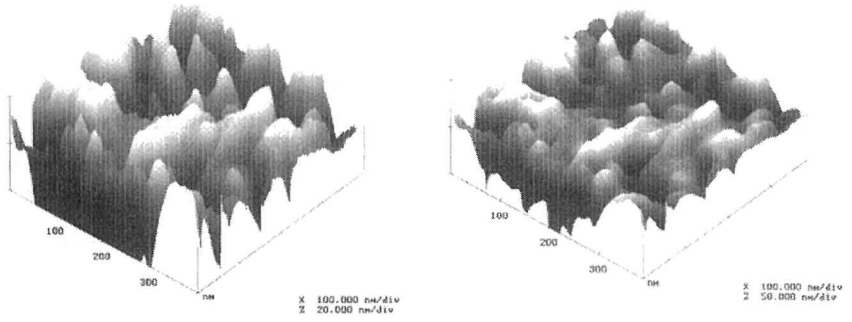


Figura 6 - Imagem de AFM da superfície da camada suporte das membranas assimétricas CA-I-1 e CA-I-10. Retirada da referência [12] com autorização da Elsevier.

As figuras 5 e 6 mostram imagens de AFM da superfície da camada activa e da camada de suporte, respectivamente, das membranas CA-I-1 e CA-I-10. As membranas assimétricas apresentam morfologias muito diferentes na camada activa e na camada de suporte, o que é de esperar considerando-se o mecanismo de preparação de membranas assimétricas pelo método de inversão de fases.

O efeito do tempo de evaporação pode ser observado comparando as imagens de AFM das camadas activas das membranas CA-I-1 e CA-I-10 (figuras 5 e 6). Na camada activa desta membrana que foi preparada com um tempo de evaporação de 10 minutos (CA-I-10), o tamanho médio das áreas das depressões escuras observadas na imagem de AFM é menor e a sua concentração é maior que na membrana preparada com menor tempo de evaporação (CA-I-1). A diferença de morfologia da superfície activa é também ilustrada pelos valores dos parâmetros R_a e z, os quais são muito maiores para a membrana CA-I-1. Estes valores mais elevados estão associados simultaneamente ao aumento dos fluxos de permeação J_w e J_v e à diminuição do coeficiente de rejeição ao cloreto de sódio obtidos para a membrana CA-I-1 correspondente a uma preparação com tempos de evaporação menores.

Este estudo de AFM de membranas assimétricas de acetato de celulose [12] permite concluir que a morfologia da superfície destas está intrinsecamente associada às suas propriedades de permeação e que o aumento do tempo de evaporação conduz à obtenção de membranas com valores menores de parâmetros de rugosidade, à diminuição dos fluxos de permeação e ao aumento dos coeficientes de rejeição.

Microscopia óptica de luz polarizada

A formulação da solução polimérica de partida e nomeadamente a selecção do sistema de solventes é determinante no ajuste das propriedades estruturais e de permeação das membranas preparadas pelo método de inversão de fases. As membranas de acetato de celulose CA-II-22, CA-II-27 e CA-II-32 são preparadas com os sistema solvente acetona/formamida e com teores crescentes de 22, 27 e 32% de formamida. A superfície da camada activa destas membranas é caracterizada por microscopia óptica de luz polarizada e observa-se a existência de microdomínios (células esféricas) anisotrópicos dispersos numa matriz amorfa e em que o seu diâmetro aumenta, com o aumento da concentração de formamida [25]. Na formação do filme, imediatamente após a deposição da solução polimérica, inicia-se a evaporação do solvente na interface ar/solução. Devido à perda de solvente, esta face da membrana fica enriquecida

em polímero e quando a concentração crítica de polímero, C*, correspondente à transição da fase isotrópica para a fase de líquido cristalino é atingida, ocorre o aparecimento de uma bifase constituída por gotas anisotrópicas dispersas num meio isotrópico. Após a imersão do filme polimérico no meio de coagulação, estas gotas originam as células observadas e mantêm a sua anisotropia. As propriedades de permeação selectiva destas membranas estão correlacionadas com a extensão da anisotropia superficial das membranas [25].

Apesar dos exemplos acima citados envolverem somente membranas de acetato de celulose, foram também correlacionadas as propriedades de permeação de membranas preparadas a partir de outros ésteres de celulose tais como o acetato butirato de celulose (CAB) e o acetato propionato de celulose (CAP) com as características obtidas por ATR-FTIR e AFM [22, 23].

A caracterização superficial de uma membrana através da medição dos ângulos de contacto permite correlacionar a hidrofilia/hidrofobia relativa com as propriedades de permeação selectiva. A Tabela IX compara as membranas CA-I e CAP-I (preparação conforme Tabela V) em termos dos valores dos ângulos de contacto do $C_2H_2Br_4$ na superfície das membranas imersas em água, e em termos dos valores dos fluxos à água pura e das rejeições ao cloreto de sódio [26].

A maior hidrofilia das membranas CA traduz-se em maiores fluxos de permeação à água e menores taxas de rejeição ao cloreto de sódio. Para ambas as membranas, CA e CAP, ao aumento do tempo de evaporação de 1 a 10 minutos correspondem valores de ângulos de contacto maiores em associação com menores fluxos de permeação e maiores taxas de rejeição ao cloreto de sódio. Para efeito de comparação são apresentados os valores dos ângulos de contacto correspondentes às membranas densas.

TABELA IX - Propriedades de permeação e ângulos de contacto ($C_2H_2Br_4$/membrana imersa em água).

Membrana	J_w (kg/m^2/h)	f_{NaCl} (%)	θ (°)
CA-I-1	29	30	75.7 ± 4
CA-I-10	0.3	98	80.1 ± 6
CA densa			85.9 ± 4
CAP-I-1	0.73	92	46.0 ± 6
CAP-1-10	0.01	99	56.5 ± 4
CAP densa			60.5 ± 5

V — SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HOMOGÉNEAS DE POLIUREIA/POLIURETANA E DE POLINORBORNENO.

No laboratório de membranas do Instituto Superior Técnico tem sido dado especial ênfase à síntese e caracterização de:

- membranas elastoméricas de poliureia/poliuretana para sensores mecânico-ópticos, pervaporação e permeação gasosa.
- membranas de polinorbornenos para permeação gasosa.

V.1 — Membranas de poliureia/poliuretana

Este trabalho iniciou-se em 1985 com o desenvolvimento de membranas de poliureia/poliuretana a partir de pré-polímeros baseados em poli(óxido propileno) com grupos terminais isocianato [27, 28]. Estas membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases utilizando-se dimetilformamida como solvente, xileno como não-solvente e água como banho de coagulação.

Posteriormente foi desenvolvido um novo processo de preparação de membranas onde foram preparadas membranas densas de poliureia/poliuretana contendo dois segmentos flexíveis, poli(óxido propileno) (PU) e polibutadieno (PBDO) [29]. Este consiste na reacção de um pré-polímero baseado em poli(óxido propileno) e contendo três grupos terminais isocianato com um polibutadienodiol. O desenvolvimento de poliuretanas com estes dois segmentos flexíveis apresentou aspectos inovadores e abriu novos horizontes no sentido de produzir filmes com o ajustamento das suas propriedades através da formulação da quantidade relativa dos dois segmentos flexíveis. De facto, as membranas contendo poli(óxido propileno) e polibutadieno como segmentos flexíveis foram sujeitos a ensaios de Análise Termomecânica (DMTA) e foram detectadas duas temperaturas de transição vítrea (Tg), referentes aos dois segmentos flexíveis, para membranas contendo uma fracção de polibutadieno menor que 0.6, dando portanto indicação de segregação de fases. Estas duas temperaturas de transição vítrea aproximam-se com o aumento da fracção de polibutadieno e em membranas com fracções maiores que 0.6 é apenas detectada uma Tg correspondendo à miscibilidade molecular dos dois segmentos flexíveis [29]. Estas membranas com teores de PBDO superiores a 60% apresentam propriedades mecânico-ópticas interessantes que foram investigadas em colaboração com a Prof. Helena Godinho da FCT/UNL e o Prof. Figueirinhas do departamento de Física do IST.

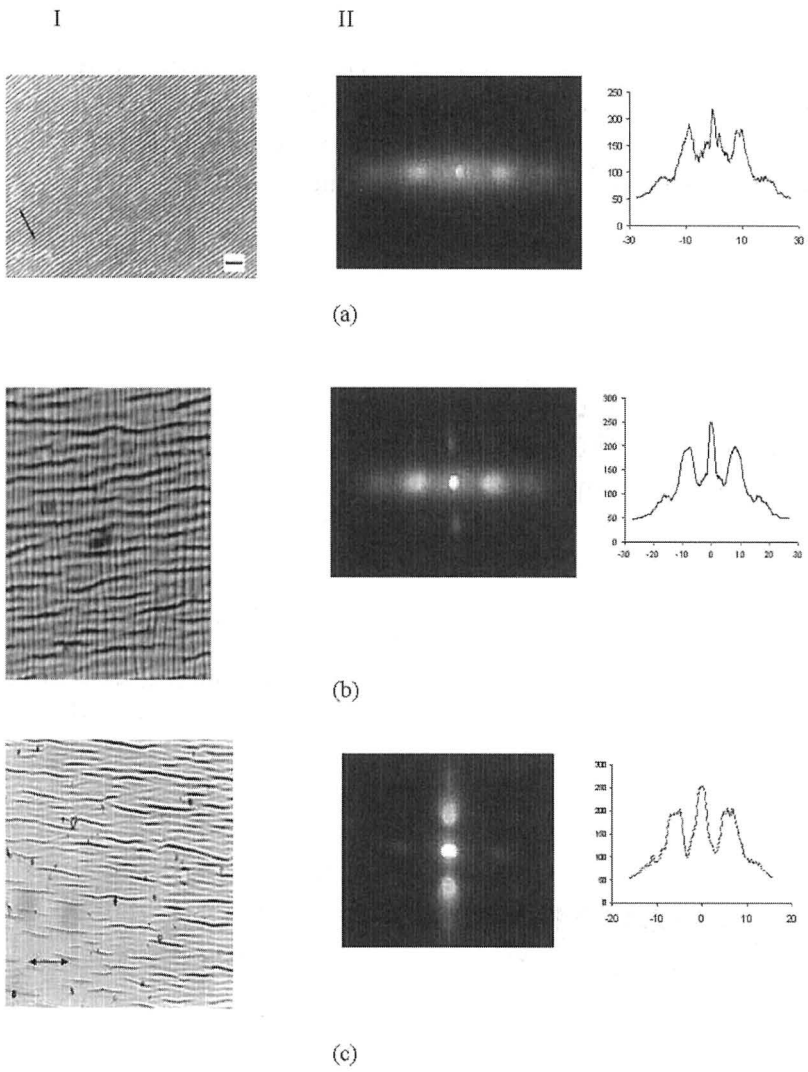


Figura 7 - Imagens de microscopia óptica (≈ x1000) (I), padrões de dispersão de luz a pequenos ângulos (II) e perfis de intensidade para os elastómeros de poliureia/poliuretana contendo dois segmentos flexíveis PU/PBDO com composição 40/60 para diferentes valores de estiramento: (a) L/Lo=1, (b) L/Lo=1.11, (c) L/Lo=1.23. As setas indicam a direcção do estiramento [30,31]. Retirada da referência [30] com a autorização da American Chemical Society.

Na figura 7 estão representados os padrões de dispersão da luz a pequenos ângulos para membranas que são sujeitas a várias taxas de estiramento e as correspondentes texturas observadas em microscopia óptica com luz polarizada

[30,31]. As figuras 8 e 9 correspondem à evolução com a temperatura destes padrões de dispersão de luz a pequenos ângulos, respectivamente, para as membranas com 60% e 75% de PBDO [32]. A figura 10 apresenta a caracterização por AFM da superfície da membrana com 60% de PBDO antes e depois de ter sido sujeita a um ciclo de estiramento.

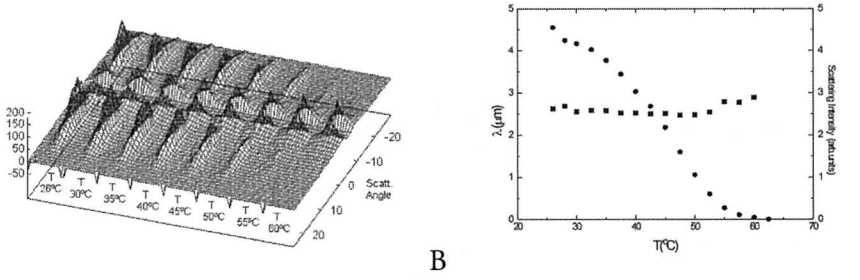


Figura 8 - Evolução dos padrões de dispersão de luz com a temperatura, para o PU/PBDO 40/60 e para estiramento igual a 1.05 (A), e variação da intensidade de dispersão (•) e da periodicidade das bandas (■) com a temperatura (B) para o PU/PBDO 40/60. Retirada da referência [32] com a autorização da Taylor and Francis.

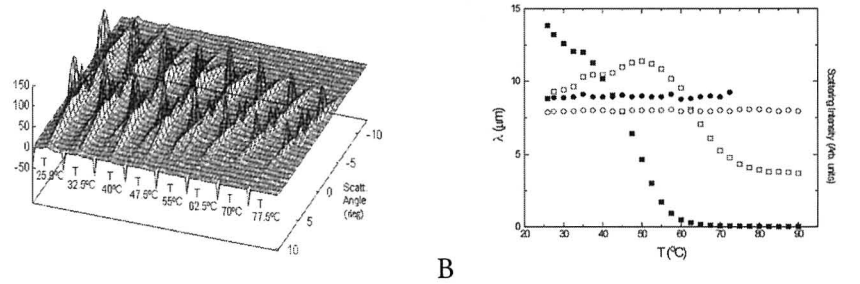


Figura 9 - Evolução dos padrões de dispersão de luz com a temperatura para o PU/PBDO 25/75, para estiramento igual a 1.05 (A) e variação da intensidade de dispersão (•, ○) e da periodicidade das bandas (■, □) com a temperatura, para o PU/PBDO 25/70, para as duas periodicidades presentes (B). Retirada da referência [32] com a autorização da Taylor and Francis.

Ensaios de microscopia electrónica de transmissão (TEM) mostraram que as membranas contendo uma fracção de polibutadieno menor que 0.6 apresentam morfologias de separação de fases enquanto que as membranas contendo maior

fracção de polibutadieno apresentam uma morfologia uniforme onde não existe separação de fases [33]. Através dos resultados de DMTA e TEM concluímos que em membranas com fracções menores que 0.6, ocorre a separação de fases entre os dois segmentos flexíveis. Entretanto esta segregação diminui com o aumento da fracção de polibutadieno na membrana até que para fracções maiores que 0.6 os dois segmentos flexíveis formam uma fase molecularmente miscível. Experiências de ATR-FTIR destas membranas demostraram que há formação de pontes de hidrogénio entre os segmentos rígidos (grupos ureia/uretana) e portanto há formação de agregados de grupos ureia/uretana [20]. Esta agregação varia em função da proporção dos dois componentes flexíveis, de facto, ocorre uma diminuição na agregação dos grupos ureia/uretana com o aumento da fracção de polibutadieno nas membranas. A técnica de espectroscopia de aniquilação de positrões foi utilizada para determinar o volume livre destas membranas contendo dois segmentos flexíveis [34]. Verificou-se que o volume livre das membranas diminui com o aumento da fracção de polibutadieno .

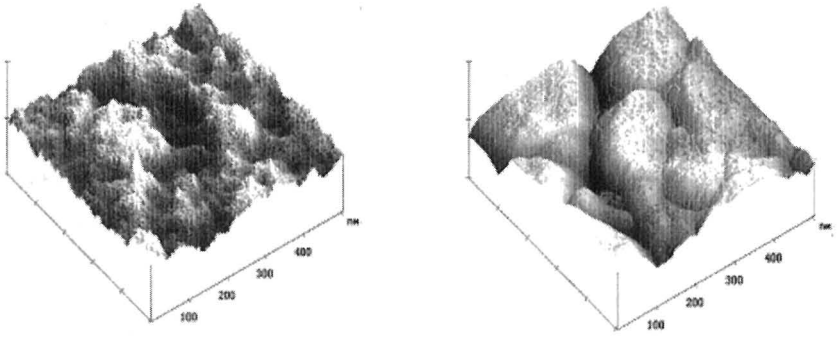


Figura 10 - Microscopia de Força Atómica para o PU/PBDO 40/60: (a) antes e (b) depois do estiramento [31].

Em relação às propriedades de permeação, verificou-se que estas variam com a composição das membranas e estão relacionadas ao comportamento de fases das membranas. Nas experiências de pervaporação foi verificada uma diminuição do fluxo de permeação e um aumento da selectividade com o aumento da fracção de polibutadieno nas membranas [29]. Nas experiências de permeação gasosa verificou-se que a permeabilidade das membranas aos gases diminui com o aumento da fracção de polibutadieno [35].

V.2 — Membranas de polinorbornenos

Uma nova classe de polinorbornenos foi sintetizada através de polimerização por adição com um catalisador à base de níquel. A caracterização por ressonância magnética nuclear confirma que a estrutura bicíclica do monómero é mantida e os resultados de WAXD demonstram que os polímeros são amorfos e apresentam uma elevada densidade de empacotamento. Estas propriedades e a rigidez das cadeias moleculares contribuem para as altas temperaturas de transição vítrea [36].

A síntese de membranas densas consiste na dissolução destes polinorbornenos em ciclohexano e a subsequente evaporação de solvente. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia de aniquilação de positrões (PAS) e determinação de densidade. O valor de 3.53 Å obtido por PAS para a dimensão característica do volume livre, confere a estas membranas a capacidade de actuarem como peneiros moleculares com as propriedades descritas na primeira linha da tabela X. Esta tabela apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (Tg), fracção de volume livre (FFV), as permeabilidades das membranas para vários gases e as suas selectividades (α). Estas propriedades relativas a polinorbornenos não substituídos são comparadas com as de polinorbornenos substituídos com grupos laterais alifáticos preparadas por Dorkenoon e colaboradores [37]. Na última linha desta tabela são apresentadas as características de membranas de polinorbornenos em que a estrutura cíclica do monómero não é mantida na polimerização.

Os polinorbonenos não-substituídos apresentam permeabilidades gasosas mais baixas que os polinorbornenos substituídos, mas por outro lado apresentam maiores valores de selectividades. Estes resultados estão relacionados com a rigidez das cadeias moleculares e com a elevada densidade de empacotamento, não usual em polímeros amorfos. Os baixos valores da fracção de volume livre dos polinorbornenos não substituídos estão de acordo com as características descritas e foram experimentalmente confirmados por PAS. Os valores referenciados para os outros polinorbornenos foram obtidos pelo método de Bondi.

TABELA X - Comparação de características e propriedades de permeação de vários tipos de polinorbornenos.

Tipo de poliborneno	Tg (°C)	FFV (%)	CO_2 (Barrer)	O_2 (Barrer)	N_2 (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{O_2/N_2}
PN [36]	300	6.1-11.5	49	10.8	2.7	18.1	4.0
Poli(5-metil-2-norborneno) [37]	380	19.22	396.3	89.2	24.1	16.4	3.7
Poli(5-butil-2-norborneno) [37]	350	17.04	141.9	33.3	11.2	12.7	3.0
Poli(5-hexil-2-norborneno) [37]	280	16.06	83.8	19.8	6.9	12.2	2.9
Poli(5-decil-2-norborneno) [37]	150	15.94	111.1	25.3	8.7	12.8	2.9
ROMP PN [38]	31	15.60	25.4	2.8	1.5	16.9	1.9

VI — Conclusões e perspectivas

As duas grandes classes de membranas:

- membranas assimétricas integrais de ésteres de celulose
- membranas homogéneas de poliureia/poliuretanas e polinorbornenos

são abordadas com perspectivas completamente diferentes. Em relação às primeiras, elas apresentam-se no mercado como membranas comerciais de grande utilização numa grande variedade de estruturas e para uma gama alargada de separações. Por este facto, a sua investigação é dirigida para a compreensão dos mecanismos de separação e para o desenvolvimento de modelos de transporte para a previsão do seu comportamento em UF, NF e OI. Este objectivo só poderá ser atingido com a caracterização estrutural e físico-química de membranas preparadas em diferentes condições e que permita correlacionar parâmetros de síntese com parâmetros de caracterização e isto na perspectiva final destes últimos parâmetros poderem ser incorporados em modelos de previsão de permeação selectiva em UF, NF e OI.

Em relação às membranas homogéneas, o objectivo tem sido o desenvolvimento e a caracterização de novos polímeros e novas membranas de permeação gasosa. No caso das membranas de poliureia/poliuretana, elas apresentam além de propriedades de separação em pervaporação e permeação gasosa, propriedades mecânico-ópticas que estão a ser investigadas em ligação com as características estruturais e as condições de preparação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Elsevier, Taylor and Francis (http://www.tandf.co.uk) e ACS por terem cedido os direitos de autor de publicação das figuras.

VII — Bibliografia

[1] S. Loeb e S. Sourirajan, *Advance Chem. Ser.*, **1962**, 38, 117.

[2] P.M.Bungay, H.K. Londsdale, M.N. de Pinho, *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol.181, D.Reidel, Dordecht, **1986**.

[3] A. F. Ismail, N. Ridzuan, S. A. Rahman, Songklanakarin, *J. Sci. Technol.*, **2002**, 24, 1025-1043.

[4] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.

[5] R. Kesting, *Synthetic polimeric membranes*, John Wiley, New York, **1985**.

[6] R-C. Ruaan, T-H. Wu, S-H. Chen, J-Y. Lai, *J. Membr. Sci.*, **1998**, 138, 213-220.

[7] A. Bottino, G. Capanelli, A. Comite, *Desalination*, **2002**, 146, 35-40.

[8] H.J. Oh, W.Y. Kim, Y.S. Jeong, Y.S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22 (2), 194-198.

[9] K.J. Kim, S. H. Park, W. W. So, D.J. Ahn, S.J. Moon, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 211, 41-49.

[10] K.J. Kim, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.*, **1994**, 88, 104.

[11] P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, **1988**.

[12] D. F. Stamatialis, C.R. Dias, M.N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, **1999**, 160, 235-242.

[13] T. Matsuura, S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1981**, 20, 273.

[14] W.M. Deen, *AIChe J.*, **1987**, 33 (9), 1409.

[15] C.M. Tam, A. Y. Tremblay, *J. Membr. Sci.*, **1991**, 57, 271.

[16] M.J. Rosa, M. N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, **1994**, 89 (3), 235-243.

[17] M.J. Rosa, M.N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, **1997**, 131, 167-180.

[18] C. Jucker, M.M. Clark, *J. Membr. Sci.*, **1994**, 97, 37.

[19] M. Elimelech, W.H. Chen, J.J. Waypa, *Desalination*, **1996**, 95, 269.

[20] D. P. Queiroz, M. N. De Pinho, C. Dias, *Macromolecules*, **2003**, 36, 4195-4200.

[21] D. Murphy, M.N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, **1995**, 106, 245-257.

[22] D. F. Stamatialis, C.R. Dias, M.N. de Pinho, *Biomacromolecules*, **2000**, 1 (4), 564-570.

[23] C.R. Dias, M.J. Rosa, M.N. de Pinho, *J. Membr. Sci.*, **1998**, 138, 259-267.

[24] C. Dias, M.N. de Pinho, *J. Molec. Liq.*, **1999**, 80, 117-132.

[25] M.J. Rosa, M. N. de Pinho, M. H. Godinho, A. F. Martins, *Mol. Crystals Liq. Crystals*, **1995**, 258, 163.

[26] M. N Pinho, C. R. Dias, The role of the structure of water in the selective permeation of asymmetric cellulose esters, Workshop of *Nanofiltration, Euromembrane 2000*, Jerusalem, Israel, setembro, **2000**.

[27] M. N. Pinho, J. C. Bordado, M. M. Cipriano, Proceedings of the symposium on *Advances in Reverse Osmosis and ultrafiltration*, Toronto, **1988**, 303-314.

[28] M. M. Cipriano, A. Diogo, M. N. Pinho, *J. Membrane Sci.*, **1991**, 61, 65-72.

[29] C.-T. Zhao, M. N. Pinho, *Polymer*, **1999**, 40, 6089-6097.

[30] M. H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.-T. Zhao, M.N. de Pinho, *Macromolecules*, **2000**, 33, 7675-7678.

[31] M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.R. Dias, C.-T. Zhao, M.N. de Pinho, New mechanico-optical effects on a bi-soft polyurethane membrane, *Euromembrane 2000*, Jerusalem, Israel, setembro **2000**.

[32] M.H. Godinho, J.L. Figueirinhas, C.-T. Zhao, M. N. De Pinho, *Molecular Liquid and Liquid Crystals*, **2001**, 365, 447-457.

[33] D. P. Queiroz, M. C. Gonçalves, M. N. de Pinho, submetido a publicação.

[34] M. F. F. Marques, C. L. Gil, P.M. Gordo, Zs. Kajcsos, A.P. de Lima, D.P. Queiroz, M.N. de Pinho, *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, 68, 573-576.

[35] D. P. Queiroz, M. N. Pinho, *Desalination*, **2002**, 145, 379-383.

[36] C.-T. Zhao, M. R. Ribeiro, M. N. de Pinho, V. S. Subrahmanyam, C. L. Gil, A. P. de Lima, *Polymer*, **2001**, 45, 2455-2462.

[37] K. D. Dorkenoo, P.H. Pfrom, M.E. Rezac, *J. Polym. Sci., Part B*, **1998**, 36, 797.

[38] Y.P. Yampol'skii, N.B. Bespalova, E.S. Finkel'shtein, V.I. Bonder, A.V. Popov, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872.

Ana Vera Machado
José António Covas *

II.4 — PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS POR PROCESSAMENTO REACTIVO

I — INTRODUÇÃO

A extrusão reactiva combina num único processo a extrusão (isto é, a produção contínua de perfis com uma secção transversal específica) e as reacções químicas conducentes ao desenvolvimento de materiais. Esta técnica tem vindo a impor-se como uma ferramenta importante de diversificação de materiais com aplicação comercial, nomeadamente na preparação (polimerização), modificação química (enxerto, reticulação, funcionalização e degradação controlada) e compatibilização de polímeros. De facto, a utilização da extrusora como reactor permite: i) a produção contínua de materiais, ii) a execução de reacções em ambiente fluido, na ausência de solventes, (ii) a indução de várias reacções numa só etapa, (iii) a execução de múltiplas operações, como alimentação secundária e desvolatilização e iv) a pressurização (entre 0 a 100 MPa) e o aquecimento dos materiais (entre 50 a 400 °C) numa gama apropriada [1-3].

Assim, poliolefinas, POs, (polietileno, PE, polipropileno, PP, copolímeros de etileno e propileno, EPM e copolímeros de blocos de estireno-etileno-butadieno-estireno, SEBS) modificadas com anidrido maleico são produzidas em larga escala desde os anos cinquenta, existindo mais de 2000 patentes e 750 artigos científicos cobrindo a sua produção, estrutura e aplicação [4]. A combinação de grupos polares reactivos com uma cadeia apolar confere propriedades interfaciais interessantes, pelo que estes materiais são utilizados para promover a adesão entre poliolefinas e polímeros polares (poliamidas e poliésteres), metais, materiais inorgânicos (vidro, sílica, talco) e naturais (madeira e papel) [1-5]. Para além do efeito do aumento de polaridade, a reactividade química do anidrido maleico com outros grupos funcionais (amina, amida, álcool, oxazolina, isocianato e óxido de metal) tem vindo a permitir a compatibilização de misturas de poliolefinas com polímeros polares. Assim, em 1975 foram introduzidas no mercado as poliamidas super-tenazes (misturas de

* Instituto de Polímeros e Compósitos, Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

poliamida, PA, com POs modificadas), sendo progressivamente desenvolvidos novos materiais com constituição química, morfologia e propriedades controladas (por exemplo, misturas de polióxido de fenileno/poliamida, PPO/PA, ou policarbonato/poliamida, PC/PA) [1,6-9]. A mistura de polímeros, em que se desenvolvem materiais que combinam as propriedades dos polímeros seus componentes, é presentemente uma das principais estratégias de desenvolvimento de materiais com especificações mais avançadas (Tabela I).

TABELA I – Exemplos de misturas comerciais de polímeros.

Mistura	Propriedades Principais	Nome comercial	Produtor
PPO/PS	Resistência ao calor, tenacidade, processabilidade, baixo custo, baixa absorção de humidade	Noryl	G. E. Plastics
PA/ABS	Resistência química e ao calor, baixo custo, impacto a baixa temperatura	Triax	Monsanto
PA/elastómeros	Tenacidade, resistência à fadiga, resistência química e ao calor	ZytelST	DuPont
PPO/PA	Resistência química e ao calor, absorção de água, estabilidade dimensional	Noryl GTX	G.E. Plastics
ABS/PC	Resistência ao calor, processabilidade, impacto a baixa temperatura.	Pulse	Dow
PPO/PBT	Resistência ao calor, estabilidade dimensional, processabilidade.	Gemax	G.E. Plastics
PET/elastómero	Rigidez, tenacidade e resistência ao calor	Rynite SST	DuPont
PBT/elastómero	Resistência química, rigidez e tenacidade	Valox VCT	G.E Plastics
PC/PBT	Impacto e rigidez numa gama larga de temperaturas, resistência química	Xenoy	G.E. Plastics
SMA/PC	Baixo custo e processabilidade	Arloy	Arco
PC/PET	Impacto a baixa temperatura, resistência química e aos UV	Makroblend	Mobay
SMA/ABS	Resistência ao calor, impacto e baixo custo	Cadon	Monsanto
ABS/PVC	Efeito retardador de chama, processabilidade e baixo custo	Lustran	Monsanto
PA/PE	Resistência química e ao calor, propriedades barreira	Selar RB	DuPont
PP/EPDM	Impacto a baixa temperatura, estabilidade dimensional, resistência química	Kelburon	DSM

Apesar do potencial referido, a extrusão reactiva tem também algumas limitações, nomeadamente: i) os tempos de residência são em geral pequenos, o que tem implicações desfavoráveis nos graus de conversão, ii) a polaridade do meio é fixa, iii) a viscosidade do meio é muito elevada e iv) há dificuldade no controlo da temperatura, em especial para elevados calores de reacção. Além disso, o custo do equipamento é significativo e o processo é complexo (é necessário adaptar a configuração da extrusora à reacção química, mas a natureza do escoamento dificulta o conhecimento do ambiente termo-mecânico desenvolvido no interior da máquina). Não surpreende, por isso, o esforço de I&D que a extrusão reactiva continua a concentrar por parte da comunidade científica.

A presente contribuição destaca a componente química da extrusão reactiva, e tem por objectivo discutir os principais tipos de reacções que podem ser conduzidas na extrusora, ou seja, reacções de polimerização em massa, modificação química de polímeros pré-existentes e compatibilização *in situ* de misturas de polímeros imiscíveis, bem como a sua evolução ao longo do eixo da máquina. Essa discussão é precedida pela identificação dos requisitos da técnica e por uma breve introdução ao comportamento das extrusoras normalmente utilizadas.

II — REQUISITOS DA EXTRUSÃO REACTIVA

Para sintetizar um polímero/copolímero a partir do monómero/mistura de monómeros, são realizadas reacções de polimerização em massa, de condensação ou radicalares, dependendo da estrutura química do(s) monómero(s). A modificação química de um polímero pode ser conseguida através de:

- reacções de enxerto, envolvendo a inserção de um monómero como grupo lateral da cadeia principal do polímero;
- reacções de reticulação/acoplamento, em que o polímero reage com um agente polifuncional de acoplamento ou de ramificação, formando-se ligações químicas entre as cadeias, que aumentam a massa molecular;
- degradação controlada, isto é, degradação do polímero de massa molecular elevada através da cisão das macromoléculas, geralmente com o objectivo de reduzir tanto a massa molecular como a sua distribuição;

- modificação de grupos funcionais existentes no polímero, por reacção com uma espécie de massa molecular baixa, ou com o grupo funcional de outro polímero.

Finalmente, na compatibilização de misturas formam-se, durante o processamento, copolímeros por reacção entre os grupos funcionais das cadeias macromoleculares presentes.

A extrusão reactiva envolve uma série de etapas, que incluem tipicamente a alimentação e fusão dos componentes, a sua mistura distributiva e dispersiva, a reacção, a desvolatilização e a pressurização para escoamento através da fieira. Trata-se de um processo de considerável complexidade, uma vez que algumas das etapas supra são simultâneas, sendo portanto necessário compatibilizar o sistema químico com as características da extrusora enquanto reactor. Assim [1, 10-12]:

- a reacção química deve ter baixa energia de activação e o tempo de reacção deve ser curto, para que ocorra e se complete dentro da extrusora;
- as ligações químicas que se formam devem ser estáveis, para que subsistam em processamentos posteriores;
- tanto os reagentes como o produto, devem ser estáveis às temperaturas de processamento;
- os subprodutos da reacção devem poder ser removidos facilmente.

Por sua vez, a extrusora deve assegurar:

- a possibilidade de adição dos reagentes em diferentes localizações ao longo do parafuso;
- a capacidade de remover reagentes remanescentes ou subprodutos, via desvolatilização;
- a existência de uma zona de reacção suficientemente longa;
- o funcionamento em atmosfera inerte, se necessário;
- boa geração de área interfacial para eficientes mistura e transferência de calor e massa;
- o controlo eficiente da pressão, da temperatura e do tempo de residência;

III — Equipamento

As extrusoras monofuso utilizadas no processamento de polímeros, foram inicialmente adoptadas para a extrusão reactiva. No entanto, as limitações inerentes em termos da maioria das especificações apresentadas na secção

anterior, induziram a divulgação progressiva das máquinas de duplo-fuso co-rotativas engrenadas, que apresentam um conjunto de características particularmente adequadas à extrusão reactiva [13,14]:

- os parafusos e o cilindro têm construção modular, pelo que a geometria da extrusora pode ser adaptada às necessidades de cada formulação;
- a modularidade permite também a inserção de múltiplas aberturas laterais para alimentação sequencial de reagentes, outros polímeros, aditivos, cargas ou reforços, bem como para desvolatilização (se necessário, assistida por vácuo);
- os parafusos são construídos juntando elementos individuais disponíveis, que têm geometrias distintas, sendo portanto possível estabelecer perfis onde a localização da fusão e a intensidade da mistura são conhecidas *a priori*;
- o operador pode controlar separadamente o débito, Q, a velocidade de rotação dos parafusos, N e a temperatura do cilindro, T, pelo que se podem estimar razoavelmente as pressões locais, a temperatura média do fundido e o tempo médio de residência.

Como o nome indica, estas máquinas são essencialmente constituídas por um cilindro oco (cuja cavidade tem uma secção transversal em forma de ∞), dentro do qual rodam na mesma direcção dois parafusos paralelos engrenados. O material, proveniente de um alimentador volumétrico ou gravimétrico, avança ao longo do canal de um dos parafusos, passa para o adjacente na zona de engrenamento e assim sucessivamente, descrevendo um percurso em 8. Como os canais dos parafusos estão parcialmente cheios, não existe geração de pressão, a condução de calor é ineficaz, mas induz-se boa mistura distributiva. Na prática, esta geometria básica da extrusora, constituída por elementos de transporte, é separada por sequências de discos malaxadores e/ou elementos com rosca de inclinação oposta (ver figura 1). O ângulo de desfazamento dos primeiros determina a sua função: ângulos positivos contribuem para o transporte, e provocam alguma mistura, ângulos neutros aumentam o tempo de residência, pressurizam o material e provocam mistura intensa, ângulos negativos pressurizam e fundem rapidamente o material por acção conjunta da condução de calor e do esmagamento mecânico, enquanto geram eficazmente área interfacial. Os elementos de rosca com inclinação oposta têm um efeito semelhante a estes últimos ou, se colocados a juzante dos blocos malaxadores, majoram o efeito global do conjunto. Assim, na figura 1 o material proveniente do alimentador funde no bloco de discos malaxadores a montante, enquanto se

gera área interfacial imprescindível à extrusão reactiva. O segundo bloco mistura contribui para mais mistura dispersiva. Finalmente, o terceiro bloco assegura selagem a montante, para que se possa proceder à desvolatilização. A figura 1 mostra igualmente o perfil axial de pressão, sendo possível observar que os canais dos parafusos enchem (e portanto desenvolve-se pressão) antes e durante a travessia de um bloco de mistura ou fieira. Para cada temperatura, T, as variáveis operatórias Q e N permitem controlar o grau médio de enchimento dos canais e o nível médio das tensões termo-mecânicas.

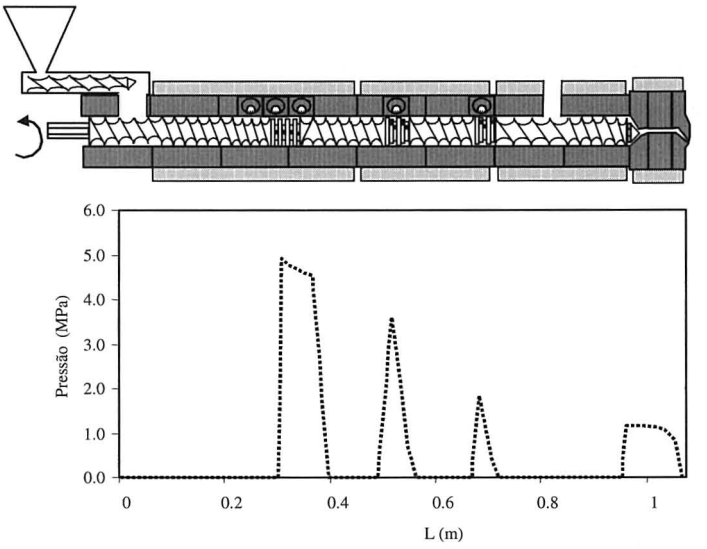


Figura 1 - Configuração da extrusora com as válvulas de recolha e perfil de pressão.

Face à complexidade do funcionamento destas máquinas, a investigação em extrusão reactiva privilegiou o estudo do efeito da percentagem dos reagentes/componentes da formulação, ou das condições operatórias, na morfologia e nas propriedades do material desenvolvido à saída da fieira, tendo-se acumulado relativamente pouco conhecimento sobre a evolução dos processos físicos, químicos e morfológicos ao longo da extrusora [1-3]. Ora, esta informação é necessária para que se possa optimizar a extrusão reactiva à escala industrial. Por esse motivo, os autores desenvolveram um dispositivo de recolha rápida de amostras da extrusora [15] que, como mostra ainda a figura 1, pode ser localizado em qualquer ponto da máquina onde se desenvolva pressão interna. Como é precisamente nestes pontos que se prevêem as variações mais significativas de morfologia, conversão química, ou resposta reológica dos

sistemas poliméricos, estes dispositivos revelaram-se importantes ferramentas de monitorização, existindo cooperação intensa com diversas instituições académicas e industriais.

IV — POLIMERIZAÇÃO

Na polimerização em massa, um monómero ou mistura de monómeros é convertido/a num polímero de elevada massa molecular, podendo ser realizadas polimerizações radicalares ou por condensação, consoante a estrutura química do monómero. As primeiras são muito utilizadas para materiais acrílicos e estirénicos [16-22]. A reacção processa-se de acordo com o mecanismo clássico - iniciação, propagação e terminação por combinação, ou dismutação. A extrusora de duplo fuso permite obter altos rendimentos. Geralmente, é necessária uma atmosfera inerte para evitar reacções com o oxigénio, um sistema para alimentação de líquidos e uma porta para remoção do monómero que não reagiu, ou de produtos voláteis que se formem.

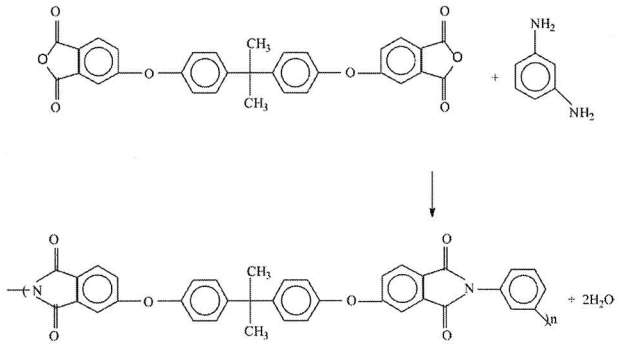


Figura 2 – Mecanismo da reacção de síntese da poliéterimida.

Nas reacções por condensação obtém-se um polímero à medida que se vão dando repetidas reacções entre os grupos funcionais e liberta-se um produto de baixa massa molecular, que pode ser água ou um álcool. Os poliésteres, poliamidas e resinas de melamina-formaldeído são exemplos de polímeros que podem ser sintetizados na extrusora de duplo fuso [23-25]. O equilíbrio da reacção deve ser deslocado no sentido do polímero para aumentar a conversão, para o que se torna necessário remover eficazmente o produto volátil de baixa massa molecular. A título de exemplo, a figura 2 descreve a reacção de

condensação do dianidrido de bisfenol A com diaminas aromáticas para produzir poliéterimida, polímero comercial (da General Electric) manufacturado por extrusão reactiva [25].

V — Modificação Química

V.1 — Reacções de Enxerto

As reacções de enxerto na extrusora envolvem um polímero fundido e um monómero, ou mistura de monómeros, de modo a inserir novos grupos na cadeia polimérica. Se forem enxertadas ramificações curtas, as propriedades químicas do novo material são diferentes das do polímero de origem; se as ramificações forem longas, as características físicas e mecânicas também serão distintas [1-4].

Geralmente, este tipo de reacções segue um mecanismo radicalar, sendo necessário utilizar um iniciador (frequentemente, um peróxido). O rendimento da reacção depende da eficiência do iniciador na captação de átomos de hidrogénio da cadeia polimérica, da reactividade recíproca entre o monómero e o centro activo e da importância das reacções paralelas. Assim, é importante ter em conta a natureza química e o tempo de meia-vida do peróxido (tempo necessário para a decomposição de 50% do peróxido), a capacidade do radical peróxido captar o protão da cadeia polimérica, a reactividade controlada do radical livre formado e a natureza química/reactividade do monómero. O iniciador e o monómero podem ser pré-misturados com o polímero sólido, ou adicionados ao polímero já fundido, através de uma abertura lateral na extrusora. O monómero que não reagiu e os produtos voláteis formados devem ser removidos.

As poliolefinas são frequentemente enxertadas com anidrido maleico (ou com ácidos e ésteres acrílicos), ou ainda com vinilsilanos.

V.1.1 — Enxerto de Anidrido Maleico

Os polímeros modificados com anidrido maleico têm grande aplicação, porque este aumenta a polaridade e a adesão, gera grupos funcionais que podem originar reticulação, ou outra modificação química e promove a compatibilização em misturas com polímeros polares. Como já se referiu, as

poliolefinas modificadas com anidrido maleico têm propriedades físicas e mecânicas similares às dos polímeros originais, mas podem ser utilizadas para a compatibilização *in-situ* de misturas imiscíveis de poliolefinas e poliamidas, que envolve a reacção dos grupos anidrido da poliolefina modificada com os grupos amina terminais da poliamida, formando um copolímero na interface.

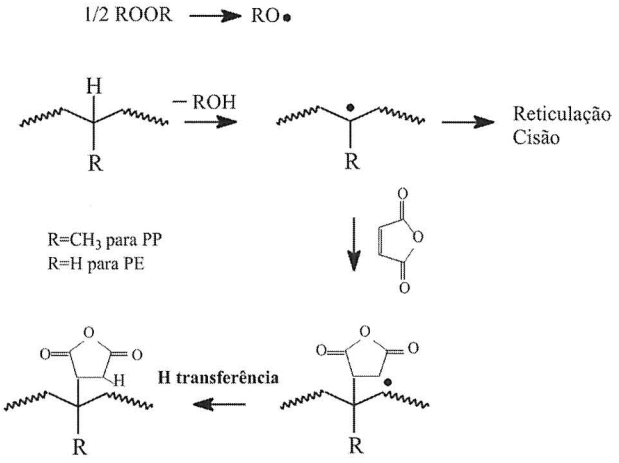


Figura 3 – Mecanismo de enxerto de anidrido maleico em poliolefinas.

Como mostra o mecanismo da figura 3 para o caso do enxerto de anidrido maleico em poliolefinas, os radicais livres são gerados através da decomposição do iniciador. Estes podem reagir com o monómero, o que leva à formação indesejada de homopolímero. No entanto, quando o radical capta um hidrogénio da cadeia polimérica, forma-se um macroradical. Este sofre reacções de enxerto, reticulação ou cisão, consoante a sua estrutura. Se o macroradical reagir com o monómero, este é inserido na cadeia principal formando um macroradical ramificado, que por sua vez pode reagir com mais monómeros formando enxertos mais longos, ou pode transferir um átomo de hidrogénio (da mesma ou de outra molécula de polímero), ficando assim com uma ramificação curta e formando um novo macroradical. Este passo de transferência é importante para a formação de novos macroradicais, pois repete o ciclo e aumenta a eficiência de enxerto [26-33].

Os autores [26] estudaram o efeito da estrutura da poliolefina no mecanismo da reacção, isto é, na quantidade de anidrido maleico enxertado e na reacções laterais de reticulação/degradação. Como se ilustra na figura 4, após um patamar inicial até cerca de 50% (em massa) de propeno, a quantidade de anidrido maleico enxertado diminui com o aumento deste. Por outro lado, a

figura 5 mostra que a viscosidade dinâmica relativa dos materiais modificados, que pode ser considerada como um indicador da ocorrência de reticulação/degradação, diminui com o aumento do conteúdo de propeno. Assim, pode concluir-se que a reticulação/ramificação é predominante em poliolefinas com baixo conteúdo de propeno e que a degradação ocorre sobretudo em poliolefinas com elevado conteúdo de propeno.

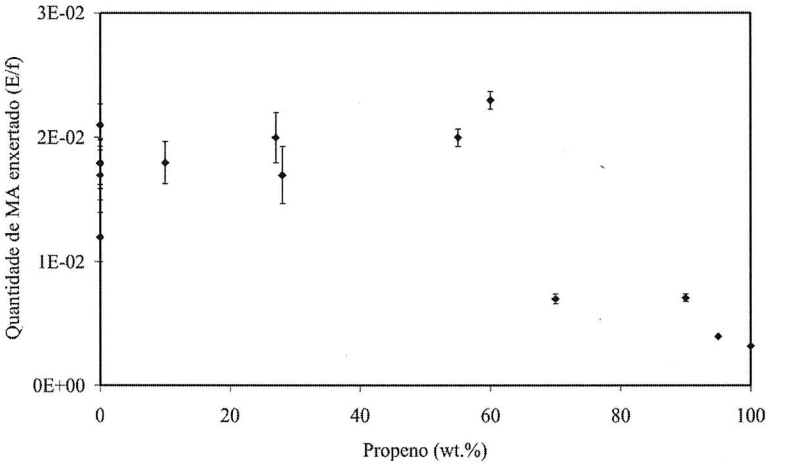


Figura 4 – Efeito do conteúdo de propeno na quantidade de anidrido maleico enxertado.

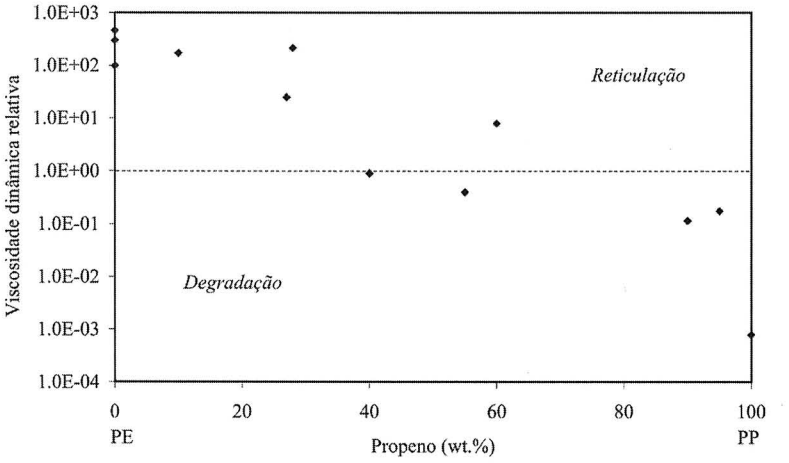


Figura 5 – Efeito do conteúdo de propeno na razão entre a viscosidade dinâmica da poliolefina modificada e a original (à frequência de $7x10^{-3}$ Hz).

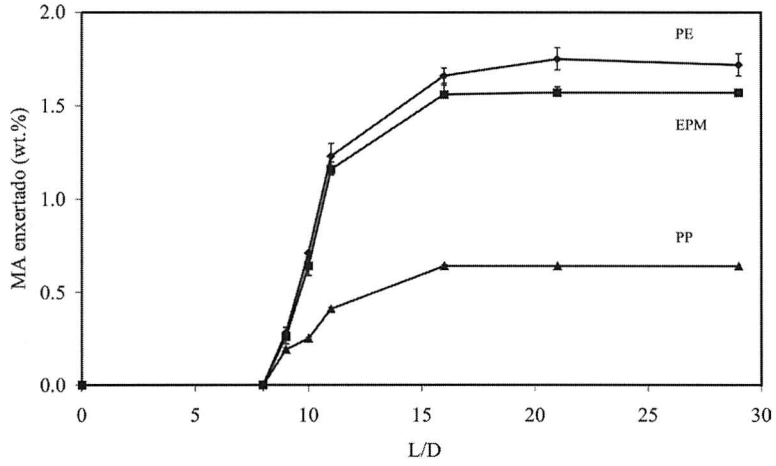


Figura 6 – Quantidade de anidrido maleico enxertado ao longo da extrusora para PE, EPM e PP (5 pcr MA, 1 pcr DHBP a 200 °C).

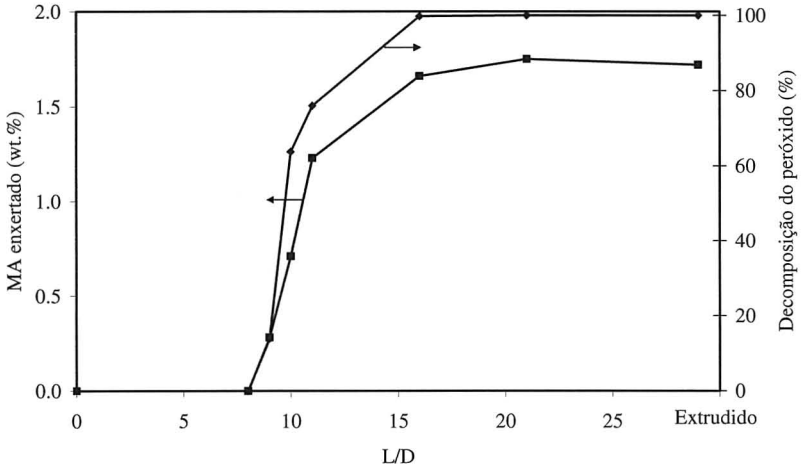


Figura 7 – Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE e decomposição do peróxido ao longo da extrusora (5 pcr MA, 1 pcr DHBP a 200 °C).

A evolução da reacção ao longo do eixo da extrusora para as diferentes poliolefinas, em condições de processamento idênticas, está representada na figura 6. A forma das curvas é independente da estrutura da poliolefina, verificando-se um aumento acentuado da quantidade de anidrido maleico enxertado na primeira parte da extrusora, coincidente com o bloco de discos malaxadores a montante, seguido de um patamar. Este comportamento está

relacionado com a decomposição do iniciador ao longo da extrusora, como se pode constatar na figura 7, que compara a evolução ao longo da extrusora da decomposição do iniciador - calculada a partir dos valores experimentais de temperatura, dos tempos locais de residência e das características do iniciador - e da quantidade de anidrido maleico enxertado, para o caso do polietileno [34]. A reacção começa com o início da decomposição do peróxido, a quantidade de enxerto aumenta significativamente com a decomposição e atinge-se um patamar quando a decomposição de peróxido é completa.

Embora seja necessário utilizar iniciador para produzir uma quantidade significativa de anidrido maleico enxertado, a figura 8 demonstra que não se obtém uma diferença significativa quando se aumenta a percentagem de peróxido de 0.5 para 1 pcr. Provavelmente, a presença de 0.5 pcr de peróxido gera radicais suficientes para captar o hidrogénio da cadeia de polímero e criar centros activos com os quais o anidrido maleico pode reagir. Como seria de esperar, a evolução da reacção ao longo da extrusora depende também do tipo de peróxido, tendo-se concluído que o peróxido de 2,2-di-t-butilbutano, BBP, o peróxido de di-t-butilo, DBP e peróxido de 2,5-dimetilo-2,5-di-t-butilhexano, DHBP, têm eficácia crescente.

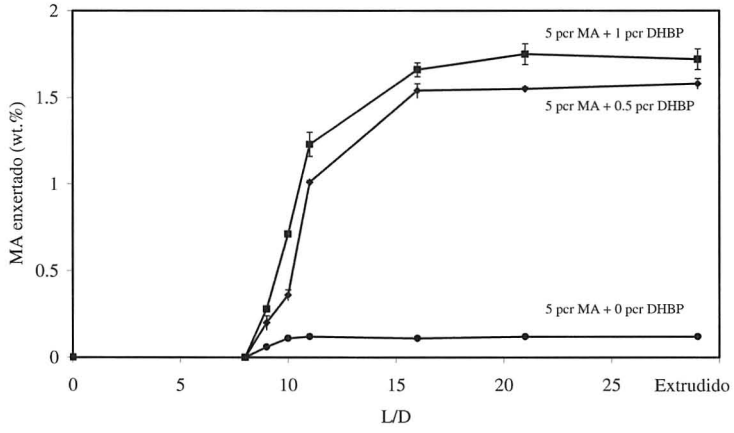


Figura 8 – Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE ao longo da extrusora, para diferentes formulações.

A eficiência do processo de enxerto de anidrido maleico depende ainda da configuração geométrica do sistema e das condições de processamento [35]:

- as zonas de mistura devem proporcionar a mistura eficiente de monómero, peróxido e polímero;

- a temperatura influencia a decomposição do peróxido, a solubilidade do monómero e peróxido no polímero fundido e os parâmetros reológicos (ver exemplo na figura 9).
- pressões elevadas melhoram a solubilidade de peróxido e monómero no polímero fundido.

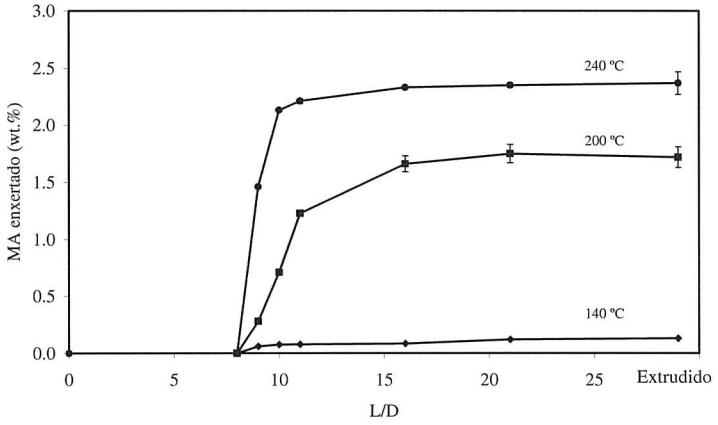


Figura 9 – Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE ao longo da extrusora, para várias temperaturas de processamento.

V.1.2 — Enxerto de Vinilsilano nas Poliolefinas

O enxerto por extrusão reactiva de vinilsilano em poliolefinas, com o auxílio de peróxidos, é seguido de reticulação na presença de água ou de um catalisador [1,36-39], de acordo com o esquema da figura 10. Este é um dos métodos utilizado industrialmente para produzir polietileno reticulado. A extrusora é alimentada com a pré-mistura de poliolefina, peróxido e silano insaturado. A decomposição do peróxido origina radicais livres, que por sua vez criam centros activos por captação de um átomo de hidrogénio, o que permite o enxerto nas moléculas, que possuem insaturações.

Para este tipo de reacções podem ser utilizados todos os tipos de compostos de silano que possuam um grupo vinilo para enxerto e um grupo hidrolisável, por exemplo, alcóxido, acilóxido ou amina. O composto mais usado é o trimetoxisilano de vinilo.

Um mecanismo diferente de reticulação ocorre na presença de um catalizador e envolve a extrusão de um polímero que possua um grupo éster pendente com um éster que contém uma função silano.

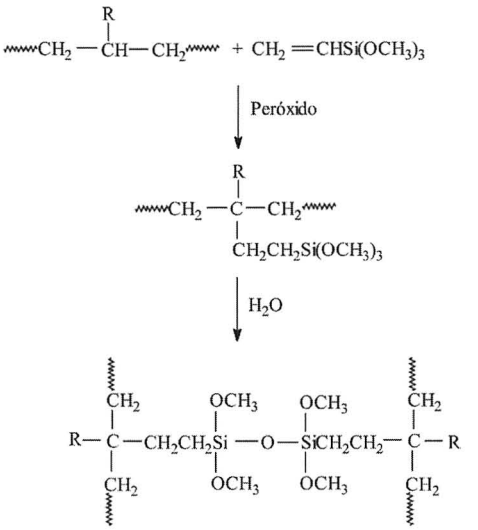


Figura 10 – Mecanismo de enxerto de vinilsilano em poliolefinas, seguido de reticulação.

V.2 — Degradação Controlada

A degradação de polímeros em extrusoras é frequentemente utilizada para obter variedades com desempenho mecânico similar, mas propriedades reológicas mais interessantes. Pela importância das aplicações, destacam-se as poliolefinas (em especial o polipropileno) e o politereftalato de etileno, PET (para produção de fibras [1]).

A estrutura química do PP comercial varia com a tecnologia de polimerização utilizada. Convencionalmente, a polimerização ocorre a temperatura e pressão moderada, usando sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta. O PP obtido tem uma distribuição larga de massas moleculares, que é função do tipo de catalisador.

Assim, torna-se necessário modificar o polímero original, produzindo variedades com distribuições mais estreitas, isto é, com características reológicas mais compatíveis com as diferentes técnicas industriais de processamento. Estando já disponíveis modelos do mecanismo de degradação que permitem correlacionar algumas características do polímero (por exemplo, massa molecular média), com parâmetros como a concentração de iniciador, a temperatura, o tempo de residência, etc [40-44]. A extrusão reactiva revelou-se

como técnica de grande potencial para essa operação, ainda no final da década de sessenta.

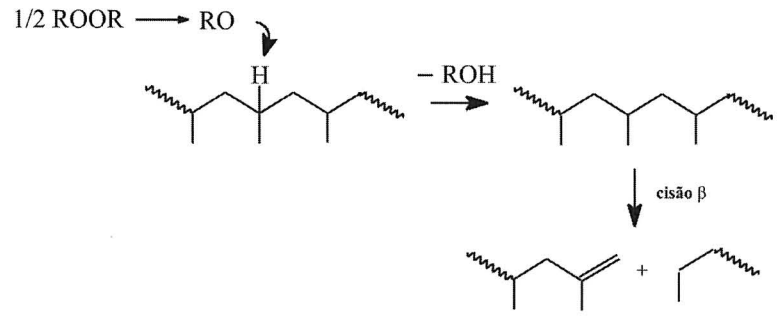


Figura 11 – Mecanismo de degradação controlada de PP.

As reacções de degradação no fundido podem ser induzidas por temperaturas e taxas de corte elevadas e pela presença de oxigénio. No entanto, para conseguir reactividades elevadas, utilizam-se peróxidos. A degradação do PP com peróxidos envolve os passos habituais de iniciação, cisão, transferência e terminação (ver figura 11). A quebra da cadeia de polímero é devida à acção dos radicais altamente reactivos criados pela decomposição do peróxido. O mecanismo geralmente aceite consiste na captura de um hidrogénio de um carbono terciário da cadeia carbonada, seguida da quebra da cadeia (cisão β). O processo pode ser terminado por combinação, ou por dismutação dos radicais poliméricos [45-47].

A selecção do peróxido é geralmente baseada no seu tempo de meia-vida (e da variação deste com a temperatura). Os peróxidos de dialquilo geram radicais suficientes às temperaturas típicas de processamento (180-240 °C), para que a reacção se complete num tempo de residência curto. Além disso, não evaporam a essas temperaturas, nem produzem odor ou cor no polímero. Os peróxidos de dialquilo mais utilizados industrialmente são o peróxido de 2,5-dimetilo-2,5-di-t-butilhexano, DHBP, o peróxido de 2,5-dimetilo-3-hexino-2,5-di-t-butilo, DYBP, o peróxido de di-t-butilo, DTBP e o peróxido de dicumilo, DCUP.

Tzoganakis e colaboradores [42] estudaram o efeito da adição de DHBP na degradação do PP na extrusora. De um modo geral, a distribuição deslocou-se para massas moleculares mais baixas, e a cauda correspondente a massas superiores foi sendo removida com o aumento da concentração de peróxido, uma vez que, como este capta preferencialmente hidrogénios terciários da cadeia

polímerica, as cadeias longas reagem mais rapidamente que as curtas, dado possuírem maior número destes centros activos. Por sua vez, os autores [48] investigaram a evolução da reacção ao longo da extrusora. A caracterização das amostras recolhidas por cromatografia de permeação gel (figura 12), revelou que as curvas de distribuição de massas moleculares se deslocam progressivamente para massas mais baixas, mas de forma mais brusca durante a primeira zona de mistura, ainda durante a fusão do PP. Esta evolução está de novo relacionada com a decomposição do peróxido, a qual é relativamente rápida nas condições utilizadas. Como seria de esperar, a viscosidade do polímero teve uma evolução similar, embora menos pronunciada.

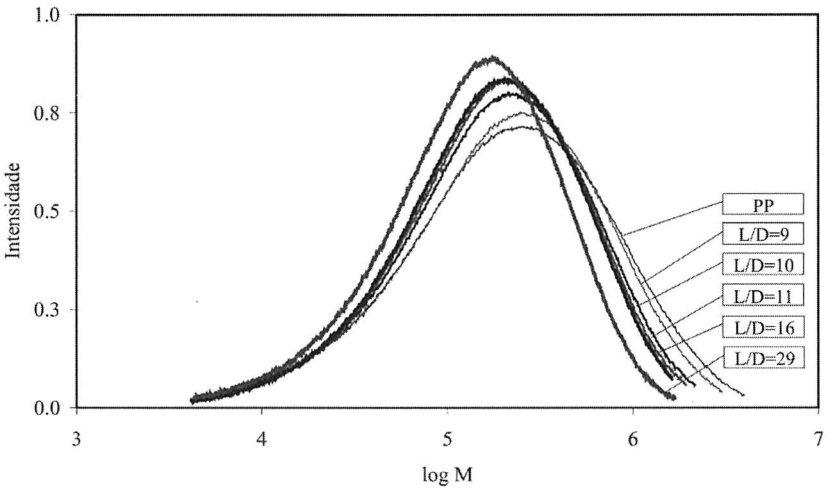


Figura 12 – Distribuição de massas moleculares de PP + 0.1 pcr DHDP ao longo da extrusora (75 rpm, 200 °C).

V.3 — Modificação de grupos funcionais

A extrusão reactiva tem sido também utilizada para modificar grupos funcionais de polímeros, como por exemplo grupos éster em copolímeros de etileno-acetato de vinilo, para formar materiais com propriedades diferentes, ou utilização em reacções de compatibilização de misturas. A reacção de modificação dos grupos éster pode ser feita logo após a polimerização, segundo o esquema da figura 13.

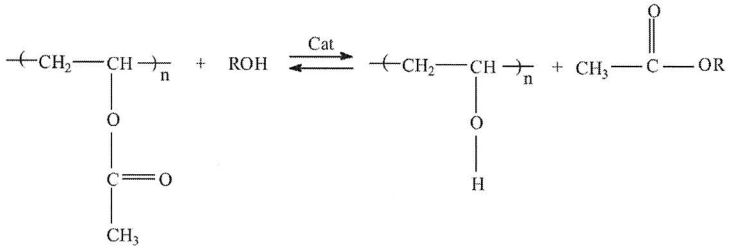


Figura 13 – Reacção de hidrólise de polímeros de acetato de vinilo.

Outro exemplo interessante de modificação é a aminólise de ésteres, ou seja, a conversão de grupos ésteres em amidas, utilizadas para modificar copolímeros de estireno e acrilato de metilo, SMA, com octadecilamina [49-51]. A figura 14 apresenta um exemplo de reacção de transesterificação entre o copolímero etileno-acrilato de metilo, EMA, com poliestireno monohidroxilado, PSOH, em que se forma o copolímero de enxerto EMA-g-PS.

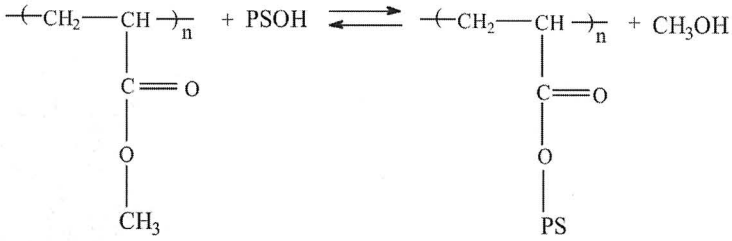


Figura 14 – Reacção de transesterificação entre polímeros.

VI — COMPATIBILIZAÇÃO *IN SITU* DE MISTURAS DE POLÍMEROS IMISCÍVEIS

VI.1 — Tipos de misturas

Como se referiu anteriormente, uma via versátil e económica de produzir novos materiais consiste em misturar alguns dos existentes [1,6-9]. Os componentes podem ser miscíveis ou imiscíveis. As misturas miscíveis são termodinamicamente compatíveis, isto é, têm uma só fase e uma só temperatura de transição vítrea. As propriedades podem ser previstas a partir das individuais de cada componente, em função da sua concentração. As misturas imiscíveis são multifásicas e têm temperaturas de transição vítrea e eventualmente, pontos de fusão correspondentes a cada um dos componentes. As propriedades dependem das dos componentes, da morfologia e da tensão interfacial [1,6-9,52-54].

Nas misturas termodinamicamente compatíveis a energia livre de Gibbs é negativa:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \qquad (1)$$

onde ΔG_m, ΔH_m e ΔS_m são a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia do processo de mistura, respectivamente. Como a entropia de mistura de polímeros é muito baixa, devido à conectividade e grande dimensão das macromoléculas, é necessário que a entalpia do processo seja negativa, isto é, que existam interacções específicas entre os diferentes componentes da mistura. Estas interacções podem ser ligações covalentes ou iónicas, ligações de hidrogénio, ião-dipolo, dipolo-dipolo ou aceitador-dador. Na prática, existentem poucos pares de polímeros com interesse comercial que sejam miscíveis (sendo o exemplo porventura mais conhecido o da combinação de polióxido de fenileno, PPO e de poliestireno, PS [8]).

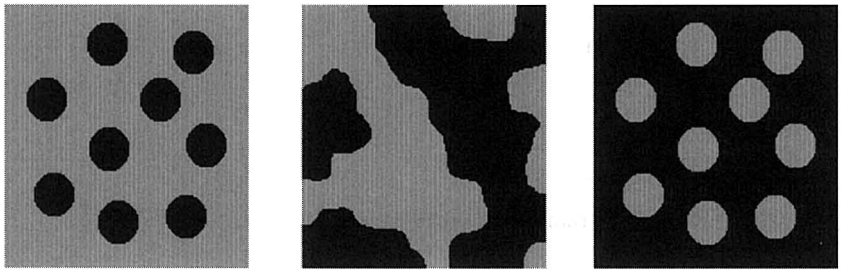


Figura 15 – Morfologias de misturas de polímeros imiscíveis. a) Polímero B (preto) disperso na matriz do polímero A, b) Fase co-contínua, c) Polímero A disperso na matriz de B.

As misturas imiscíveis são geralmente preparadas por mistura mecânica dos componentes no estado fundido, pelo que a morfologia multifásica desenvolvida, depende da estrutura química, das proporções e viscosidade dos componentes, bem como das condições de processamento [6-9,52]. Num sistema de duas fases, o componente em maior quantidade forma a fase contínua (ou matriz) e o segundo a fase dispersa (figuras 15a e 15c, respectivamente). Se as concentrações forem iguais, pode formar-se uma fase co-contínua (isto é, ambas as fases são contínuas, figura 15b). O tamanho das partículas da fase dispersa (entre 5-10 μm) depende da tensão interfacial e da

razão das viscosidades. Como a força interfacial é muito baixa, o desempenho mecânico é pobre.

Apesar de imiscíveis, as misturas podem tornar-se compatíveis, isto é, podem adicionar-se/formar-se compatibilizadores que controlam a morfologia e induzem assim uma melhoria significativa das propriedades. As misturas compatibilizadas são caracterizadas por terem boa adesão entre as fases e um tamanho de partículas da fase dispersa muito pequeno (0.1-3 μm), constituindo a maioria das misturas comercialmente importantes [6-8].

VI.2 — Técnicas de compatibilização

As técnicas disponíveis para a compatibilização são [1,6-9, 52]:
- adição de um compatibilizador antes, ou durante o processo de mistura;
- indução de interacções específicas não ligantes;
- introdução de reticulação numa fase;
- formação *in situ* de um compatibilizador durante o processo de mistura.

Podem usar-se copolímeros de bloco ou de enxerto como compatibilizadores de misturas de polímeros, desde que contenham segmentos miscíveis com cada um dos componentes. Pretende-se que quantidades significativas de copolímero se localizem na interface da mistura, reduzindo a tensão interfacial e o tamanho dos domínios da fase dispersa. Existe literatura abundante sobre o efeito da adição de copolímeros na adesão e nas propriedades das misturas [6-9,52-58].

Podem citar-se como exemplos de compatibilização por interacções físicas [8]: i) polietileno-co-acetato de vinilo-co-monóxido de carbono, polióxido de alquileno, poliacrilatos, poliacetato de vinilo, ou poliestéres, com policloreto de vinilo, PVC, com ligações de hidrogénio, (ii) ionómero de PS/polióxido de alquileno, com interacção ião-dipolo, iii) poliacetato de vinilo ou poliacrilatos com poliflureto de vinilideno, via interacções dipolo-dipolo e iv) misturas de poli(w-(3,5-dinitrobenzoil-hidroxi-metacrilato)) de alquilo com poli(2-(N-carbazolil-metacrilato)) de etilo, com interacções dador-aceitador. Geralmente, estas interacções são fracas e, por isso, é necessário existir um grupo de interacção por cada unidade estrutural, isto é, para haver compatibilização deve adicionar-se quantidades elevadas dos componentes, o que pode afectar tanto as propriedades do sistema, como a rentabilidade económica do processo.

A reticulação de uma fase (que se torna a dispersa) estabiliza a morfologia, facilitando processamentos posteriores [6,52]. O efeito da reticulação é semelhante à formação de copolímeros de bloco ou de enxerto, embora haja

apenas formação de ligações entre moléculas do mesmo polímero, por acção de compostos de baixa massa molecular. Este processo é utilizado industrialmente na produção de termoplásticos vulcanizados [59-64], que consistem em misturas de um termoplástico (PP) com um elastómero (EPDM), que é reticulado durante a fase de mistura. Obtém-se um compromisso entre processabilidade (típica de um termoplástico) e elasticidade (similar à da borracha).

Finalmente, pode compatibilizar-se misturas imiscíveis formando *in situ* os copolímeros em bloco, ou enxertados, durante o processo de mistura dos polímeros [1,6-9,53,65-70], misturas reactivas. O aproveitamento do potencial das extrusoras de duplo fuso como misturadores contínuos de alta velocidade tornou-se a força motriz do interesse nas técnicas de mistura reactiva.

VI.3 — Formação *in situ* de compatibilizadores

Como a compatibilização é conseguida com a formação de um copolímero de bloco ou de enxerto, os polímeros candidatos à mistura têm de possuir grupos funcionais que possam reagir entre si. Muitos polímeros comerciais têm grupos funcionais terminais reactivos, tais como carboxilo (poliamidas, poliésteres), amina (poliamidas), ou hidroxilo (poliésteres). Outros, têm grupos funcionais ao longo da cadeia principal, ou em ramificações, tais como ésteres poliacrílicos, ésteres poliacrílicos de metilo, ácido poliacrílico, copolímeros de anidrido maleico e PVC. No caso das poliolefinas não existem grupos funcionais, mas podem enxertar-se anidridos, epóxidos, ácidos carboxílicos e ésteres, como se referiu anteriormente.

A figura 16 ilustra a formação *in situ* de copolímeros, por reacção entre os grupos funcionais dos polímeros durante o processo de mistura. A reacção ocorre preferencialmente na interface, onde é necessário formar ligações entre os dois polímeros, melhorando a adesão interfacial (redução de tensão), reduzindo a dimensão dos domínios da fase dispersa e melhorando as propriedades físicas dela dependentes. Trata-se por isso do método preferido industrialmente. Os compatibilizadores gerados podem ter arquitectura variada (dibloco, tribloco, enxertado ou tipo pente). Podem ainda formar-se copolímeros de blocos alternados, a partir da reacção entre homopolímeros, tais como éster-éster, amida-amida e éster-amida (por exemplo, na mistura de PET (polímero A) com politereftalato de butilo, PBT, (polímero B), forma-se um copolímero de blocos

alternados, do tipo $(AB)_n$). A figura 17 mostra a formação de um copolímero do tipo pente, por reacção entre uma molécula de polímero com múltiplos grupos reactivos ao longo da cadeia e outra monofuncional num dos extremos (por exemplo, PO modificada com anidrido maleico (multifuncional) e uma poliamida (monofuncional)). Poderá ainda formar-se um gel, se existirem mais de dois grupos funcionais em cada uma das moléculas funcionalizadas.

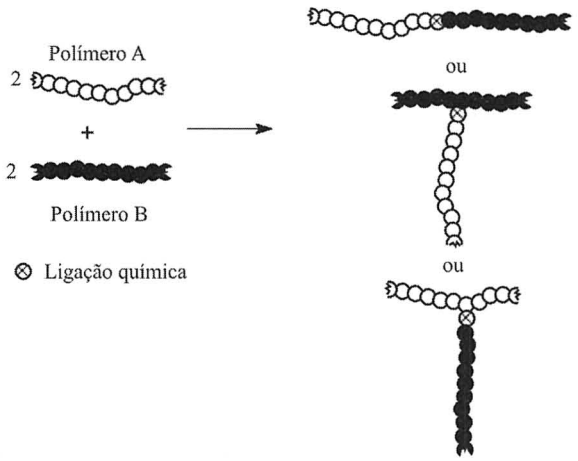


Figura 16 - Formação *in situ* de copolímeros de blocos ou de enxerto.

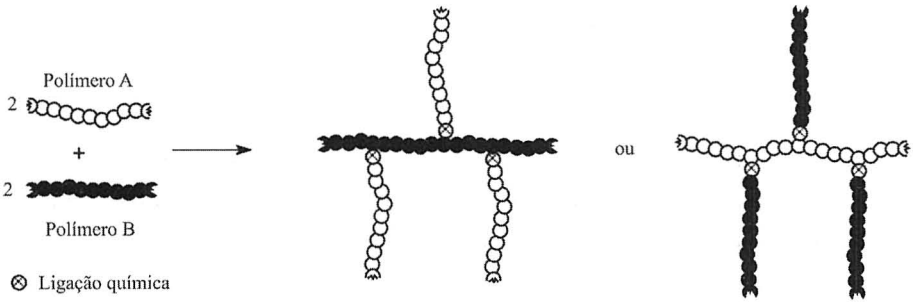


Figura 17 - Formação *in situ* de um copolímero enxertado, tipo pente.

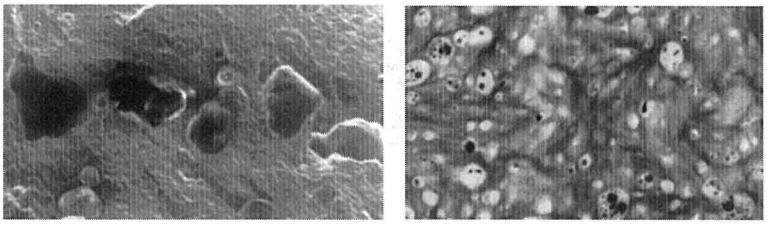
Tem sido testada a possibilidade de misturar poliolefinas com uma grande variedade de polímeros contendo grupos reactivos (nomeadamente anidrido maleico, ácido carboxílico, derivados do ácido carboxílico, hidróxidos, epóxidos e grupos com interacções iónicas). No entanto, o anidrido maleico, MA, é claramente o mais utilizado, pelo que a tabela II exemplifica algumas misturas estudadas.

TABELA II – Misturas de poliolefinas funcionalizados com anidrido maleico, MA.

Polímero	Grupo reactivo	Mistura	Reacção	Desempenho
EPR	MA enxertado	PA6/EPR	Imidação	Impacto Morfologia
		PA6,6/EPR	Imidação	Impacto
		PBT/EPR	Permuta-éster	Impacto
EPDM	MA enxertado	PA6/EPDM	Imidação	Impacto
PE	MA enxertado	PA6/PE	Imidação	Impacto Morfologia
		PS/PE	Abertura de	Morfologia
		PE/EPDM	anel Iónica	Tracção
PP	MA enxertado	PA6/PP	Imidação	Impacto Morfologia
		PP/NBR	Amidação	Tracção
		PP/EPR	Esterificação	Impacto

VI.4 — Mistura ao longo da extrusora

As misturas de poliolefinas modificadas com anidrido maleico e poliamidas têm grande impacto comercial. A morfologia e as propriedades (ver figuras 18 e 19) dependem entre outros factores, da concentração de grupos amina terminais da poliamida e dos grupos anidrido ou ácido das poliolefinas, de modo a originar quantidades adequadas de copolímero [67,68]. As figuras 20 e 21 mostram a evolução da reacção e o desenvolvimento morfológico ao longo da extrusora. Ambos são rápidos e ocorrem na primeira parte da extrusora, durante a fusão dos polímeros. A resposta viscoelástica linear do sistema pode ser correlacionada com a conversão química e/ou a morfologia presentes, pelo que a caracterização reológica é uma ferramenta interessante para monitorizar a evolução dos processos [69]. A correlação entre a resposta e a morfologia de misturas de polímeros tornou-se um tópico de investigação experimental e teórica intensa [71,72].



a b

Figura 18 – Efeito da quantidade de MA na morfologia da mistura PA-6/EPM; a) sem MA; b) com 0.49% MA.

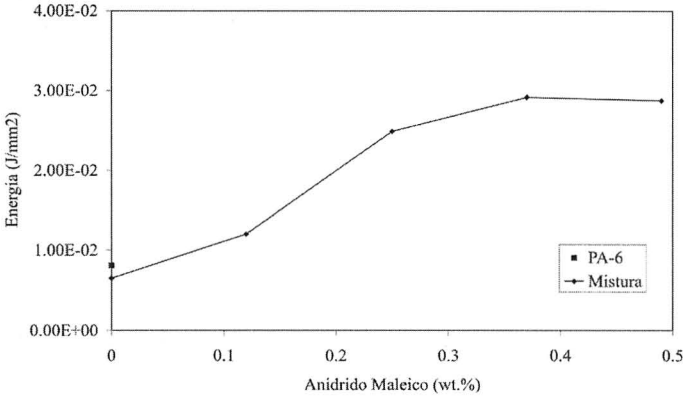


Figura 19 – Efeito da quantidade de MA nas propriedades de impacto de PA-6/EPM.

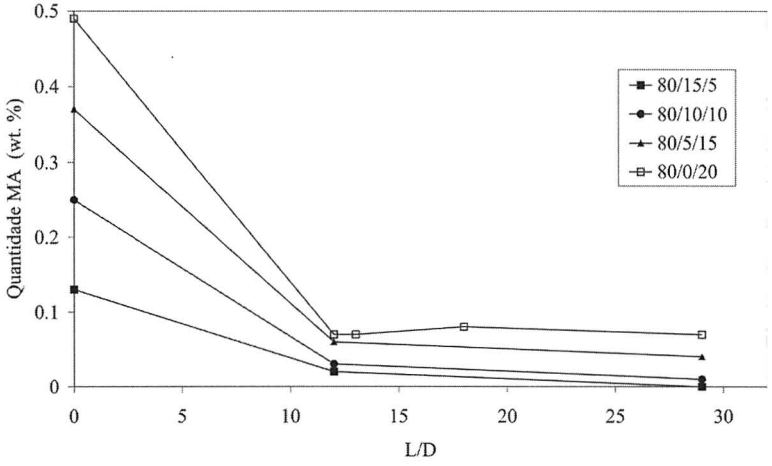


Figura 20 – Evolução da reacção química ao longo da extrusora para a mistura PA6/EPM/EPM-g-MA.

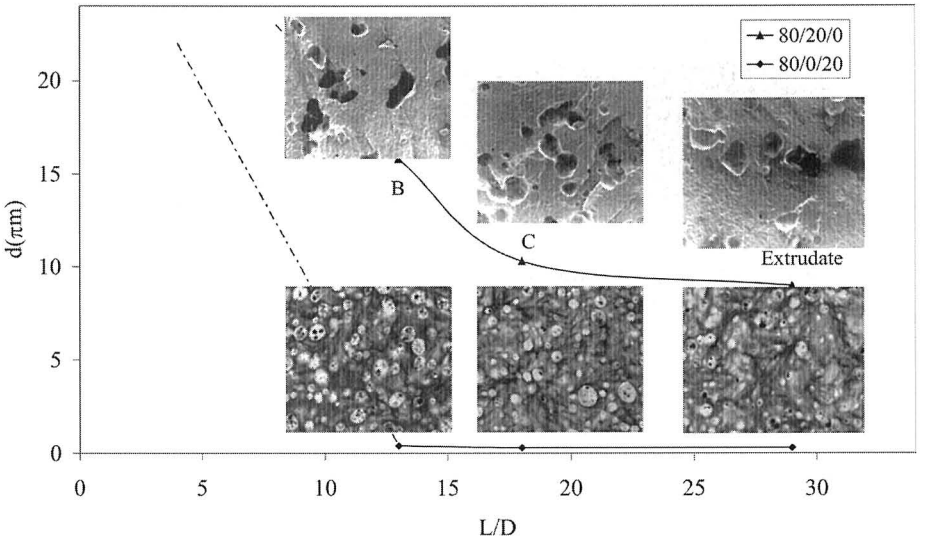


Figura 21 – Evolução morfológica ao longo da extrusora para a mistura PA6/EPM/EPM-g-MA.

Com o objectivo de obter informação mais detalhada sobre as características da zona interfacial, os autores procuraram retardar a taxa de evolução do processo, utilizando para o efeito velocidades baixas de rotação dos fusos e temperaturas inferiores na primeira parte da extrusora. Recolheram-se amostras ao longo do primeiro bloco de mistura, como a representada na figura 22 [68]. Na imagem global obtida por microscopia electrónica de varrimento, SEM (figura 22a), é possível observar a borracha fundida envolvendo um grânulo de PA-6, bem como pequenas quantidades de PA-6 já fundido e disperso na borracha. Este facto torna-se mais claro quando a PA-6 é removida com ácido fórmico (figura 22b). A análise da amostra por microscopia electrónica de transmissão, TEM, mostra que a zona da interface tem morfologia muito heterogénea, ou seja, o processo de dispersão é muito complexo (figura 22c). A ampliações elevadas (figura 22d), podem mesmo observar-se domínios de borracha perpendiculares à superfície da PA-6. A formação destas estruturas deverá estar relacionada com os mecanismos de micro-mistura associados à geração de área interfacial, que carecem ainda de clarificação.

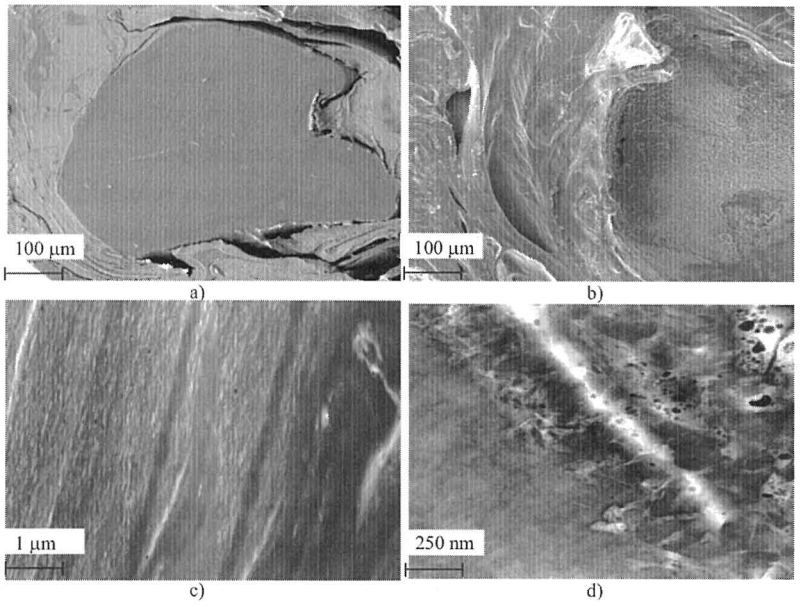


Figura 22 – Morfologia da mistura PA-6/EPM-g-MA (80/20; w/w) L/D=11: a) imagem SEM da amostra b) Amostra após dissolução da PA-6 (SEM), c) Interface (TEM) e d) Ampliação da interface (TEM).

VII — CONCLUSÕES

Ao longo das secções anteriores discutiram-se, de forma necessariamente superficial, as reacções envolvidas nas principais vias de preparação de novos materiais utilizando extrusão reactiva. Alguns tópicos importantes, como o efeito da formulação nas propriedades, o efeito da geometria e operação do equipamento, ou os avanços na modelação matemática envolvendo a interacção entre o escoamento e a cinética da reacção, foram mesmo quase ignorados. No entanto, parece evidente o potencial da extrusão reactiva, em particular na compatibilização *in-situ* de misturas de polímeros, até porque uma vez consumado o investimento em equipamento, os custos envolvidos no desenvolvimento de cada sistema específico são reduzidos.

Tendo-se concluído que a maior parte das reacções é rápida e ocorre logo durante o escoamento através da primeira zona de mistura dos parafusos, parece evidente que deve ser possível utilizar o restante comprimento das extrusoras para a realização de operações complementares, como a inserção de reforços

(por exemplo, fibras longas), preparando-se desta forma sistemas complexos numa única etapa.

A extrusão reactiva deverá também ter um impacto significativo na reciclagem de plásticos. Os lixos urbanos contêm vários polímeros, pelo que a produção de algumas misturas poderá revelar-se tecnológica e comercialmente mais favorável do que a separação integral e a reciclagem mecânica dos vários constituintes. No entanto, a produção destas misturas é um desafio em termos de compatibilização, dada a gama de materiais envolvidos com características muito distintas.

VIII — BIBLIOGRAFIA

[1] M. Xanthos (Ed.), *Reactive Extrusion*, Hanser Publishers, New York, **1992**.

[2] M. Lambla, *Reactive Extrusion: A new tool for the diversification of polymeric materials, In Rheological Fundamentals of Polymer Processing*, J. A. Covas, *et al.* (Eds.) Kluwer, London, **1994**.

[3] S. Al-Malaika (Ed.), *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic & Professional, London, **1997**.

[4] M. van Duin, *Recent Res. Devel. Macromol.*, **2003**, *7*, 1.

[5] G.W. Kamykowski, *J Plast Film Sheet*, **2000**, *16* (3), 237.

[6] L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, New York, **1989**.

[7] D. R. Paul, J. W. Barlow, H. Keskkula, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2nd Ed., 12, 399 **1988**.

[8] L. A. Utracki, *Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends*, ChemTec Publishing, Toronto, **1994**.

[9] L. A. Utracki, *Can. J. Chem. Eng.*, **2002**, *80* (6), 1075.

[10] C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.*, **1989**, *9*, 321.

[11] C. Maier, *Etude des Reactions de Condensation Interpolymere sur Extrudeuse Double-vis*, PhD Thesis, University Louis Pasteur, France **1994**.

[12] W. Michaeli, A. Grefenstein, *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, *35*, 1485.

[13] C. Rauwendal, *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers, Munich, **1990**.

[14] D. Todd (Ed.), *Plastics Compounding*, Hanser Publishers, Munich, **1998**.

[15] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *71*, 136.

[16] H. A. Jongbloed, J. A. Kiwieta, J. H. Vandijk, L. M. Jassen, *Polym. Eng. Sci.*, **1995**, *35* (19), 1569.

[17] H. A. Jongbloed, R. K. Mulder, L. M. Jassen, *Polym. Eng. Sci.,* **1995**, *35*, 587.

[18] M. Cioffi, A. C. Hoffmann, L. M. Janssen, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, 911.

[19] W. Michaeli, A. Grefenstein, *Adv. Polym. Tech.*, **1993**, *12*, 25.

[20] J.L. White, A Sasaki, *Polymer-plastics Technology Eng.*, **2003**, *42*, 711.

[21] L. Chu, K. Min, *Polym. Eng. Sci*, **1994**, *34*, 986.

[22] L. Chu, K. Min, *Polym. Eng. Sci*, **1994**, *34*, 995.

[23] A. Wollny, H. Nitz, H. Faulhammer, N. Hoogen, R. Mulhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.,* **2003**, *90*, 344.

[24] A. Poulesquen, B. Vergnes, P. Cassagnau, *Int. Polym. Proc.*, **2001**, *16*, 31.

[25] B. H. Lee, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, *42*, 1710.

[26] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *Polymer*, **2001**, *42*, 3649.

[27] R. Rengarajan, V. R. Parameswaram, S. Lee, *Polymer*, **1990**, *31*, 1703.

[28] M. Aglietto, R. Bertani, G. Ruggeri, A. L. Segre, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1928.

[29] B. De Roover, M. Aclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras and A. Momtaz, *J. Polym. Sci.: Part A: Polrm. Chem.*, **1995**, *33*, 829.

[30] K. E. Russel, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 555.

[31] J. B. Wong Sing, W. E. Baker and K. E. Russel , *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 633.

[32] W. Heinen, C. H. Rosenmöller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg and M. van Duin, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1151.

[33] S. Ranganathan, W. E Baker, K. E. Russel, R. A. Whitney, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 3817.

[34] A. V. Machado, M. van Duin, J. A. Covas, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2000**, *38*, 3919.

[35] A. V. Machado, M. van Duin, J. A. Covas, *Adv. Polym. Technology,* in press.

[36] C. J. Perez, G. A. Cassano, E. M. Valles, L.M. Quinzani, M.D. Failla, *Polym. Eng. Sci.*, **2003**, *43*, 1624.

[37] D. Suwanda, S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, **1993**, *33*, 1585.

[38] A. Harlin, E. Heino, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **1995**, *33*, 479.

[39] J. A. McCormick, J. R. Royer, C. R. Hwang, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2000**, *38*, 2468.

[40] D. Suwanda, R. Lew, T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.,* **1988**, *35*, 1019.

[41] D. Suwanda, R. Lew, T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.,* **1988**, 35, 1033.

[42] C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A. E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.*, **1988**, 28, 170.

[43] A. Pabedinskas, W.Cluett, S.Balke, *Polym. Eng. Sci.,* **1994**, *34*, 993.

[44] F. Berzin, B. Vergnes, P. Dufosse, *Polym. Eng. Sci.,* **2000**, *40*, 344.

[45] K. Ebner, J. L. White, *Intern. Polym. Processing IX*, **1994**, 233.

[46] A. C. Kolbert, J: G. Didier, L. Xu, *Macromolecules*, **1996**, 8598.

[47] M. G. Lachtermacher, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, 1775.

[48] A.V. Machado, J. M. Maia, S. V. Canevarolo, J. A. Covas, *J. Appl. Polym. Sic.*, in press.

[49] M. Lambla, J. Druz, A. Bouilloux, *Polym. Eng. and Sci.,* **1987**, *27*, 16.

[50] G. Hu, J. Lindt, M. Lambla, *J. Applied Polym. Sci.,* **1992**, *46*, 1039.

[51] M. Dannoux, P. Cassagnau, A. Michel, *Can. J. Chem. Eng.,* **2002**, *80*,1075.

[52] W. Baker, C. Scott, G.H. Hu (Eds.), *Reactive Blending*, Hanser Publishers, Munich, **2001**.

[53] S. Datta and D. Lohse, *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publishers, New York, **1996**.

[54] M. Xanthos, S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.,* **1991**, *31*, 929.

[55] N. Liu, W.E. Baker, *Adv. Polym. Tech.,* **1992**, *11*, 249.

[56] B. Majumdar, D. R. Paul, A. J. Oshinski, *Polymer*, **1997**, *38*, 1787.

[57] M. Lu, H. Keskkula, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, 1467.

[58] Y. Seo, S. S. Hawang, K. U. Kim, J. Lee, and S. Hong, *Polymer*, **1993**, *34*, 1667.

[59] A.Y. Coran, R. Patel, *Rubber Chem. Tech.*, **1980**, *53*, 141

[60] S. J. Han, D. J. Lohse, M. Radosz, *Macromolecules,* **1998**, *31*, 5407.

[61] H. G. Fritz, *J Macromol Sci Pure*, **1999**, *A36*, 1683.

[62] S. Thomas, G. Groeninckx, *Polymer*, **1999**, *40*, 5799.

[63] J. Oderkerk, G. Groeninckx, *Polymer*, **2002**, *43*, 2219.

[64] K Naskar, J. M. Noordermeer, *Rubber Chem Technol,* **2003**, *76*, 1001.

[65] Borggreve, R., Gaymans, R., *Polymer*, **1989**, *30*, 324.

[66] M. van Duin, M. Aussems, R. J. M. Borggreve, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 179.

[67] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*,1311.

[68] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *J. Appl. Polym. Sci.,* **2000**, *19*, 1535.

[69] J.A. Covas, A.V. Machado, M. van Duin, *Adv. in Polym. Tech.,* **2001**, *80*, 135.

[70] S. S. Dali, M. Xanthos and J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. Sci.*, **1994**, *43*, 1720.

[71] W. Yu, M. Bousmina, M. Grmela, *J. Rheol.*, **2002**, *46*, 1381.

[72] T. Jansseune, P. Moldenaers, J. Mewis, *J. Rheol.*, **2003**, *47*, 829.

Júlio C. Viana
Zlatan Denchev
Maria Jovita Oliveira
António M. Cunha *

II.5 — DESENVOLVIMENTO MORFOLÓGICO EM POLÍMEROS SEMICRISTALINOS MOLDADOS

I — INTRODUÇÃO

Os polímeros semicristalinos são uma importante família de materiais termoplásticos com um largo espectro de aplicações comerciais. Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA), poli(óxido de metileno) (POM) e poliésteres termoplásticos (PET e PBT) são os materiais mais utilizados, na maioria dos casos em componentes moldados, técnicos ou de uso corrente. Estes materiais apresentam uma morfologia muito dependente das condições termomecânicas impostas no respectivo processamento, capaz de ter uma influência significativa no desempenho mecânico e eléctrico, bem como em aspectos de natureza estética e dimensional.

Este capítulo aborda de uma forma integrada os fenómenos físicos associados ao desenvolvimento morfológico destes materiais e a sua dependência das condições de moldação. São descritas as principais estruturas semicristalinas desenvolvidas e as técnicas mais comuns para o seu estudo e caracterização. São igualmente analisadas as especificidades termomecânicas associadas às técnicas de moldação por rotação, por compressão e por injecção, bem como a algumas variantes não-convencionais destas tecnologias.

II — MORFOLOGIA DE POLÍMEROS

II.1 — Introdução

O processo de moldação de materiais poliméricos involve a sua prévia fusão (ou amolecimento, no caso dos materiais amorfos) e enformação numa cavidade

* IPC – Instituto de Polímeros e Compósitos, Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

moldante que define a geometria pretendida e assegura o posterior arrefecimento em condições controladas. No caso de polímeros semicristalinos, o material fundido cristaliza durante o arrefecimento (cristalização a partir do fundido), originando uma estrutura multifásica (com interligação das fases amorfa e cristalina) com diferentes níveis hieárquicos (arranjos moleculares à nano-, meso- e microescala). Estes polímeros podem desenvolver várias estruturas cristalinas (material poliestrutural) e morfologias (p.e., nível de orientação molecular) em resposta às condições termomecânicas específicas impostas durante as fases de moldação [1].

II.2 — Estrutura semicristalina

As estruturas multifásicas baseiam-se num arranjo periódico de lamelas cristalinas separadas por zonas amorfas interlamelares. As lamelas são formadas por cadeias macromoleculares dobradas sobre si mesmo, com o seu eixo orientado paralelamente à espessura lamelar [2]. A entidade cristalina elementar é a célula unitária (posicionamento ordenado de segmentos das cadeias moleculares do polímero, figura 1a). Existem vários modelos para interpretar a estrutura semicristalina de polímeros, descrevendo o seu grau de ligação interfásico.

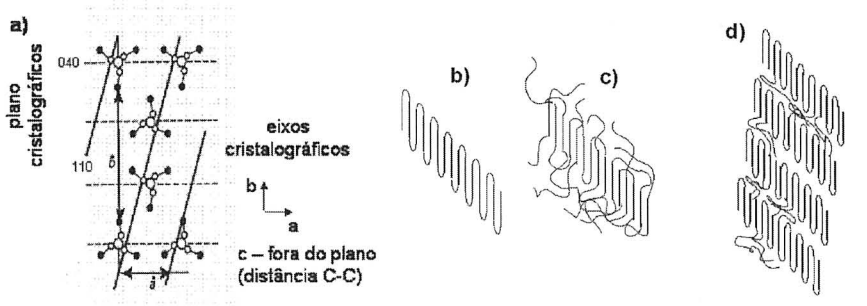


Figura 1 - Organização molecular num polímero semicristalino. a) célula unitária. Modelos de estrutura lamelar: b) de re-entrada regular adjacente, c) *switchboard*, d) interzonal.

No modelo de re-entrada regular adjacente [3] as cadeias moleculares dobram-se sobre elas mesmas, reentrando adjacentemente na mesma lamela cristalina (figura 1b). Flory [4] propôs um arranjo molecular menos perfeito (figura 1c), sem a reentrada adjacente. Neste modelo (*switchboard model*), as

cadeias integram-se em zonas amorfas interlamelares, podendo reentrar nas lamelas em crescimento. A combinação entre estes modelos resulta no modelo interzonal (figura 1d) que também considera a reentrada não-adjacente, mas sugere uma terceira região interfásica de arranjo molecular não aleatório.

II.3 — Morfologia de polímeros cristalizados em condições quiescentes

II.3.1 — Cristalização homogénea

As estruturas lamelares (figura 2, X_c) tendem a nuclear a partir de pontos centrais (núcleos) crescendo radialmente até interferirem entre si (cristalização primária). Possuem uma direcção dominante de crescimento, uma vez que estão lateralmente constrangidas, formando estruturas do tipo banda (figura 2, **R**). No caso da cristalização homogénea e na ausência de esforços de corte sobre o fundido formam-se estruturas supralamelares denominadas por esferulites.
Após o contacto das esferulites em crescimento, o processo de cristalização continua exclusivamente dentro destas a uma velocidade substancialmente inferior (cristallização secundária, figura 2) e com uma reduzida taxa de conversão [5]. Este processo resulta no espessamento lamelar e/ou na formação de estruturas lamelares secundárias [6].

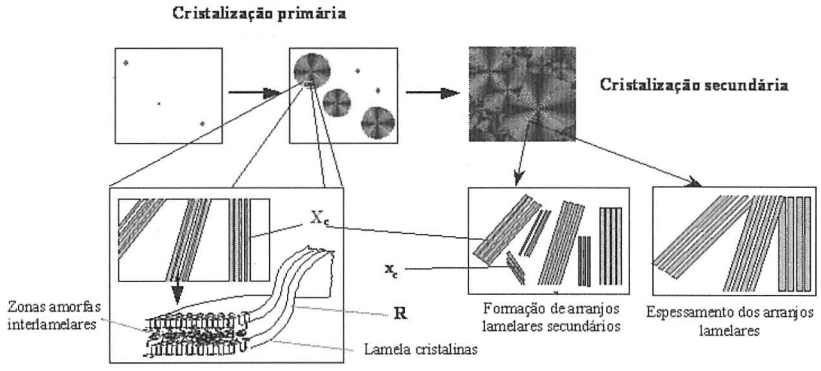


Figura 2 – Entidades cristalinas na formação de esferulites: X_c – estrutura lamelar primária; x_c – estrutura lamelar secundária, R– estrutura em banda.

O desenvolvimento lamelar intraesferulítico é descrito por vários mecanismos e modelos, consoante o tipo de sistema polimérico ou as condições

específicas de cristalização (figura 3). Podem ser agrupados em três grupos [6]: i) fusão-recristalização; ii) população lamelar bimodal; e iii) envelhecimento físico.

O *modelo de preenchimento espacial lamelar* (figura 3a) considera as lamelas cristalinas separadas por largas zonas amorfas, 3 a 4 vezes mais espessas, descrevendo uma estrutura bifásica ideal. É aplicável a polímeros de cadeia molecular flexível (p.e., as poliolefinas), sendo o adoptado para a interpretação baseada em *mecanismos de fusão-recristalização* [7, 8]. A maioria das lamelas inicialmente presentes fundem simultaneamente resultando em material amorfo que é imediatamente submetido a um processo de recristalização em lamelas mais espessas e perfeitas. Neste caso, não existe a formação de lamelas secundárias.

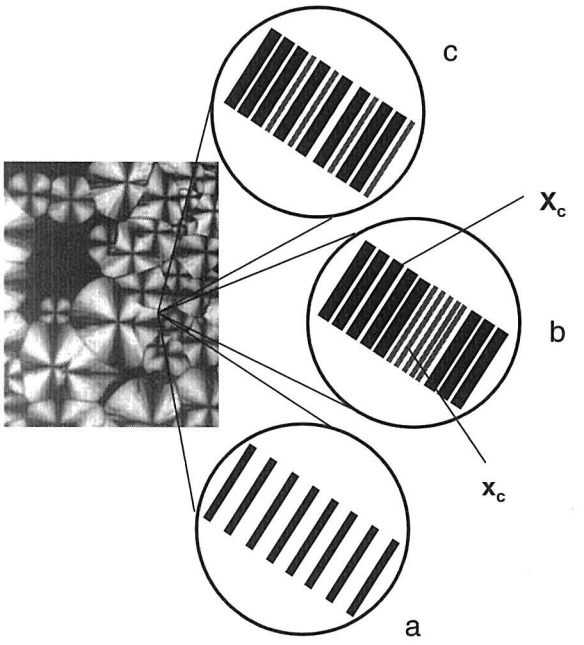


Figura 3 - Possibilidades de organização das fases cristalinas e amorfas no desenvolvimento de estruturas esferulíticas.

Nos casos do PP e do PE as lamelas têm dimensões típicas de 200 a 5000 Å de comprimento e 40 a 600 Å de largura. A sua espessura (variando entre 10 a 40 Å) é dependente das condições termomecânicas sob as quais o processo de cristalização ocorre.

As figuras 3b e 3c mostram a organização dos domínios amorfos e cristalinos em polímeros de cadeia molecular semi-rígida, como poliésteres saturados e

poliamidas. Segundo o *modelo de população lamelar bimodal* (figuras 2 e 3b), as estruturas lamelares mais espessas são constituídas por 5 a 10 lamelas primárias (X_c), cada uma com uma espessura de cerca de 100 a 200 Å. Estas estruturas primárias estão separadas por zonas interlamelares amorfas 2 a 3 vezes mais espessas do que uma lamela isolada. Estas zonas têm 2000-5000 Å de espessura e denominam-se por *bolsas de líquido*. As lamelas secundárias (x_c) organizam-se dentro destas bolsas.

O *modelo de inserção lamelar* também é baseado neste conceito (figura 3c), considerando estruturas constituídas por lamelas espessas com inserções ocasionais de lamelas mais finas. Resulta da observação experimental da existência de multipicos endotérmicos de DSC, interpretados como a fusão secundária e primária das estruturas lamelares [9, 10].

Outra explicação para a existência de multipicos endotérmicos originou o *modelo de envelhecimento físico* [11]. Este modelo considera que o pico endotérmico para baixas temperaturas é uma manifestação de uma recuperação entálpica de uma fracção amorfa rígida, sujeita a um processo de envelhecimento estrutural físico. Esta fase é a proporção de material amorfo que não contribui para a intensidade da transição vítrea [12]. No entanto, experiências de DSC e de difracção de raios-X [13] sugerem que este pico está relacionado com um processo de fusão.

Os modelos morfológicos descritos aplicam-se à cristalização em regime quiescente. No entanto, esta situação é pouco representativa de processos industriais onde as condições de cristalização são não-estacionárias e anisotérmicas, originando estruturas cristalinas distintas.

II.3.2 — Cristalização heterogénea

A cristalização heterogénea (por vezes também designada por de superfície) dá-se na presença de substâncias estranhas ao próprio polímero, como sejam aditivos (p.e., cargas e reforços) e impurezas, ou numa superfície (p.e., cápsula de DSC ou parede de um molde de injecção). As estruturas cristalinas formadas possuem uma orientação preferencial de crescimento lamelar, denominada de transcristalinidade [14]. As lamelas crescem perpendicularmente à superfície devido a condições termodinâmicas específicas, que favorecem uma forte nucleação superficial, originando estruturas do tipo colunar. A transcristalinidade modifica a cinética de cristalização, tornando mais complexa a interpretação de ensaios de DSC [15].

II.4 — Morfologia de polímeros cristalizados em condições não-quiescentes

II.4.1 — Cristalização sob gradiente de temperatura

As esferulites ovóides ou de forma parabólica (também denominadas por tipo cometa) são estruturas distorcidas por acção de um gradiente térmico [16]. Resultam de condições específicas de nucleação, em que a cristalização ocorre à frente de uma interface sólido/líquido em crescimento. A cauda do cometa está normalmente orientada na direcção da temperatura mais alta. Este tipo de cristalização pode originar estruturas idênticas às transcristalinas, embora tenha uma génese diferente [16].

II.4.2 — Cristalização sob pressão

O processo de cristalização é influenciado pela pressão aplicada ao fundido durante a sua solidificação. O incremento da pressão aumenta a temperatura de equilíbrio termodinâmico, resultando num grau de sobrearrefecimento superior que induz fortemente a nucleação e origina uma estrutura esferulítica mais fina [17]. A velocidade máxima de crescimento das esferulites ocorre a temperaturas mais altas, fazendo com que colidam mais rapidamente [18]. Um aumento de pressão conduz, igualmente, a lamelas mais espessas [19] e pode originar estruturas cristalinas específicas (p.e., polimorfismo da fase γ no PP [20]).

II.4.3 — Cristalização sob fluxo

A aplicação de um esforço mecânico a um fundido afecta drasticamente a sua cinética de cristalização [21, 22], aumentando significativamente as velocidades de nucleação e de cristalização, e influenciando decisivamente o desenvolvimento morfológico. A imposição de uma taxa de deformação durante a solidificação de polímeros semicristalinos, origina núcleos fibrilares altamente orientados na direcção de fluxo (fibrilos), que induzem o processo de cristalização. As lamelas crescem espaçadamente e epitiaxialmente nestes núcleos centrais, com o eixo das cadeias moleculares orientado paralelamente ao eixo das fibrilos. Assim, é criada uma estrutura com um elevado nível de orientação molecular na direcção do fluxo, denominada por *shish-kebab* [23, 24] (figura 4a). O espaço entre lamelas primárias e os fibrilos é preenchido por material amorfo, lamelas subsidiárias (ou secundárias) e por moléculas de conexão interlamelar [23, 25]. A figura 4b ilustra a estrutura cristalina desenvolvida durante a cristalização sob fluxo de PP, originando um padrão cruzado

(cristalização de lamelas subsidiárias que crescem epitiaxialemente nas lamelas primárias radiais), com uma distribuição de orientação molecular bimodal [26, 27].

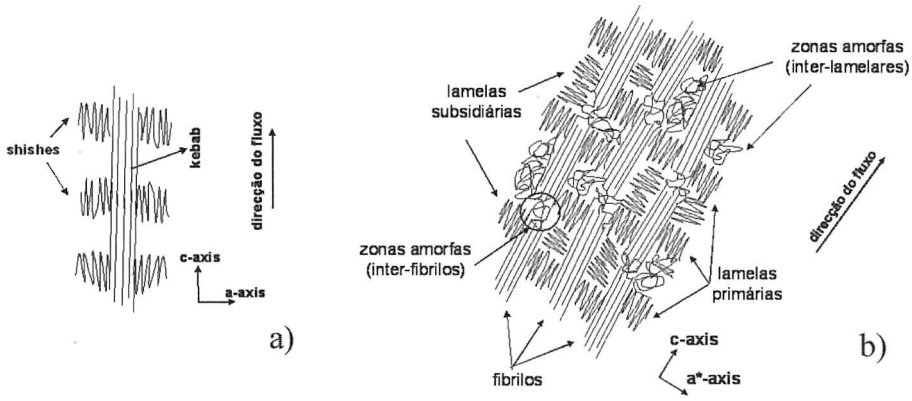


Figura 4 – a) Estrutura *shish-kebab*; b) estrutura cristalina com padrão cruzado e distribuição bimodal da orientação da fase cristalina, típica do PP.

A morfologia destas estruturas é extremamente afectada pela temperatura de cristalização. À medida que a temperatura de cristalização decresce, a velocidade de crescimento, o número de lamelas primárias radiais e a frequência de ramificação (maior número de lamelas subsidiárias) aumentam [25]. No entanto, a velocidade de crescimento e a espessura das lamelas formadas sob fluxo são idênticas às da cristalização esferulítica [25]. Os mecanismos de cristalização sob fluxo e de transcristalinidade são semelhantes, diferindo apenas no modo de nucleação: no primeiro caso a cristalização dá-se sobre um núcleo central fribiloso (do mesmo material); no último caso, dá-se sobre núcleos heterogéneos ou em superfícies externas ao material.

II.5 — Multi-estrutura hierárquica de polímeros semicristalinos

A morfologia de polímeros semicristalinos moldados é caracterizada por uma organização molecular multifásica, hierárquica e multi-escala, em resultado do ambiente termomecânico imposto durante o processamento. Esta hierarquia estrutural é resumida na figura 5.

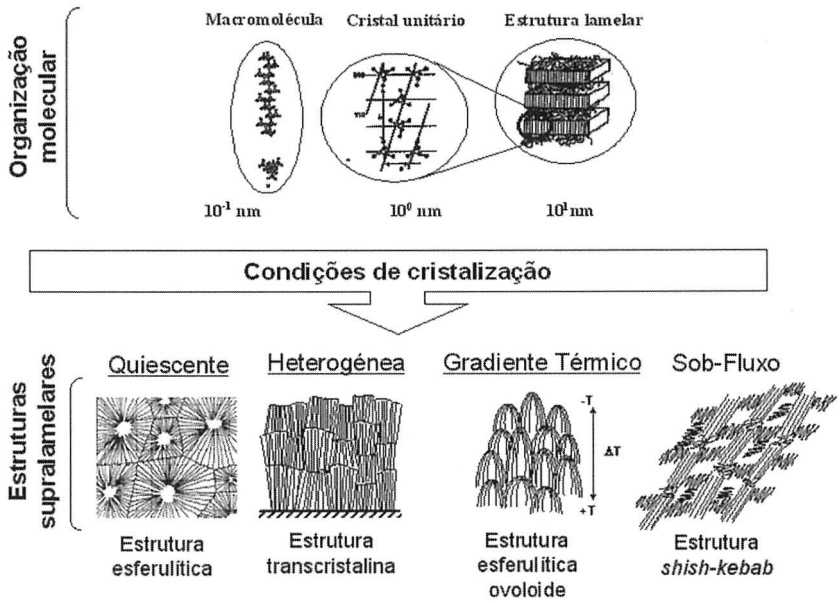


Figura 5 - Multi-estrutura hierárquica de polímeros semicristalinos.

III — Técnicas de caracterização

Descrevem-se de seguida as principais técnicas para caracterizar e quantificar a morfologia de polímeros semicristalinos. Esta análise é suportada por exemplos e pode ser complementada com informação específica sobre microscopia [28], SAXS, WAXS [29, 30] e DS (espectroscopia dieléctrica) [31].

III.1 — Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite observar detalhes estruturais com dimensões superiores a 1μm. A possibilidade de observar uma certa morfologia polimérica é determinada pelo comportamento óptico do polímero e pelo tratamento da luz que interage com o material (polímeros e aditivos) para formar a imagem. Nesta interacção podem ocorrer vários tipos de fenómenos: absorção, refracção simples ou dupla, difusão, fluorescência etc.

Morfologia Cristalina

A anisotropia óptica causa a dupla refracção da luz e avalia-se pela birrefringência (diferença entre os índices de refracção segundo duas direcções principais). Nas esferulites, a birrefringência (diferença entre os índices de refracção radial e tangencial) depende do arranjo das lamelas. As ramificações ou

encurvamentos das lamelas alteram o balanço da orientação molecular nas direcções referidas, modificando a birrefringência da esferulite. O caso mais ilustrativo é o do PP (figura 6) que, dependendo das condições e dos aditivos presentes, pode formar esferulites com sinal e valor da birrefringência diferentes [32-34].

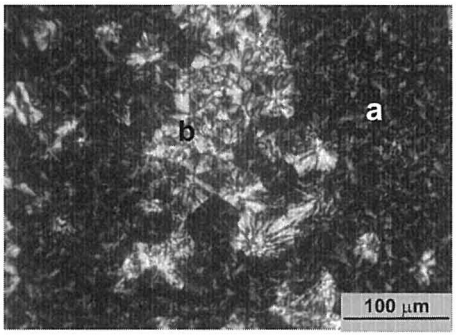


Figura 6 – Esferulites de PP com um pigmento nucleante, moldado por compressão: a) birrefringência positiva baixa; b) birrefringência negativa elevada.

No microscópio de luz polarizada, os dois filtros polarizadores (colocados antes e depois da luz incidir na amostra) permitem converter diferenças de birrefringência em diferenças de luminosidade ou de cor, tornando visíveis as zonas anisotrópicas. As figuras 6 e 7 mostram aplicações desta técnica para revelar a morfologia esferulítica. Outros exemplos da sua utilização são: i) a medição do grau de anisotropia (avaliada pela birrefringência das fases amorfa e cristalina) de polímeros ou dos seus aditivos [28]; ii) a determinação do ponto de fusão e parâmetros da cinética de cristalização [35]. A figura 7 mostra como o estado de degradação de um PE pode ser avaliado com o microscópio de luz polarizada com platina como controlo térmico.

A orientação macromolecular numa dada direcção gera anisotropia óptica, ocorrendo nos materiais semicristalinos e nos amorfos. A orientação média das cadeias moleculares pode ser quantificada através da birrefringência por meio da função de orientação de Hermans [36]:

$$f = \frac{\overline{3\cos^2\theta - 1}}{2} = \frac{(n_1 - n_2)}{\Delta_0} \qquad (1)$$

onde θ é o ângulo médio das cadeias do polímero relativamente a uma direcção de referência, n_1-n_2 é a birrefringência e Δ_0 é a birrefringência máxima para uma orientação perfeitamente uniaxial.

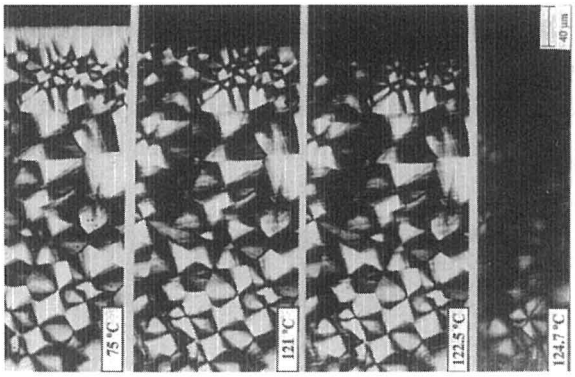


Figura 7 – Fotomicrografia de luz polarizada com platina de aquecimento: a degradação na face interna de uma amostra de PE moldado por rotação causa uma diminuição da temperatura de fusão.

A avaliação da birrefringência em peças moldadas tem sido feita no microscópio de luz polarizada seguindo dois procedimentos distintos: i) em secções finas por meio de compensadores, para os materiais dúcteis [37]; ii) em cunhas polidas, determinando a posição das franjas de interferência [38, 39], nos materiais mais rígidos.

Aditivos, cargas e reforços

As partículas de pigmentos ou pós e as fibras de carbono absorvem intensamente a luz, sendo facilmente visíveis com a técnica de campo claro (zonas escuras numa matriz polimérica transparente). No caso de partículas transparentes, como as fibras de vidro, a visibilidade na imagem depende da diferença entre os índices de refracção destes aditivos e da matriz. Quanto maior for essa diferença, maior será a difusão na fronteira de separação entre os componentes e o polímero, tornando mais visível o seu contorno. Se essa diferença for insuficiente para gerar contraste adequado na imagem, poderá ser necessário recorrer a técnicas mais sensíveis como a microscopia de contraste de fase ou de interferência [28].

A observação é feita com luz transmitida, quando é possível cortar secções finas do material (*ca.* 15 µm), ou por reflexão em superfícies cortadas e polidas, para amostras de dureza elevada. As imagens de superfícies polidas de plásticos reforçados com fibras de secção circular, permitem determinar os ângulos de orientação das fibras relativamente a direcções pré-definidas (figura 8) [40].

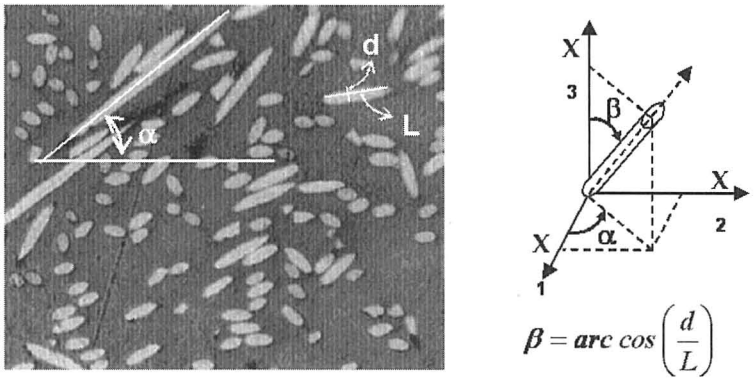


Figura 8 - Micrografia de campo claro (reflexão) da secção polida de um LCP reforçado com fibras curtas de carbono moldado por injecção, com indicação do modo de determinação dos ângulos de orientação das fibras (α e β).

Morfologia superficial

A morfologia superficial de moldações é determinada pela textura do respectivo molde, perfeição da replicação dessa textura, defeitos de escoamento ou migração de aditivos para a superfície. Se a rugosidade não for demasiado elevada (Pa < 50 μm), a microscopia de reflexão DIC (contraste por interferência diferencial) apresenta vantagens face à microscopia electrónica de varrimento (SEM). Contudo, como não é quantitativa, não permite determinar essa rugosidade. O sistema de DIC utiliza polarizadores cruzados e um prisma de Wollaston para converter pequenas diferenças de altura em diferenças de intensidade ou de cor, gerando um padrão de aparência tridimensional da superfície (figura 9).

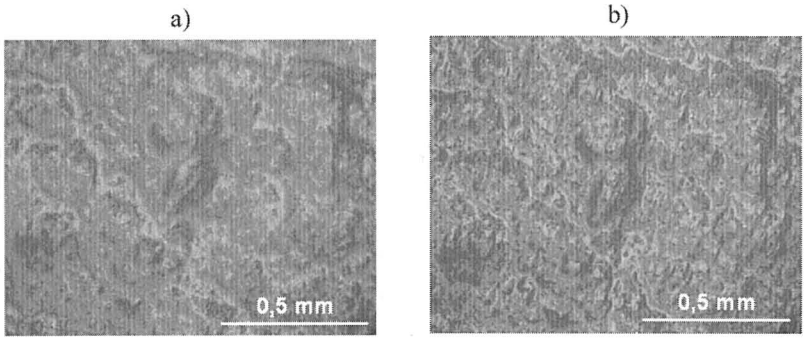


Figura 9 - Imagens DIC da superfície de peças em ABS moldadas com duas temperaturas do molde diferentes: a) 40 °C; b) 80 °C, evidenciando diferenças significativas na rugosidade.

III.2 — Difusão de luz a baixos ângulos

A técnica de SALS (difusão da luz a ângulos baixos) utiliza-se para determinar o diâmetro de esferulites. Pode realizar-se com um microscópio de luz polarizada, analisando o padrão luminoso gerado pela amostra no plano focal posterior da objectiva. Contudo, este método tem limitações que aconselham a utilização de um sistema dedicado, constituído por um laser, dois filtros polarizadores e um ecrã para projectar o padrão de difusão (figura 10a). O padrão de difusão, que no caso de esferulites tem a forma de um *trevo de quatro folhas* (figura 10b), é analisado para determinação da posição de intensidade máxima, d (figura 10c).

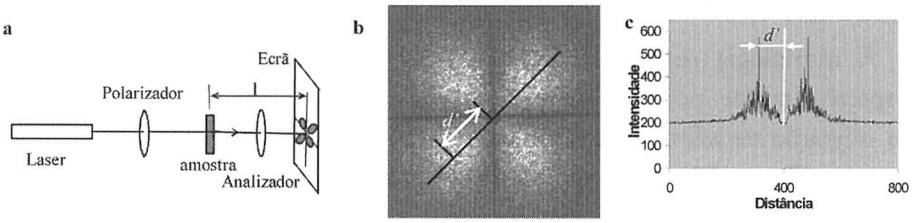


Figura 10 - a) componentes do sistema de SALS; b – padrão de PE (laser HeNe de 0,8 mm de diâmetro e 632,8 nm de comprimento de onda); c) – padrão de intensidade luminosa medido segundo uma diagonal (marcada em b) utilizando uma câmara CCD e um sistema de análise Hamamatsu Hipic6.3.

A razão entre d e l (distância entre a amostra e o ecrã) permite determinar o ângulo radial de difusão,θ , pela equação (2) e o raio médio das esferulites, R, pela equação (3):

$$\theta = \arctan\left(\frac{d}{l}\right) \tag{2}$$

$$R = \frac{1{,}025}{\pi}\frac{\lambda}{sen(\theta/2)} \tag{3}$$

onde λ é o comprimento de onda da luz utilizada.

III.3 — Técnicas de difracção de raios-X

Quando uma onda monocromática de raios-X (feixe primário) com um dado comprimento de onda, λ, penetra os domínios cristalinos de uma amostra semicristalina, espaçados de uma distância *d*, produz ondas difractadas coerentes a um ângulo 2θ relativamente à direcção do feixe incidente. Segundo a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta \qquad (4)$$

Como os polímeros não são muito absorventes dos raios-X, as experiências são normalmente realizadas em modo transmissão onde estes penetram através da amostra (figura 11 adaptada de [41]).

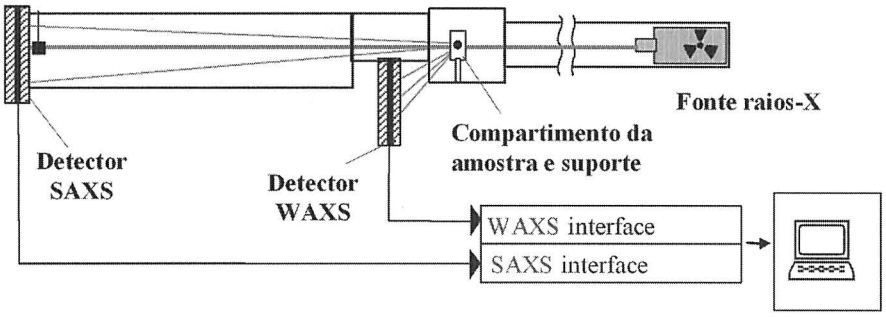


Figura 11 - Montagem típica para a determinação simultanea de padrões WAXS e SAXS em polímeros semicristalinos.

A distância entre a amostra e o detector é um parâmetro importante. Distâncias na ordem de 5 a 50 cm permitem ao detector adquirir a radiação difractada a altos ângulos, 2θ = 5-45° (WAXS). Distâncias superiores a alguns metros, permitem ao detector registar radiação difractada a ângulos 2θ muito pequenos, inferiores a 2° (SAXS). Os padrões de WAXS e de SAXS fornecem informação estatística sobre a densidade, massa, área superficial, composição e o volume da zona irradiada, não contendo detalhes fásicos. A extracção de informação morfológica só é possível assumindo um modelo para a morfologia da amostra.

WAXS é uma ferramenta importante para a determinação do grau de cristalinidade e do nível de orientação da fase cristalina. A figura 12 apresenta dois padrões obtidos com um detector bi-dimensional (2D) para PET

altamente orientado e não-orientado [42]. O padrão WAXS de um polímero semicristalino orientado apresenta reflexões muito localizadas (pontos), enquanto que a amostra isotrópica evidencia reflexões circulares, também chamadas de anéis de Debye.

Os padrões WAXS-2D de polímeros orientados, podem ser usados para a quantificação da orientação das cristalites através da função de orientação de Hermans ou para estudar as reacções químicas de transferência em materiais compósitos, baseados em misturas de polímeros orientados [43, 44].

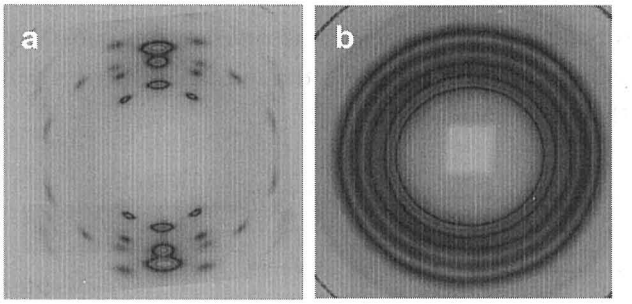


Figura 12 - Padrão WAXS 2D de PET semicristalino: a) amostra altamente orientada na direcção horizontal; b) amostra não-orientada. Distância amostra-detector: 12 cm (fonte de raios-X sincrotrão com detector de placa).

Para amostras não orientadas é possível fazer um corte diametral (secção) no padrão 2D ou utilizar um detector 1D. Em ambos os casos, será obtida a curva intensidade difractada em função do ângulo 2θ, que pode ser usada para o cálculo do grau de cristalinidade. A figura 13 mostra a desconvulsão de um padrão WAXS de um PEN semicristalino, obtida após o ajuste dos dados experimentais do perfil de WAXS por curvas Gaussianas. O grau de cristalinidade é calculado como a relação entre o somatório das áreas dos 6 picos cristalinos e a área total debaixo da curva [45]. Este cálculo é baseado na suposição de que a amostra é composta apenas por domínios amorfos e cristalinos e que não contém regiões intermédias.

A espessura dos cristais poliméricos é da ordem dos 100 Å. O alargamento dos picos de difracção pode ser usado para estimar a espessuras dos cristais lamelares, *t*, através da equação de Scherrer [29]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad (5)$$

onde B é metade da largura a meia altura do pico de difracção em radianos e θ_B é metade do ângulo de difracção. No entanto, o alargamento do pico de difracção WAXS não se deve apenas às dimensões das cristalites, mas também a defeitos na sua estrutura.

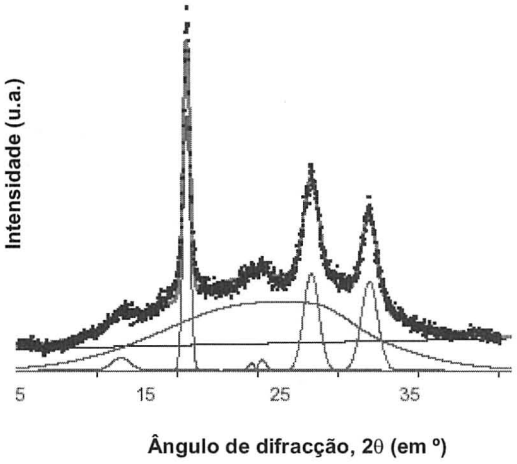


Figure 13 - Padrão WAXS 1D de PEN após desconvulsão. A difracção da fase cristalina é modelada por 6 curvas Gaussianas apertadas e a do halo amorfo por uma curva mais larga composta de duas curvas Gaussianas (de acordo com Blundell et al [46]). O grau de cristalinidade da amostra é de 27%.

Um modo alternativo de medir a espessura média das fases cristalinas e amorfas, assim como a sua orientação, é através de SAXS. A figura 14 apresenta padrões SAXS 2D de uma amostra de HDPE: a) altamente orientada; b) não-orientada [47]. Como no caso de WAXS, os padrões isotrópicos de SAXS (4b) tendem a ter uma simetria circular, enquanto que a orientação é visualizada por um padrão de difracção do tipo *folha de trevo* (4a).

Os padrões SAXS 2D podem ser processados por cortes equatoriais que fornecem a dependência da intensidade difractada I (em unidades arbitrárias) do vector de difracção, s, medido em $Å^{-1}$. Em polímeros semicristalinos, as curvas I vs. s possuem um máximo, cuja posição (definida pelo vector de difracção, s_{max}) é inversamente proporcional às dimensões dos elementos difractados, L_B:

$$L_B = \frac{1}{s_{\max}}; \quad L_B = l_a + l_c \tag{6}$$

O valor de L_B pode variar entre 50 a 250 Å, dependendo da amostra. Este parâmetro quantifica o período longo, que representa a soma da espessura média das lamelas cristalinas, l_c, com a distância média interlamelar da fase amorfa, l_a. A figura 15a mostra um conjunto de curvas SAXS 1D (perfis brutos) para um PEN não orientado com várias histórias térmicas [48].

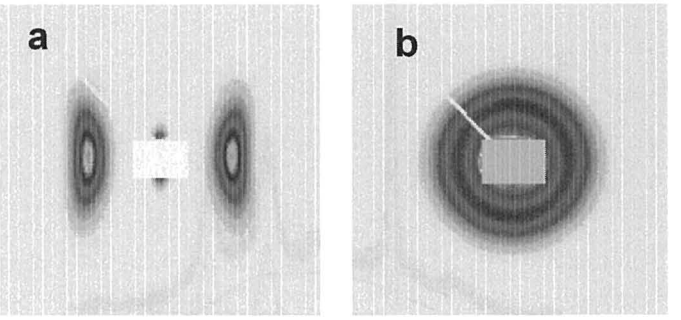


Figura 14 - Padrão SAXS 2D de uma amostra de HDPE: a) altamente orientada (direcção de estiramento horizontal); b) não-orientada. Imagens obtidas por radiação raios-X sincrotrão, detector câmara de CCD; distância amostra-detector de 180 cm; temperatura ambiente.

Pode ser observado que, sob diferentes condições de cristalização, a posição e a intensidade do pico variam, correspondendo a variações em L_B e no grau de cristalinidade da amostra. Para obtenção dos valores de l_c e l_a os padrões brutos devem ser submetidos a um tratamento complexo [30], incluindo sucessivas correcções de Lorentz, o cálculo de uma função de correlação uni-dimensional, $\gamma_{1,r}$, e uma função de distribuição uni-dimensional de interface, $g_{1,r}$. As figuras 15 b, c mostram as funções de correlação e de distribuição da interface para os padrões brutos apresentados na figura 15a. Só recentemente se tornou possível a extracção de dados correctos sobre a microestrutura de padrões de SAXS orientados, através do cálculo da função de distribuição da corda (CDF) a partir de padrões 2D–SAXS [49].

Os desenvolvimentos recentes na caracterização de polímeros semicristalinos, permitem efectuar várias experiências simultâneas para revelar o desenvolvimento estrutural em ambos os domínios cristalinos (WAXS e SAXS) e amorfos (espectroscopia dieléctrica, DS). DS é um dos poucos métodos experimentais que pode medir a mobilidade molecular da fase amorfa e a sua dependência da grau de cristalinidade. A técnica consiste em fazer passar uma corrente eléctrica através do polímero e medir a dependência da temperatura e

da frequência da permeabilidade dieléctrica complexa. [31] Muito recentemente, foi desenvolvido um arranjo experimental para a medição simultânea de SAXS-WAXS-DS (célula SWD), utilizando uma fonte sincrotrão de raios-X [50]. Resultados típicos dessas medições para amostras de PEN com vários graus de cristalinidade são apresentados na figura 16.

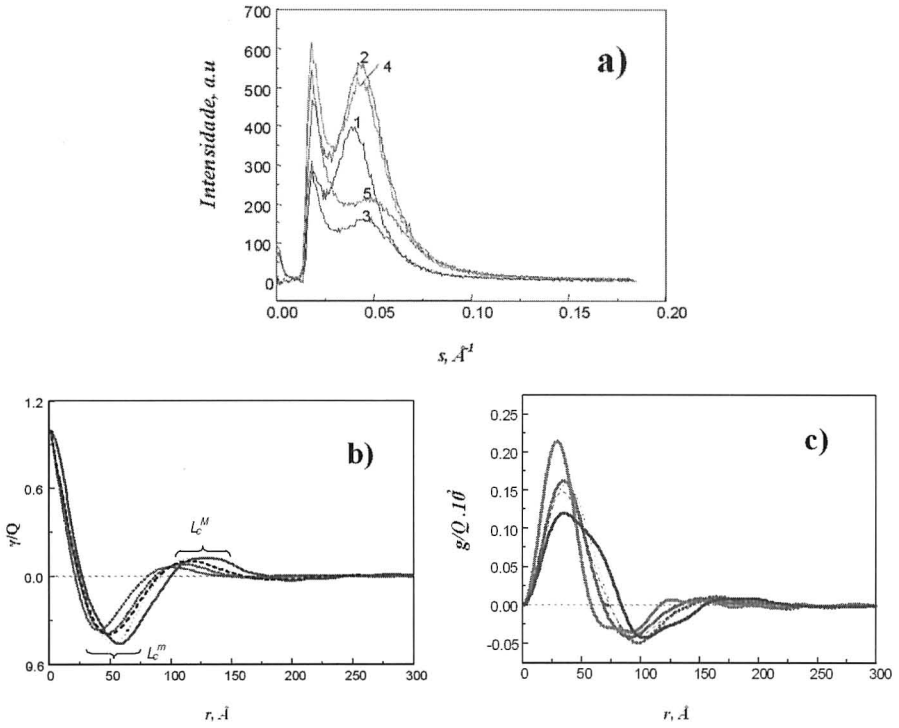


Figure 15 - Tratamento de dados de SAXS 1D para amostras isotrópicas de PEN com vários graus de cristalinidade: X_c: 1 – 40%; 2 – 38%; 3 – 32%; 4 – 38%; 5 – 27%.a) dados brutos; b) funções de correlação, c) funções de distribuição de interfaces.

O conjunto de dados acima fornece uma melhor e mais correcta caracterização de ambos os domínios cristalinos e amorfos durante a cristalização. A invariância do período longo e a diminuição descontínua de F_{max} após a passagem da cristalização primária para a secundária, sugerem que a restrição da mobilidade da fase amorfa ocorre principalmente nas regiões interlamelares entre arranjos e não nas regiões intralamelares dos arranjos. Isto

suporta definitivamente o modelo de população lamelar bimodal (figura 3b) para o PEN.

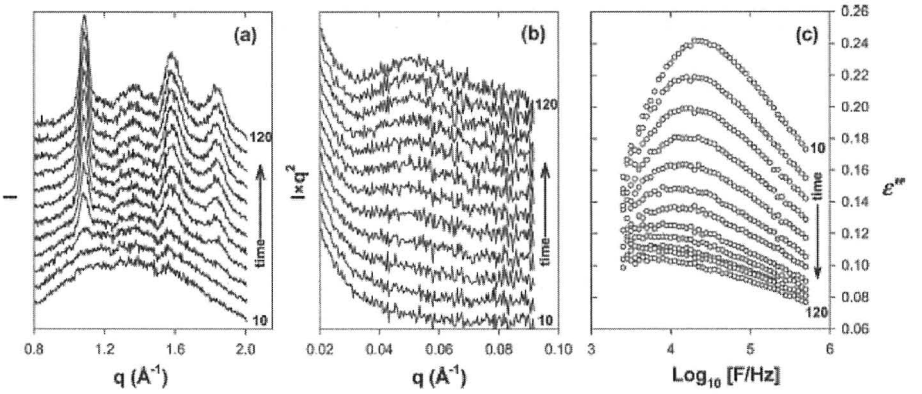


Figura 16 - Experiências simultâneas durante a cristalização de PEN a 153 °C: a) WAXS; b) SAXS; e c) DS. A cristalização secundária inicia-se aos 60 min em a). No mesmo instante, a intensidade da curva SAXS começa a aumentar sem alteração de L_B (gráfico b), que é acompanhada por uma notável restrição da mobilidade da fase amorfa. Reproduzido da referência [50] com a cortesia da Elsevier.

IV — Condições termomecânicas e desenvolvimento morfológico

O ambiente termomecânico associado ao processamento de polímeros determina o desenvolvimento da sua morfologia, sendo definido por [51]: i) método específico de moldação (p.e., compressão, rotação ou injecção); ii) condições de processamento (variáveis operatórias estabelecidas nos equipamentos de transformação e parâmetros do processo), e iii) propriedades termofísicas e reológicas do material.

IV.1 — Principais técnicas de moldação

Os principais processos de moldação de termoplásticos são: moldação por compressão, por rotação e por injecção, sendo a última a de maior importância industrial.

Moldação por rotação

O processo de moldação por rotação permite obter produtos ocos. É especialmente adequado para produzir peças de grandes dimensões, utilizando equipamento relativamente económico. O material polimérico, geralmente na forma de pó, é colocado dentro de um molde metálico que é aquecido num forno e mantido a rodar biaxialmente [52]. Quando o fundido formar uma cobertura uniforme do interior do molde, este é transferido para uma zona de arrefecimento (por ar forçado ou *spray* de água) mantendo-se em rotação até que o material solidifique e a peça possa ser extraída. Embora esta técnica seja usada, principalmente, para obter produtos monomaterial, permite moldar peças com camadas de materiais diferentes [53]. A medição da temperatura do ar no interior do molde permite o controlo e a monitorização do processo [52]. A figura 17 mostra a variação da temperatura na moldação de um PE, revelando as transformações de fase do material que ocorrem durante o ciclo de moldação. A temperatura máxima atingida pelo ar durante o ciclo de moldação (TMA) é o parâmetro mais representativo do processo que se relaciona com o estado de degradação do polímero, a morfologia e as propriedades mecânicas das peças. O processo de degradação não depende apenas de TMA, mas de toda a história térmica e do tipo e teor de antioxidantes usados. Para cada polímero, a TMA óptima varia com o tipo de material usado no molde, com a temperatura do forno e com a espessura da peça [54].

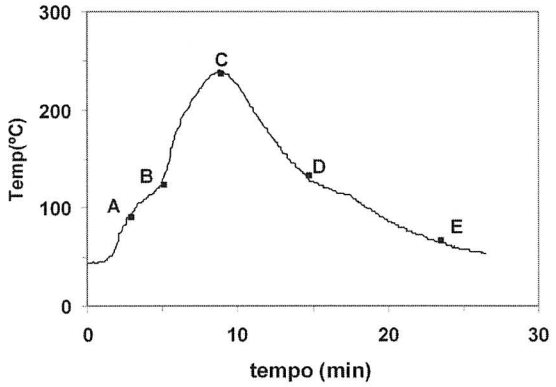


Figura 17 – Variação da temperatura do ar no interior do molde durante um ciclo de moldação de PE: A e B – início e fim da fusão, respectivamente; C – temperatura máxima atingida (TMA); D – início da cristalização; E – temperatura de desmoldação.

Moldação por compressão

A moldação por compressão, é uma das técnicas mais simples de processamento de polímeros, envolvendo as seguintes fases (figura 18): i) uma quantidade medida de polímero sólido (de preferência em pó) é colocada num molde aquecido numa prensa; ii) o polímero é aquecido sob pressão; iii) após o aquecimento, o molde é arrefecido até o polímero solidificar (sob pressão) e poder ser extraído. O processo praticamente não envolve o fluxo de fundido pelo que os esforços elongacionais e de corte sobre o polímero são muito reduzidos. No entanto, as taxas de arrefecimento podem ser relativamente elevadas.

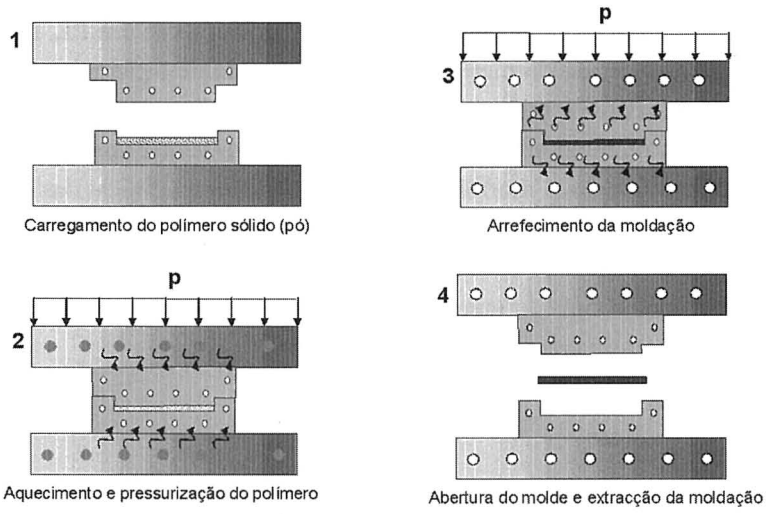


Figura 18 - Moldação por compressão de polímeros: principais fases do ciclo.

Moldação por injecção

A moldação por injecção é uma das técnicas mais versáteis, permitindo a obtenção de produtos com geometria complexa e com apertadas tolerâncias dimensionais, em cadências produtivas relativamente elevadas.

O processo (figura 19) consiste na prévia plasticização (transporte, fusão e homogeneização) do polímero por um fuso que roda no interior de um cilindro aquecido. Após plasticizada a quantidade correcta de fundido, o fuso avança como um pistão, forçando o material para dentro do molde. O polímero

arrefece por troca de calor com as paredes frias da cavidade moldante cuja temperatura é controlada. O fuso é mantido na sua posição avançada pressurizando o fundido enquanto este arrefece, de modo a compensar a redução do volume específico do material (contracção). Quando o fluxo na entrada da moldação é interrompido (devido ao processo de solidificação), o fuso começa a rodar preparando novo fundido para o próximo ciclo (fase de plasticização). Entretanto, o material continua a arrefecer no interior do molde até que a moldação adquira rigidez suficiente para que possa ser extraída após a abertura do molde.

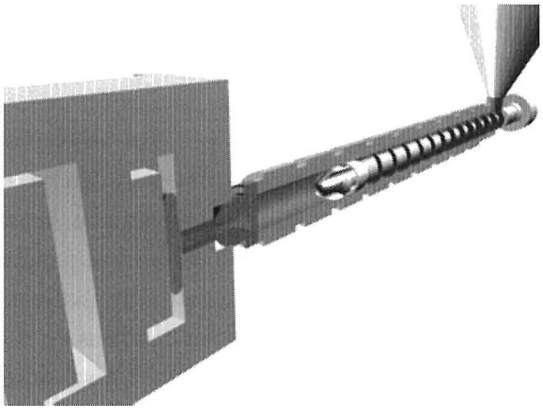


Figura 19 – Esquema do processo de moldação por injecção.

IV.2 — Caracterização das condições termomecânicas

Durante o seu processamento, um polímero é sujeito a um conjunto de condições térmicas (devidas a diferenças de temperatura) e mecânicas (originadas pelo fluxo) que definem o ambiente termomecânico imposto e sob o qual a morfologia se desenvolve.

A moldação por rotação diferencia-se de outros métodos pelas velocidades de aquecimento e de arrefecimento do polímero relativamente baixas (*ca.* 10ºC/min), pela rotação lenta do molde (tipicamente 10 rpm) que induzem taxas de corte no material fundido muito pequenas ($< 10\ s^{-1}$), e pela ausência de pressurização. Habitualmente as moldações são feitas à pressão atmosférica, embora estudos recentes tenham demonstrado que a aplicação de pressão no molde (valores *ca.* 50 kPa) após a fusão do material facilita a difusão das bolhas

de ar e reduz o tempo de ciclo, permitindo ainda obter moldações com menor empeno e melhores propriedades mecânicas [55]. As velocidades baixas de aquecimento e de arrefecimento e a presença de ar dento do molde criam condições favoráveis à ocorrência de degradação do polímero na face interna livre das moldações, que resultam na deterioração drástica das propriedades mecânicas das moldações.

Na moldação por compressão, os esforços de corte sobre o fundido também são muito reduzidos (ligeiramente superiores aos da moldação por rotação, mas praticamente nulos se comparados com a moldação por injecção). Geralmente, as velocidades de arrefecimento são relativamente baixas, embora superiores às imposta na moldação por rotação. Assim, esta técnica de moldação apresenta tipicamente condições termomecânicas intermédias às obtidas por estas outras técnicas de processamento.

A moldação por injecção caracteriza-se por um ambiente termomecânico severo. O polímero é injectado sob grandes pressões (algumas dezenas de MPa) para o interior do molde, sendo submetido a elevadas velocidades de corte (ordem dos 10^3-10^5 s^{-1}). O contacto do fundido com as paredes frias do molde provoca a formação instantânea de uma camada de material solidificado (as taxas de arrefecimento podem ser da ordem das centenas de °C/s). Esta camada sólida reduz a secção de escoamento aumentando o nível do esforço mecânico sob o polímero. Por outro lado, também actua como uma camada isolante, reduzindo fortemente a velocidade de arrefecimento no interior da moldação (que é da ordem das centenas de °C/min). Durante o enchimento, o fluxo de fundido no interior do molde é predominantemente de corte, excepto em zonas de variação brusca de espessura e na frente do fundido onde os efeitos extensionais se tornam importantes. Quando um elemento de material atinge a frente de fluxo adquire uma componente de velocidade na direcção da espessura (fluxo em fonte), sendo sujeito a esforços extensionais e depositado contra a parede moldante. Este tipo de fluxo origina uma orientação molecular elevada, que é instantaneamente congelada aquando do contacto com as paredes frias do molde. O ambiente termomecânico em injecção é altamente heterogéneo variando localmente ao longo da espessura e ao longo do percurso de fundido.

A figura 20 compara qualitativamente os níveis térmicos e mecânicos impostos ao polímero nas técnicas de moldação de polímeros referidas.

As condições termomecânicas aplicadas ao polímero durante as fases do seu processamento podem ser caracterizadas por números adimensionsais, que relacionam os principais fenómenos físicos envolvidos, e por variáveis

termomecânicas que quantificam o ambiente térmico e mecânico imposto ao polímero durante o seu processamento [51, 56].

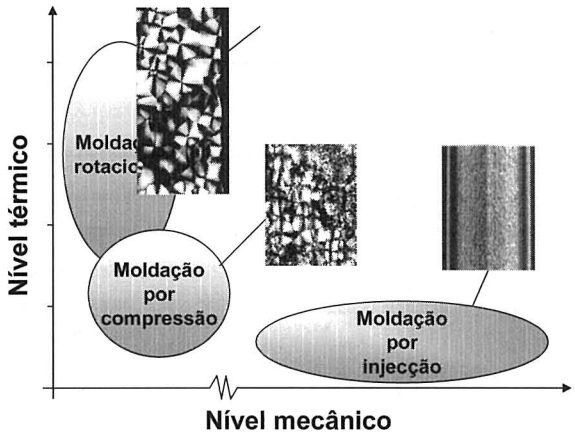


Figura 20 – Comparação entre os níveis térmicos e mecânicos impostos ao polímero nas principais técnicas de moldação.

IV.2.1 — NÚMEROS ADIMENSIONAIS

A importância relativa e o grau de interacção entre os principais fenómenos físicos que ocorrem na moldação de polímeros, podem ser avaliados através de números adimensionais (tabela I) [56, 57]. O número de Cameron, *Ca*, relaciona as trocas de calor por condução ao longo da espessura da moldação, com as por convecção na direcção do fluxo (longitudinal). Se $Ca >> 1$, a condução de calor é o fenómeno dominante, enquanto que para $Ca << 10^{-2}$ é desprezável (e o fluxo pode ser assumido como ocorrendo em condições *quasi-adiabáticas*). No intervalo $10^{-2} < Ca < 1$ o fluxo encontra-se num regime de transição.

O número de Brinkman, *Br*, é o quociente entre o calor gerado por dissipação viscosa e o trocado por condução ao longo das fronteiras. Um $Br >> 1$ indica uma grande quantidade de calor gerada por fenómenos de dissipação viscosa, o que influencia fortemente o perfil de temperatura ao longo da espessura da moldação. Para $Br << 1$ a geração de calor por dissipação viscosa pode ser negligenciada.

O número de Nahme, *Na*, relaciona a quantidade de calor gerada por dissipação viscosa, com a necessária para alterar significativamente a viscosidade do fundido. Para $Na << 1$, o aumento de calor por dissipação viscosa não é

suficiente para provocar alterações significativas no viscosidade do fundido (que depende principalmente da velocidade de corte e diferença de temperatura impostas).

TABELA I - **Principais números adimensionais.**

Número adimensional	Definição	
Cameron, *Ca*	$\mathrm{Ca} = \frac{\alpha X_{cond}}{v X_{conv}^2}$	α – difusividade térmica; $X_{\mathrm{cond/conv}}$ – dimensão característica para condução/ convecção de calor; v – velocidade característica; η – viscosidade; K – condutividade térmica; $T_\mathrm{b} - T_\mathrm{w}$ – diferença de temperaturas imposta na fronteira; T_b – temperatura média; T_w – temperatura do molde; $\zeta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)$ - coeficiente de dependência térmica da viscosidade.
Brinkman, *Br*	$\mathrm{Br} = \frac{\eta v^2}{K(T_b - T_w)}$	
Nahme, *Na*	$\mathrm{Na} = \frac{\eta v^2}{K}\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)$	

O uso de números dimensionais permite a comparação entre os fenómenos físicos mais importantes, que ocorrem em moldações de geometrias diferentes e/ou obtidas com condições de processamento distintas [56, 57].

IV.2.2 — Variáveis termomecânicas

No processamento de polímeros as variáveis termomecânicas podem ser avaliadas por instrumentação adequada dos moldes (p.e., com sensores de pressão e temperatura) [57] ou através de simulações computacionais (p.e., moldação por injecção [51, 56, 59-60]). Estas últimas permitem calcular os perfis locais de temperatura, taxas e tensões de corte ao longo da espessura e em qualquer ponto da superfície da moldação.

O perfil de temperaturas ao longo da espessura pode ser quantificado pela temperatura média ponderada pela velocidade do fundido, $\overline{T}_b$, definida por:

$$\overline{T}_b = \overline{T} + \frac{\frac{1}{h}\int_0^h (T(z) - \overline{T})v(z)dz}{\int_0^h v(z)dz} \qquad (7)$$

onde h é a semi-espessura da moldação, $\overline{T}$ a temperatura média do material, e T(z) e v(z) são os perfis ao longo da espessura, z, da temperatura e da velocidade.

Para a caso da moldação por rotação e por compressão, as velocidades do fundido são nulas (v(z) = 0), pelo que $\overline{T}_b = \overline{T}$. O perfil de tensões de corte ao longo da espessura é linear, apresentando um valor máximo na interface entre o polímero sólido e o fundido, τ_w. O perfil de taxas de corte apresenta um máximo junto a esta inteface, $\dot{\gamma}_{max}$. Ambas estas variáveis são nulas no centro do escoamento. Em moldação por injecção os níveis térmico e mecânicos estão fortemente acoplados [51, 56, 60], pelo que não podem ser independentizados.

IV.2.3 — Índices termomecânicos

As variáveis que definem o ambiente termomecânico podem ser agrupadas convenientemente de modo a reflectirem o seu efeito sobre o desenvolvimento morfológico da moldação. Assim, foram definidos fenomenologicamente dois índices termomecânicos que podem ser calculados a partir de simulações de fluxo [51, 56, 60, 61].

O índice de arrefecimento, Y_c, avalia o grau de cristalinidade do núcleo e o índice térmico-mecânico, τ_{Ys}, o nível de orientação molecular da casca, sendo definidos por:

$$Y_c = \frac{\overline{T}_b^c - T_c}{\overline{T}_b^c - T_i} \quad ; \quad \tau_{Ys} = \frac{\tau_w}{\exp(Y_s)} \qquad (8)$$

onde $\overline{T}_b^c$ é a temperatura média do núcleo (definida na equação (6)), T_c a temperatura de cristalização do material (assumida constante). Y_s é o índice de arrefecimento da casca, sendo calculado de forma idêntica a Y_c, mas apenas considerando a variação da temperatura na casca. T_i é a temperatura local na interface entre o molde metálico e o polímero, que pode ser estimada através de [62]:

$$T_i = \frac{b_w T_w + b_m T_b}{b_w + b_m} \qquad (9)$$

onde b é a efusividade térmica média ($b = \sqrt{\rho K c_p}$, ρ é a massa volúmica, K a condutividade térmica e c_p o calor específico); os índices $_w$ e $_m$ referem-se ao material do molde e ao polímero, respectivamente.

IV.3 — Condições termomecânicas e desenvolvimento morfológico

A morfologia das moldações traduz as condições termomecânicas específicas, associadas a cada técnica de processamento.

Moldação por rotação e por compressão

As variáveis de processamento mais importantes destas técnicas são as velocidades de aquecimento e de arrefecimento, que são baixas especialmente no interior da peça. Devido às assimetrias quer do aquecimento quer no arrefecimento, as peças moldadas por rotação e compressão apresentam uma microestrutura heterogénea. A inexistência de fluxo de material fundido, reflecte-se na ausência de orientação molecular nas moldações. No caso de polímeros semicristalinos, como o PE ou PP, estas condições originam uma morfologia esferulítica grosseira e relativamente uniforme ao longo de toda a espessura da peça (figura 21).

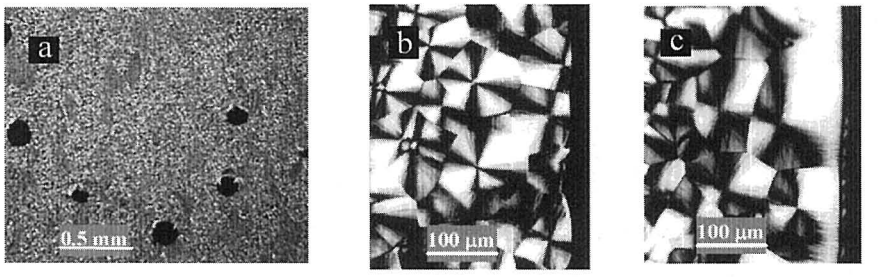


Figura 21 - PE moldado por rotação e observado com o microscópio de luz polarizada. a) temperatura demasiado baixa: a amostra fica com bolhas de ar; b) temperatura correcta: a superfície interna (lado direito) tem esferulites nomais; c) temperatura excessiva: o PE degrada na zona interna e a estrutura cristalina altera-se.

Viscosidades elevadas do fundido (devido ao uso de temperaturas baixas de processamento) dificultam a difusão do ar que fica aprisionado entre as partículas do polímero, originando vazios no interior da peça (figura 21a). Também a difusão intermolecular nas fronteiras das partículas originais será menor, reduzindo a coesão e, consequentemente, a resistência mecânica do material moldado. Em condições ideais, a moldação das peças deverá conduzir à formação de uma morfologia uniforme, sem vazios e sem degradação (figura 21b). Na moldação por rotação, a morfologia da parede interna é muito sensível à ocorrência de degradação no polímero. No caso do PE, a degradação provoca o aparecimento de bandas de fibrilos paralelos, nucleados pelo material não-degradado subjacente (figura 21c)). No caso do PP, a degradação reduz a dimensão das esferulites e aumenta a sua birrefringência (figura 22). Para ambos os materiais verifica-se que a degradação conduz a alterações da massa molecular do polímero e à redução das resistências à tracção e ao impacto [55]. A utilização de uma atmosfera não-oxidante (p.e., de azoto) atrasa a processo de degradação que passa a ocorrer a temperaturas mais elevadas. Contudo, a sinterização das partículas de polímero e a difusão das bolhas de ar passam a ocorrer a temperaturas superiores, com agravamento do tempo de ciclo. Assim, a mudança da atmosfera interior, tecnicamente mais complexa, não traz vantagens apreciáveis [55].

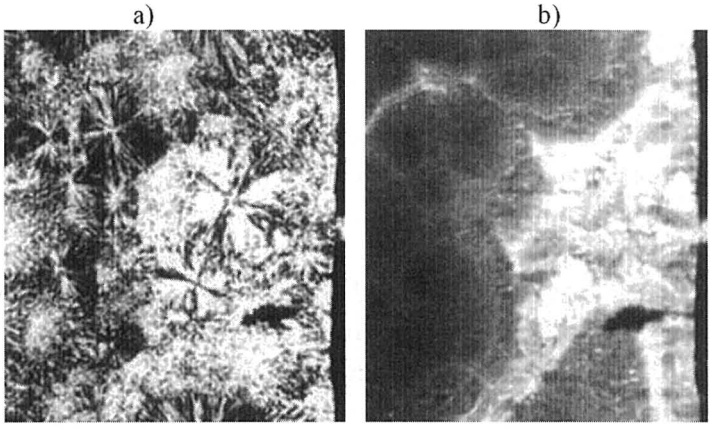


Figura 22 – Fotomicrografias de PP moldado por rotação: a zona interna da peça (lado direito está degradada). a) luz polarizada: o material degradado apresenta-se mais luminoso (mais birrefringente), b) fluorescência: a presença de duplas ligações no material degradado torna-o fluorescente quando é irradiado com radiação ultra-violeta.

Na moldação por rotação, a quase total ausência de esforços de corte no material fundido dificulta a mistura de aditivos no polímero. A simples adição de aditivos ao polímero em pó, levará a que estes se concentrem nas fronteiras entre as partículas originais (figura 23a) causando a deterioração das propriedades mecânicas [63].

Estes problemas podem ser obviados com a prévia composição por extrusão. Se o pigmento actuar como nucleante, a morfologia resultante será modificada, observando-se o desenvolvimento de *franjas* transcristalinas nas superfícies onde o pigmento se concentra (figura 23b).

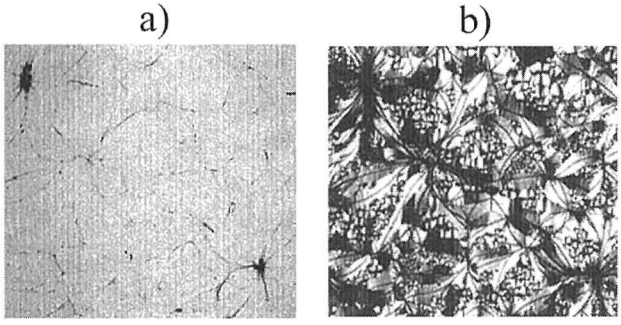


Figura 23 – PE pigmentado moldado por rotação observado por: a) microscopia de campo claro; b) microscopia de luz polarizada (a estrutura transcristalina revela o efeito nucleante do pigmento).

Moldação por injecção

Como resultado das condições termomecânicas específicas (campo de tensões diversificado e importantes gradientes térmicos) as peças moldadas por injecção apresentam uma microestrutura característica. Esta é simplificadamente denominada de estrutura casca-núcleo (figura 24), é constituída por: i) duas camadas externas onde as cadeias moleculares estão altamente orientadas na direcção do fluxo, desenvolvendo estruturas cristalinas do tipo *shish-kebab* (figura 4); ii) um núcleo central esferulítico; iii) entres estas duas camadas existe geralmente uma intermédia, denominada de zona de corte ou transição onde as estruturas cristalinas estão deformadas (figura 5). As condições termomecânicas determinam a espessura relativa de cada uma destas camadas assim como o seu padrão morfológico [61].

A espessura da casca é controlada pelo efeito combinado da taxa de arrefecimento e campo de tensões de corte aplicadas ao fundido. [51]. Em geral,

níveis mecânicos e térmicos mais elevados originam uma casca mais fina (figura 25) [59]. O nível de orientação molecular da casca resulta do balanço entre o nível de orientação molecular induzida pelo fluxo e do subsequente grau de relaxação molecular que ocorre durante o arrefecimento (avaliado pelo índice τ_{Ys}) [51]. A orientação molecular é geralmente mais elevada para níveis térmicos e mecânicos baixos (correspondentes às cascas mais espessas) [51]. O grau de cristalinidade do núcleo é essencialmente controlado pelo nível térmico (avaliado pelo índice Y_c). Se este último for mais elevado o grau de cristalinidade do núcleo é maior, obtendo-se um estrutura esferulítica de maiores dimensões e mais perfeita (figura 25). O tamanho destas estruturas é determinado basicamente pelo processo de nucleação, fortemente dependente dos níveis térmicos e mecânicos impostos.

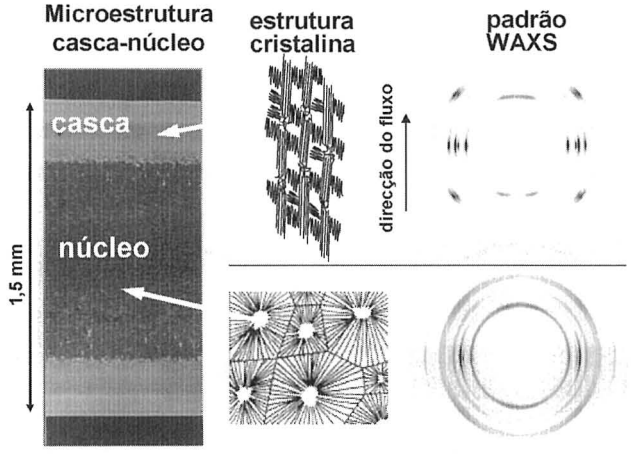


Figura 24 – Microestrutura casca-núcleo deselvolvida em moldações injectadas e respectiva morfologia.

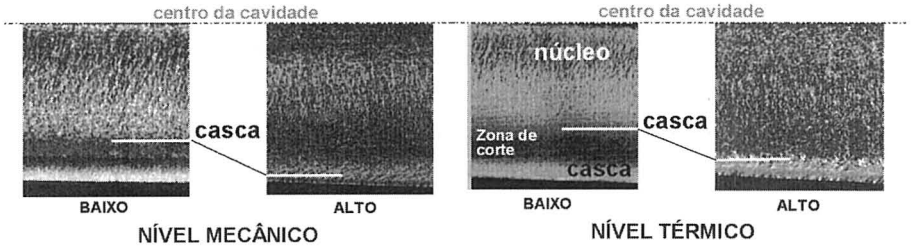


Figura 25– Efeito dos níveis térmicos e mecânico aplicados ao polímero fundido em moldação por injecção no desenvolvimento da microestrutura.

V — MICROESTRUTURA EM PROCESSOS NÃO-CONVENCIONAIS

Ao longo das duas últimas décadas foram desenvolvidas e ganharam expressão comercial um conjunto de tecnologias especiais de moldação por injecção, capazes de induzirem microestruturas específicas e consequentemente, desempenhos funcionais melhorados. Algumas técnicas não-convencionais de moldação têm especial importância, nomeadamente: a moldação assistida por fluídos, a co-injecção, a sobremoldação e as tecnologias de moldação com controlo da orientação. Exemplos das 3 últimas variantes são apresentados de seguida.

Co-injecção

A co-injecção (também designada por moldação *sandwich*) envolve o fluxo simultâneo de dois polímeros compatíveis. Devido ao efeito de fluxo em fonte, o material da frente de fundido forma a camada exterior, encapsulando o polímero subsequente. A camada exterior fica sujeita a elevada tensões de corte, como pode ser comprovado pela microestrutura da figura 26b (grande concentração de esferulites do tipo β – elevada birrefringência negativa).

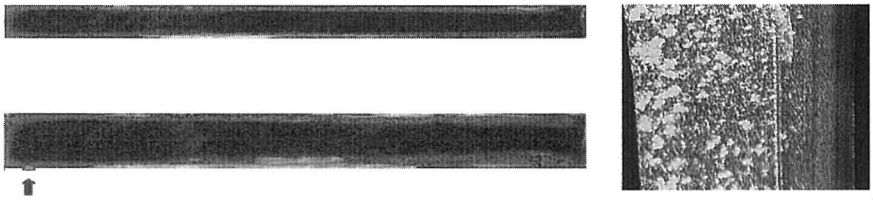


Figura 26 – Morfologias de provedes co-injectados: a) perfil de distribuição dos dois materiais; b) pormenor da microestrutura do material da camada exterior (PP).

Sobremoldação

Na sobremoldação há a injecção de um polímero sobre uma pré-forma de outro previamente moldado (figura 27a). O desenvolvimento morfológico ocorre numa zona moldante em que, pelo menos, uma das paredes é de material polimérico. Assim, dependendo do intervalo de tempo entre as moldações e das temperaturas dos fundidos, podem verificar-se processos localizados de fusão da microestrutura previamente formada (figura 27 b).

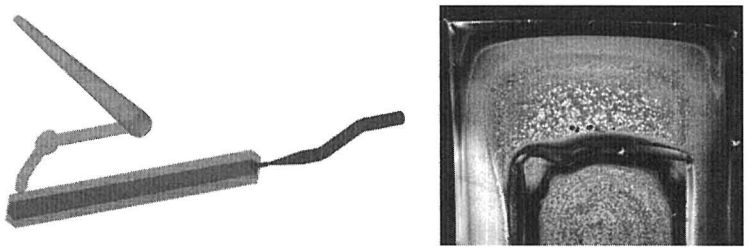


Figura 27 – Moldação sobreposta (ou sobremoldação). a) Esquema da moldação; b) microestrutura de provete PP/PP.

Controlo da orientação

A tecnologia Scorim (*Shear controlled orientation in injection moulding*) [64], baseia-se na aplicação de um esforço mecânico pulsado sobre o fundido durante a fase de pressurização (figura 28a). Consequentemente, à medida que interface sólido-líquido vai evoluindo para o interior da moldação em arrefecimento, o material é continuamente sujeito a um intenso esforço de corte oscilante. Como resultado, desenvolve-se uma morfologia acentuadamente laminar, composta por camadas de material com uma microestrutura do tipo *shish-kebab* (figura 28b).

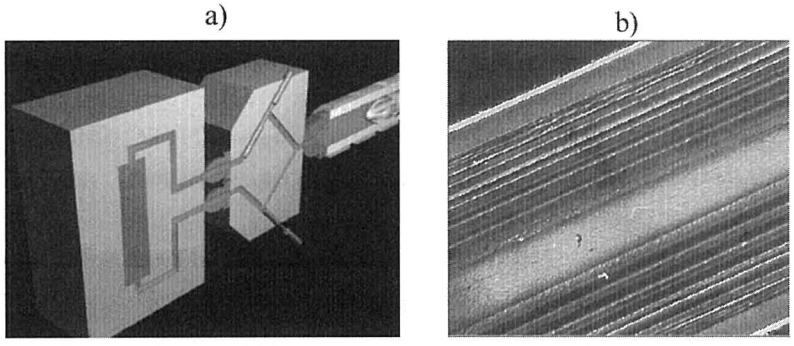


Figura 28 – Processo Scorim: a) Esquema do processo; b) morfologia de moldação em PE.

VI — BIBLIOGRAFIA

[1] J.-M. Haudin, B. Monasse, in *Structure development during polymer processing*, Eds. A.M. Cunha and S. Fakirov, Nato ASI series, E vol. 370, 47-67, Kluwer Acad. Pub., The Nerthelands, **2000**

[2] A. Keller, *Rep. Prog. Phys.* **1968**, 31, 623

[3] E. A. DiMarzio, C. M. Gutman, J. D. Hoffman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 210

[4] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2857

[5] Z. Denchev, I. Šics, A.Nogales, T. A. Ezquerra, in: *Handbook of Thermoplastic Polymers,* vol. 1, ed. by S. Fakirov, Wiley-VCH, Weincheim, **2002**

[6] R. K. Verma, B.S. Hsiao, *TRIP* **1996**, vol.4 No. 9, 312

[7] P. J. Holdsworth, A. Turner-Jones, *Polymer* **1971**, 12, 195

[8] A. M. Jonas, T. P Russel, D. Y. Yoon, *Macromolecules* **1995**, 28, 8491

[9] P. Cebe, S. D. Hong, *Polymer* **1986**, 27, 1183

[10] D. C. Basset, R. H. Olley, I.A.M. Raheil, *Polymer* **1988**, 29, 1745

[11] V. Velikov, H. Marand, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1994**, 39, 569

[12] J. Grebowicz, S. F. Lau, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1984**, 71, 19

[13] K. N. Kruger, H. G. Zachmann, *Macromolecules* **1993**, 26, 5202

[14] D. R. Fitchum, S. J. Newman, Polym. Sci., Part A-2, **1970**, 8, 1545-1564

[15] N. Billon, V., Henaff, E. Pelous, J.-M. Haudin, J. Appl. Polym. Sci., **2002**, 86 (3), 725-733

[16] A.J. Lovinger, C.C. Gryte, J. appl. Polym. Phys., **1976**, 47, 1999-2004

[17] J.H. Reinshangen, R. Dunlap, J. We, J. Appl. Polym. Sci., **1973**, 17, 3619-3625

[18] P.J. Phillips, R.A. Campbell, SPE ANTEC Tech. Papers, ANTEC'91, **1991**, p. 896-899

[19] K. Mezghani, P.J. Phillips, SPE ANTEC Tech. Papers, ANTEC'97, **1997**

[20] C. Angelloz, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, R. Filllit, A. Vautrin, L. David, Macromolecules, **2000**, 11, 4138-45

[21] Y. Long, R.A. Shanks, Z. Stachurski, Prog. Polym. Sci., 4, **1995**, pp. 651-701

[22] B. Monasse, J. Mat. Sci., 30, (1995), pp. 5002-5012

[23] J. Varga, in *Polypropylene structure, blends and composites: Structure and morphology*, ed. J. Karger-Koscis, vol. 1, chap. 3, Chapman & Hall, London , **1995**, p. 56-115

[24] H.M. White, D.C. Basset, D. C., Polymer, 39, **1998**, p.3211-3219

[25] A.W. Monks, H.M. White, D.C. Basset, Polymer, 37, 26, **1996**, p. 5933-5936

[26] M. Fujiyama, in *Polypropylene structure, blends and composites: Structure and morphology*, ed. J. Karger-Koscis, vol. 1, chap. 6, Chapman & Hall, London, **1995**, p. 167-204

[27] G. Kalay, M.J. Bevis, in Polypropylene: an A-Z reference, ed. J. Karger-Koscis, Kluver Publ., Dordrecht, **1999**, p. 38-46

[28]D.A Hemsley, *Applied Polymer Light Microscopy*, Elsevier Applied Science, **1989**

[29] L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley Intersci., New York, **1969**

[30] F. J. Baltá-Calleja, C. G. Vonk, X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, Elsevier, Oxford, **1989**

[31] F. Kremer, A. Schönhals, in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2002**

[32] F.J. Padden, H.D. Keith, J. App. Phys.,30, p. **1979**

[33] M.J. Oliveira, British. Polym. J., 19, p.31, **1987**

[34] M.C. Cramez, M.J. Oliveira, R.J. Crawford, J. Mater. Sci. **36** p. 2151, **2001**

[35] J.J.C. Cruz-Pinto, J.A. Martins, M.J. Oliveira, Coll. Polym. Sci., 272, p.1, **1994**.

[36] P.H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres with Particular Reference to Rayon,* Elsevier, New York, **1949**

[37] A. M. Cunha, *Study on the Mechanical Behaviour of polypropylene Parts,* PhD Thesis, Universidade do Minho, **1991**

[38] D.A. Hemsley, A.M. Robinson, Polymer Testing, 11, p. 373, **1992**

[39] N.M. Neves, A.S. Pouzada, J.H.F. Voerman, P.C. Powell, Polym. Eng. Sci., 38:10 (**1998**), p.1770

[40] N.M. Neves, G. Isdell, A.S. Pouzada, P.C. Powell, Polym. Comp., 18:5 **1998**

[41] I. Šics, A. Nogales, T. Ezquerra, Z. Denchev, F. J. Baltá-Calleja, *Rev. Sci. Instrum.,* 71,**2000**, 1733

[42] Z. Denchev, M. Evstatiev, S. Fakirov, K. Friedrich, M. Pollio, *Adv. Composite Mater.* **1998**, No 4, Vol. 7, 313

[43] D. Sapoundjieva, Z. Denchev, M. Evstatiev, S. Fakirov, N. Stribeck, M. Stamm, *J. Mater Sci*, **1999**, 34, 3063

[44] S. Fakirov, N. Stribeck, A. A. Apostolov, Z. Denchev, B. Krasteva, M. Evstatiev, K. Friedrich, *J. Macromol. Sci. Phys.,* **2001**, B40(5), 935

[45] A. Nogales, I. Sics, T. A. Ezquerra, Z. Denchev, F. J. Baltá-Calleja, B. Hsiao, *Macromolecules*, **2003**, 36(13), 4827

[46] D. J. Blundell, N. B. Osborn, *Polymer* **1983**, 24, 953

[47] Z. Denchev, M. J. Oliveira, J. F. Mano, J. C. Viana, S. Funari, *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **2004**, B43, 1, 163.

[48] Z. Denchev, A. Nogales, T. A. Ezquerra, J. Fernandes-Nascimento, F. J. Baltá-Calleja, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, 1167

[49] N. Stribeck, S. Fakirov, A. A. Apostolov, Z. Denchev, R. Gehrke, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204(7), 1000

[50] I. Šics, T.A. Ezquerra, A. Nogales, Z. Denchev, C. Alvarez, S. S. Funari, *Polymer* **2003**, 44, 1045

[51] J.C. Viana, A.M. Cunha, N. Billon, Polymer, 43, **2002**, 4185-4196

[52] R.J. Crawford, *Rotational Moulding of Plastics*; John Wiley; Chischester, **1992**

[53] R.J. Crawford, M.P. Kearns, *Practical Guide to Rotational Moulding*, Rapra, Shawbury, **2003**

[54] M.C. Cramez, A Study on the Microstructure and Properties of Rotationally Moulded Plastics, PhD thesis, University of Minho, Guimarães, **2000**

[55] R.J. Crawford, A.G. Spence, M.C. Cramez, M.J. Oliveira, Antec **2002**, S. Francisco, USA, 2002

[56] A.M. Cunha, J.S. Godinho, J.C. Viana, in *Structure Development during polymer processing*, NATO-ASI series, vol. 370, e.d. A.M. Cunha, S. Fakirov, Kluver Acad. Pub., **2000**, p. 255-277

[57] S.M. Richardson, in: *Fundamentals of computer modeling for polymer processing*, CL Tucker III ed., Hanser publishers, New York, **1989**, pp 113-140

[58] J.S. Godinho, A.M. Cunha, Plast. Rub. Comp. Proc. Appl., 27, 6, **1998**, 293-300

[59] J.C. Viana, *Polymer*, **2004**, 45(3), 993

[60] J.C. Viana, A.M. Cunha, N. Billon, *Polym. Eng. Sci.* **2004**,(in press)

[61] J.C. Viana, *Mechanical Characterization of injection moulded plates*, PhD thesis, **2000**

[62] J.-F. Agassant, P. Avenas, J-.Ph Sergent, P.J. Carreau, in *Polymer Processing: principles and modeling*, Carl Hanser Verlag, Munich, **1991**

[63] M.C. Cramez, M.J. Oliveira, R.J. Crawford, J. Mater. Sci. **33**, p. 4869 **1998**.

[64] P. S. Allan, M. J. Bevis, **1987**, Oriented Plastics, UK Patent GB 2170142

CAPÍTULO III

ESTRUTURA E DINÂMICA DE POLÍMEROS

III.1 — Mobilidade molecular em polímeros
III.2 — Interacção de ADN com anfifílicos catiónicos
III.3 — Equilíbrio líquido-líquido de soluções de polímeros
III.4 — Polímeros líquidos cristalinos derivados da celulose
III.5 — Avavanços recentes e problemas persistentes em cristalização
III.6 — Dinâmica de polisiloxanos
III.7 — Fluorescência em sistemas poliméricos: dinâmica e morfologia
III.8 — Fotoluminescência de híbridos orgânicos/inorgânicos reticulados por grupos ureia e uretano

(Página deixada propositadamente em branco)

Madalena Dionísio [a]
Natália M. Alves [b,c]
João F. Mano [*b,c]

III.1 — MOBILIDADE MOLECULAR EM POLÍMEROS

I — INTRODUÇÃO

É de fácil apreensão que as propriedades dos materiais poliméricos dependem fortemente da sua estrutura química. No entanto, existem outros factores que determinam o comportamento macroscópico destes materiais, tais como a posição relativa dos diferentes segmentos ao longo da cadeia polimérica, a mobilidade que ocorre à escala molecular, e as condições de temperatura e pressão. Nesta contribuição pretende-se fazer uma breve revisão sobre os tipos de mobilidade que podem existir em polímeros, como podem ser estudados e quais as suas principais características. Dada a vastidão do tema, será preferencialmente focada a mobilidade molecular em sistemas amorfos – de facto um número significativo de polímeros não cristaliza em condições normais e mesmo aqueles que cristalizam, exibem uma fracção mais ou menos importante de fase amorfa. Uma parte significativa desta contribuição refere-se a aspectos relacionados com a transição vítrea e mobilidade local abaixo de T_g (temperatura de transição vítrea). No entanto, são igualmente abordados aspectos da dinâmica molecular relevantes noutros sistemas (semi-cristalino e líquido-cristalino).

A dinâmica molecular em sólidos orgânicos é geralmente caracterizada por escalas de tempo e geometria. A geometria, ou topologia, é quantificada em termos de parâmetros de ordem, amplitude dos movimentos ou número de locais que podem ser ocupados pelo processo molecular, sendo habitualmente caracterizada por ressonância magnética nuclear (NMR) [1]. Esta contribuição

[a] REQUIMTE/CQFB, Departamento de Química, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal
[b] Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal
[c] 3B's Research Group – Biomaterials, Biodegradables, Biomimetics, Universidade do Minho, Braga, Portugal

incide, essencialmente, sobre a descrição das escalas de tempo dos processos moleculares.

As escalas de tempo em polímeros cobrem um intervalo de várias ordens de grandeza, encontrando-se associadas a escalas de comprimento dos diferentes movimentos que ocorrem numa cadeia polimérica. Assim, a dinâmica em materiais poliméricos envolve uma série (hierarquia) de processos de relaxação, que vão desde as rotações simples em torno de ligações simples (processos γ, δ, β), mobilidade segmental de maiores proporções (processo α), até aos processos de relaxação envolvendo cadeias poliméricas completas (dinâmica de Rouse ou reptação); a figura 1 representa esquematicamente estes mecanismos. A dinâmica associada à mobilidade do tipo C sai fora do âmbito deste capítulo, pelo que serão abordados essencialmente os processos na fase vítrea e na transição para o estado elastomérico.

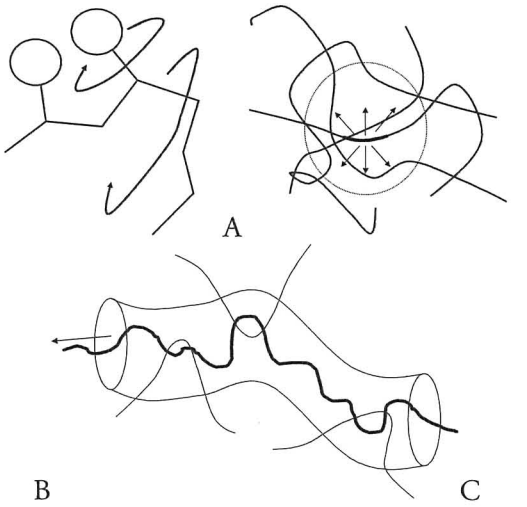


Figura 1 – Formas de mobilidade molecular que se podem encontrar em sistemas poliméricos. A: mobilidade local, responsável pelo aparecimento das relaxações sub-vítreas (γ, δ, β); B: mobilidade segmental cooperativa, associada à transição vítrea (processo α); C: mecanismos a mais altas temperaturas, associados à mobilidade de cadeias entre pontos de entrelaçamento.

O texto encontra-se estruturado de forma a apresentar os diferentes processos de relaxação por ordem crescente de temperatura, pelo que serão abordados em primeiro lugar os processos com tempos característicos mais curtos (a mais baixas temperaturas), evoluindo a discussão para processos caracterizados por tempos mais longos. Os exemplos que serão apresentados são

normalmente obtidos por calorimetria e, principalmente, por métodos de relaxação (espectroscopia dieléctrica ou mecânica), cujos fundamentos se apresentam na secção seguinte.

Embora essas técnicas espectroscópicas cubram um intervalo de dinâmica muito alargado (os equipamentos mais sofisticados de espectroscopia de relaxação dieléctrica são capazes de cobrir intervalos de 18 décadas de frequência) e sejam utilizados como rotina, têm a desvantagem de não fornecer informação com resolução molecular, isto é, não podem fazer a atribuição do processo dinâmico detectado a partes específicas da estrutura molecular, nem fornecem informação precisa sobre a geometria do processo dinâmico. A caracterização geométrica e a resolução a nível molecular podem ser conseguidas com o recurso ao NMR de estado sólido, mas com a desvantagem de exigir um investimento em equipamento e tempo de ensaio muito superiores, e de cobrir um intervalo limitado de frequência que apenas permite a caracterização de processos com tempos característicos compreendidos entre 1ms e 1s. É por isso desejável, a combinação de ambos os métodos para uma compreensão detalhada da dinâmica molecular.

II — Técnicas utilizadas no estudo dos processos de relaxação

Entre as diferentes técnicas de relaxação utilizadas para o estudo da mobilidade molecular em sistemas poliméricos [2], as mais usadas são a análise mecânica dinâmica (DMA) e a relaxação dieléctrica (DRS).

Por DMA é possível medir as propriedades mecânicas dinâmicas de um determinado material, *i.e.*, o seu módulo de elasticidade ou susceptibilidade mecânica e o respectivo factor de amortecimento. Esta técnica baseia-se na aplicação de uma tensão/deformação sinusoidal a uma amostra com geometria adequada, registando-se a deformação/tensão resultante em função do tempo (ou frequência) e da temperatura. Esta técnica é aplicável a qualquer material, sendo particularmente útil na caracterização de polímeros por serem materiais viscoelásticos. A relaxação dieléctrica mede as propriedades dieléctricas do material, designadamente a permitividade relativa e a perda dieléctrica, em função do tempo/frequência e da temperatura, quando se aplica um campo eléctrico oscilante. A DRS apenas pode ser aplicada a materiais intrinsecamente polares ou com aditivos polares.

Estas duas técnicas constituem formas de espectroscopia de relaxação, permitindo-nos conhecer, de forma detalhada os diferentes tipos de mobilidade molecular que ocorrem nos materiais numa larga gama de temperaturas e de escalas de tempo. Na DMA o estímulo é uma tensão mecânica, σ, enquanto que na DRS é um campo eléctrico, E. A resposta vai ser a deformação mecânica, ε, e o deslocamento dieléctrico, D (relacionado com a polarização, P, por $D=E+4\pi P$), respectivamente. Em qualquer dos casos, o estímulo e a resposta estão relacionados por uma equação linear. Para descrever esta situação geral pode ser usada a chamada função de resposta primária. Considere-se o efeito de um impulso infinitamente curto, representado por $\varphi(t)=\varphi_0\delta(t)$, em que $\delta(t)$ é a função delta. A função de resposta primária, $\mu(t)$, descreve a resposta dependente do tempo, $x(t)$, causada por este impulso: $x(t)=\varphi_0\mu(t)$, geralmente designada por "deslocamento" para as solicitações mecânicas e dieléctricas. Deste modo, pode estabelecer-se uma expressão geral entre esta resposta e o estímulo aplicado, o qual depende do tempo de uma forma arbitrária:

$$x(t)=\int_{-\infty}^{t}\mu(t-t')\varphi(t')dt' \qquad (1)$$

Esta expressão é uma consequência da aplicação do princípio de sobreposição para sistemas lineares. Tendo em conta este princípio, um estímulo que apresenta uma determinada dependência temporal pode ser dividido numa sequência de impulsos com intensidades ajustáveis, e a resposta total é a soma das respostas individuais a essa sequência de impulsos.

A partir da expressão anterior, é possível estabelecer relações entre as diferentes funções de resposta, as quais são formuladas em termos das variáveis gerais x e φ. Para ilustrar melhor este tipo de descrição, dá-se o exemplo de um ensaio dinâmico (mecânico ou dieléctrico). Neste caso, a aplicação de uma solicitação periódica $\varphi(t)=\varphi_0\exp(i\omega t)$ provoca uma resposta ou "deslocamento" $x(t)=x_0\exp(-i\delta)\exp(i\omega t)$. A aplicação da Equação (1) conduz a:

$$\frac{x_0\exp(-i\delta)\exp(i\omega t)}{\varphi_0}=\int_{-\infty}^{t}\mu(t-t')\exp(i\omega t')dt'$$

em que ω é a frequência angular e i^2=-1.

O quociente $x_0\exp(-i\delta)/\varphi_0$ que aparece na expressão anterior descreve o resultado de um ensaio dinâmico, sendo geralmente designado por

susceptibilidade dinâmica, $\alpha^*(\omega)$. $\alpha^*(\omega)$ e $\mu(t)$ estão relacionadas pela função transformada de Fourier:

$$\alpha^*(\omega) = \int_{-\infty}^{t} \mu(t-t')\exp[-i\omega(t-t')]dt' . \qquad (2)$$

Pode mostrar-se, através do cálculo do trabalho associado ao "deslocamento" sob a acção de um impulso, que $\alpha^*(\omega) = x(t)/\varphi(t)$ tem duas componentes, $\alpha^*(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)$. A parte real de $\alpha^*(\omega)$, $\alpha'(\omega)$, é proporcional ao trabalho reversível, sendo portanto, uma medida da energia armazenada. A parte imaginária de $\alpha^*(\omega)$, $\alpha''(\omega)$, é uma medida da energia dissipada durante este processo. Para os casos dieléctrico e mecânico, as susceptibilidades dinâmicas são, respectivamente, a permitividade dieléctrica ($\varepsilon^*(\omega) = D(t)/E(t)$) e a susceptibilidade mecânica ($J^*(\omega) = \varepsilon(t)/\sigma(t)$) [3,4]. Na figura 2 apresenta-se a variação tipicamente observada para $\alpha'(\omega)$ e $\alpha''(\omega)$, a temperatura constante, e as mesmas variáveis em função da temperatura, a frequência constante, correspondente a uma relaxação com um único tempo característico. A representação α'' *vs* log ω é designada por pico de perda ou curva de dispersão. Os máximos de α'' ocorrem quando o tempo de escala da experiência (inverso da frequência) se aproxima do tempo de escala dos movimentos moleculares, $\tau(T)$. Para uma escala de frequências/tempo alargada, o espectro característico de um dado material apresenta, não apenas uma relaxação como na figura 2, mas vários mecanismos de relaxação, como foi referido na introdução. Os picos de perda são frequentemente alargados (distribuição de tempos característicos) e, por vezes, correspondem ainda à sobreposição de vários processos. A variação detectada em α' com a frequência, a intensidade e a largura do pico $\alpha''(\omega)$ depende do tipo de movimentos associados a uma dada relaxação. Os principais processos de relaxação, observáveis em sistemas poliméricos, serão analisados nas próximas secções.

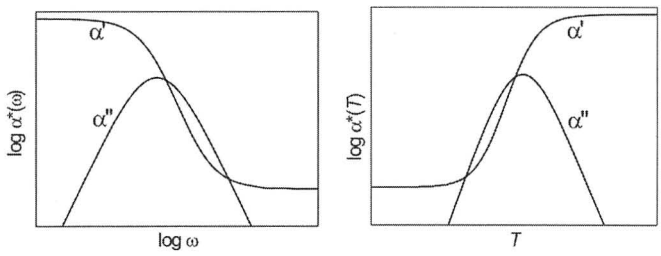


Figura 2 - Curvas típicas das componentes real e imaginária de uma susceptibilidade, α' e α'', para um sistema de Debye (único tempo de relaxação), em função da frequência e da temperatura.

Note-se ainda que, para além do caso mecânico ou dieléctrico, muitos outros efeitos representam respostas lineares. Refira-se, por exemplo, a aplicação de um campo magnético que induz uma magnetização, ou ainda a temperatura que desempenha o papel de impulso na calorimetria diferencial de varrimento (DSC), originando uma resposta - o calor ($T\mathrm{d}S$), e onde a capacidade calorífica específica ($C_p = T\mathrm{d}S/\mathrm{d}T$), assume o carácter de uma susceptibilidade.

III — A RELAXAÇÃO β

As relaxações secundárias resultam de movimentos moleculares localizados, encontrando-se activas mesmo quando o polímero se encontra no estado vítreo, isto é, quando se encontram retidos os rearranjos de larga escala da cadeia principal. Dentro das relaxações secundárias, a relaxação β é a que se localiza a mais altas temperaturas, antecedida pelas relaxações δ e γ, de carácter ainda mais restrito e caracterizadas por tempos mais curtos, em ordem decrescente de temperatura (ou ordem crescente de frequência para uma temperatura fixa).

A relaxação β é atribuída a movimentos localizados que podem resultar de rotações limitadas de grupos laterais, ou partes destes, capazes de ocorrer de modo independente da cadeia principal, de alterações conformacionais em grupos cíclicos laterais, como por exemplo, a alteração de conformação dos grupos ciclohexilo no polimetacrilato de ciclohexilo [3] ou ainda, de movimentos locais limitados da cadeia principal (ver figura 1a). No entanto, a origem molecular do processo β não se encontra completamente esclarecida, tendo Goldstein e Johari [5] proposto que se trata de um fenómeno intrínseco do estado vítreo uma vez que, para além dos polímeros amorfos, a relaxação β é também observada em líquidos vitrificáveis de baixa massa molecular e vidros moleculares rígidos.

A relaxação β é um processo termicamente activado, pelo que a dependência dos tempos de relaxação, τ, é do tipo *Arrheniano*, isto é, $\tau = \tau_0 \exp(E_a/RT)$. Nesta expressão, τ_0 é o tempo de relaxação a temperatura infinita que, para um processo verdadeiramente activado deve ser da ordem de 10^{-12} a 10^{-13} s e E_a é a energia de activação, com valores típicos compreendidos entre as 5 e 15 kcal.mol^{-1}, representando a barreira de potencial que separa dois estados de equilíbrio possíveis, por exemplo, duas orientações de um grupo polar relativamente à cadeia principal. E_a depende ainda da vizinhança do grupo que sofre alteração de conformação.

Os valores de τ_0 e E_a, acima indicados, correspondem a processos estritamente locais associados a mobilidade individualizada para os quais, de acordo com o formalismo de Eyring, a entropia de activação tem um valor próximo de zero. Valores de τ_0 inferiores a $\approx 10^{-16}$ s (10^{-18} - 10^{-40} s) revelam a existência de uma entropia de activação positiva, encontrando-se associados a mecanismos de mobilidade mais complexos e que para os quais a energia de activação pode ter valores da ordem das 40-50 kcal.mol^{-1}, como por exemplo, a relaxação β em polissacarídeos [6,7] ou em polímeros onde a mobilidade conformacional da cadeia principal se encontra severamente restringida [8].

Como anteriormente mencionado, a mobilidade molecular pode ser explorada por relaxação dieléctrica, onde o momento dipolar actua como sonda dos movimentos moleculares, sendo a relaxação β consequência de flutuações localizadas do vector momento dipolar. No espectro de relaxação dieléctrica, o processo β é extremamente largo devido a uma grande variedade de ambientes (heterogeneidade estrutural) da unidade que relaxa, cada um dos quais com a sua barreira de activação.

No que respeita à força de relaxação dieléctrica, proporcional à área sob os picos de perda, o seu valor é inferior para os processos β de polímeros lineares contendo o momento dipolar ligado de forma rígida à cadeia principal, como o poli(cloreto de vinilo) ou o policarbonato, relativamente a polímeros com grupos polares laterais flexíveis, como os poli(metacrilatos de n-alquilo), onde o processo β ocorre a uma escala molecular comparável à de uma rotação de 180° do grupo lateral em torno da ligação à cadeia principal.

Estudos de NMR vieram demonstrar que o movimento do grupo lateral, nesta série de polímeros, surge acoplado a movimentos da própria cadeia principal, determinando o tipo de acoplamento αβ, de que falaremos adiante.

IV — ENVELHECIMENTO FÍSICO

IV.1 — Aspectos gerais

Como foi referido anteriormente, a discussão da mobilidade prossegue por ordem crescente de temperatura. Assim, ainda no que respeita à dinâmica abaixo de T_g, mas perto desta, pode haver mobilidade de larga escala, para além da mobilidade local mencionada na secção anterior. Este processo, que ocorre na fase vítrea metastável, é designado por relaxação estrutural, ou

envelhecimento físico [9,10]. O envelhecimento físico é vulgarmente estudado arrefecendo um material desde uma temperatura acima de T_g até uma temperatura $T_a < T_g$. Mantendo o material durante um certo tempo t_a a T_a, este tende a aproximar-se do seu estado de equilíbrio termodinâmico. O envelhecimento manifesta-se então, por exemplo, no deslocamento da resposta à fluência para tempos superiores ou na redução do volume específico ou da entalpia, como se ilustra na figura 3a. Portanto, o envelhecimento físico, que pode ser simplesmente definido como o processo de relaxação do material em direcção ao seu estado de equilíbrio, é um fenómeno cinético* que resulta do facto de o estado vítreo ser um estado de não equilíbrio. Obviamente, o efeito do envelhecimento físico, a uma dada temperatura, é tanto mais pronunciado quanto maior for o tempo de envelhecimento t_a.

As principais características da relaxação estrutural são a não-linearidade e a não-exponencialidade [9,10]. A não-linearidade é evidenciada pela assimetria da aproximação ao equilíbrio. Alguns dos melhores exemplos desta característica podem ser encontrados no trabalho pioneiro de Kovacs sobre relaxação de volume (V) [11], em que comparando os processos de relaxação que ocorrem após uma variação de temperatura desde T+ΔT ou desde T-ΔT até T, pode verificar-se como as curvas V(t) são significativamente assimétricas. Isto é uma consequência da dependência simultânea do tempo de relaxação com a temperatura e com a estrutura do vidro. A não-exponencialidade é uma consequência da existência de uma distribuição de tempos de relaxação. A evidência da existência desta distribuição foi também demonstrada por Kovacs [11] com os chamados "efeitos memória", que mostram como a resposta de um vidro é função do conjunto da sua história térmica e mecânica, desde o seu estado de equilíbrio mais recente.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas no estudo da relaxação estrutural, onde a propriedade monitorizada é

* A própria transição vítrea é um fenómeno controlado cineticamente pelo que o valor da temperatura de transição vítrea, T_g, é altamente dependente da escala de tempo do ensaio experimental. T_g é geralmente definida com base numa referência empírica, sendo comum dizer-se que corresponde à temperatura à qual a viscosidade atinge o valor de 10^{13} Poise (valor que corresponde aproximadamente a um tempo de relaxação da ordem dos 100 segundos). Por DSC, a T_g "calorimétrica" é definida usualmente como a temperatura à qual se atinge metade do incremento de capacidade calorífica associado à transição vítrea. Este valor é usualmente medido num aquecimento a 10 °C/min.

a entalpia; daí o processo ser também designado por relaxação entálpica. Como esta técnica permite medir a capacidade calorífica específica a pressão constante (C_p), em função da temperatura (figura 3b), as variações de entalpia provocadas pelo envelhecimento podem ser obtidas por integração das curvas de C_p (figura 3a). Ensaios de DSC realizados para distintas histórias térmicas, tais como diferentes T_a e t_a ou ainda diferentes velocidades de arrefecimento, irão fornecer um quadro da cinética da relaxação estrutural do material, desde que os resultados sejam descritos com modelos físicos apropriados.

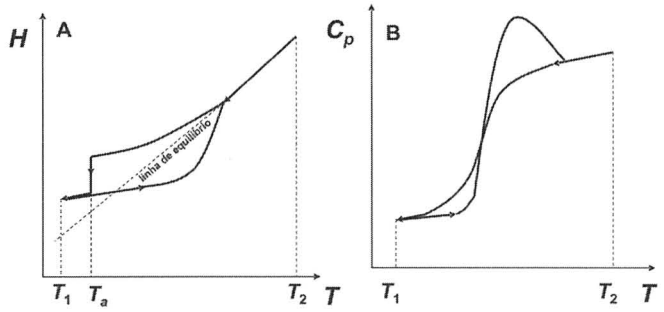


Figura 3 - Esquema que traduz a evolução da a) entalpia (ou volume ou entropia) e b) capacidade calorífica específica durante um arrefecimento na região da transição vítrea e um aquecimento efectuado após o envelhecimento a uma temperatura T_a.

Um aspecto importante da relaxação estrutural é que a sua cinética, para um dado material, difere consoante a propriedade que está a ser estudada. Como exemplo refira-se o trabalho de Perez *et al.* [12], onde foram estudados os efeitos do envelhecimento físico no volume, entalpia e propriedades mecânicas dinâmicas de um poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Estes autores verificaram que as escalas de tempo para a evolução destas propriedades aumentavam na seguinte ordem: propriedades mecânicas dinâmicas<volume<entalpia. Isto significa que as variações de uma dada propriedade com o envelhecimento não podem ser previstas usando parâmetros estabelecidos a partir de estudos efectuados para outra propriedade.

IV.2 Modelos fenomenológicos

As principais características da relaxação estrutural, mencionadas anteriormente, fazem com que não exista uma relação simples entre as propriedades medidas e as variáveis que caracterizam a cinética do processo, tal

como o tempo de relaxação. Tem havido um esforço considerável no desenvolvimento de modelos matemáticos que permitam descrever as curvas experimentais de capacidade calorífica, obtidas após diferentes histórias térmicas. De facto, tem sido mostrado que os principais aspectos da relaxação estrutural podem ser modelados com base numa distribuição de tempos de relaxação que dependa simultaneamente da temperatura e da estrutura do material, representada pelo valor da variável que relaxa. Este tipo de modelos permite determinar uma série de parâmetros, os quais podem ser relacionados com a mobilidade molecular associada à relaxação estrutural. Os parâmetros dos modelos devem ser característicos do material, i.e., independentes da história térmica.

Narayanaswamy [13] foi o primeiro autor a mostrar que a não-linearidade pode ser incorporada na análise de histórias térmicas complexas, através da introdução do chamado tempo reduzido,

$$\xi = \int_0^t \frac{dt'}{\tau(t')}, \tag{3}$$

o qual é uma função da temperatura e da separação do equilíbrio. A não-exponencialidade da relaxação estrutural é descrita pela equação KWW [14], uma função correntemente utilizada para representar os processos de relaxação viscoelásticos e dieléctricos:

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \tag{4}$$

O parâmetro β_{KWW} está associado à distribuição de tempos característicos; a largura da distribuição de tempos é tanto menor quanto maior for o valor β_{KWW}, correspondendo um valor de $\beta_{KWW}=1$ a um comportamento de Debye (resposta exponencial). Esta equação pode ser usada na formulação de uma função de resposta, no contexto de relacionar uma resposta a um estímulo [Equação (1)].

Os modelos mais conhecidos são os modelos de Narayanaswamy-Moynihan (NM) [15] e de Scherer-Hodge (SH) [16]. Em ambos a dependência do tempo de relaxação τ com a estrutura do material é representada pela dependência com a temperatura fictícia, T_f, um conceito inicialmente proposto por Tool [17]; T_f pode ser definida como a temperatura à qual o material apresentaria o seu valor de entalpia de equilíbrio, se fosse instantaneamente conduzido até essa temperatura. A expressão proposta para τ pelo modelo NM [15] é:

$$\tau(T,T_f) = A\exp\left(\frac{\Delta h^*}{R}\left(\frac{x}{T}+\frac{1-x}{T_f}\right)\right) \quad (5)$$

A é uma constante, R é a constante dos gases perfeitos, Δh^* é a energia de activação aparente e x é um parâmetro que varia entre 0 e 1 e define as contribuições relativas da temperatura e da estrutura para o tempo de relaxação. No modelo proposto por Scherer e Hodge [16] é utilizada uma expressão deduzida da teoria de Adam-Gibbs [18], que permite relacionar o tempo de relaxação com a temperatura e a entropia configuracional S_c,

$$\tau(T) = A\exp\left(\frac{B}{TS_c(T)}\right) \quad (6)$$

e que conduz à seguinte expressão para a dependência de τ com a temperatura e a estrutura do material:

$$\tau(T,T_f) = A\exp\left(\frac{D}{RT(1-T_2/T_f)}\right) \quad (7)$$

em que A e D são constantes e T_2 é a temperatura de transição de Gibbs-DiMarzio [19], definida como a temperatura à qual a entropia configuracional do sistema é zero.

Um modelo proposto mais recentemente é o modelo SC de Gómez Ribelles e Monleón Pradas [20], que introduz uma nova hipótese relacionada com o estado limite do processo de relaxação estrutural. Contrariamente aos outros modelos em que se assume que, para tempos infinitos, o estado de equilíbrio termodinâmico é atingido, no modelo SC o estado limite do processo de relaxação estrutural pode ser um estado metastável com entropia configuracional e entalpia específica superiores às do estado de equilíbrio obtido por extrapolação. No formalismo proposto foi introduzido um novo parâmetro δ, que define a diferença entre o estado limite que poderá ser atingido e o estado de equilíbrio, além dos outros quatro parâmetros: a constante pré-exponencial A e o pârametro B da equação de Adam-Gibbs, a temperatura T_2 de Gibbs-DiMarzio e o expoente β_{KWW}.

Na figura 4 é dado um exemplo da aplicação do modelo SC a um mesmo poli(tereftalato de etileno), PET, mas sob as formas amorfa e semi-cristalina [21]. Pode observar-se como, para ambos os materiais e para histórias térmicas completamente diferentes, as previsões deste modelo traduzem com boa aproximação os resultados experimentais. Note-se ainda como o

comportamento na região da transição vítrea difere do PET amorfo para o PET semi-cristalino. A questão da influência da cristalinidade na dinâmica da transição vítrea será discutida mais tarde.

Como foi referido anteriormente, os modelos fenomenológicos também permitem prever a variação do tempo médio de relaxação em função da temperatura $\tau(T)$, para uma dada história térmica. Por derivação da curva $\tau(T)$ é ainda possível calcular a dependência da energia de activação aparente com a temperatura. Na figura 5 apresenta-se um exemplo deste tipo de cálculo para o PET da figura 4b. A título comparativo, são ainda apresentadas na figura 5 as energias de activação calculadas para o mesmo material a partir de resultados de DMA e de uma técnica de espectroscopia mecânica não convencional: a recuperação termostimulada (TSR) [22]. Pode ver-se, acima de T_g, a perfeita concordância entre as energias de activação obtidas por três técnicas diferentes. Abaixo de T_g os valores calculados por DSC e TSR são também muito semelhantes. Relativamente à TSR, refira-se que esta é uma técnica adequada para estudar a mobilidade conformacional de sistemas poliméricos a frequências equivalentes baixas. Consiste em, através da utilização de um programa de temperaturas adequado, manter a mais baixas temperaturas a deformação imposta a uma amostra por aplicação de uma tensão estática, para depois registar a sua recuperação durante uma fase de aquecimento. Esta técnica permite efectuar a desconvolução experimental de um processo complexo caracterizado por uma distribuição de tempos característicos.

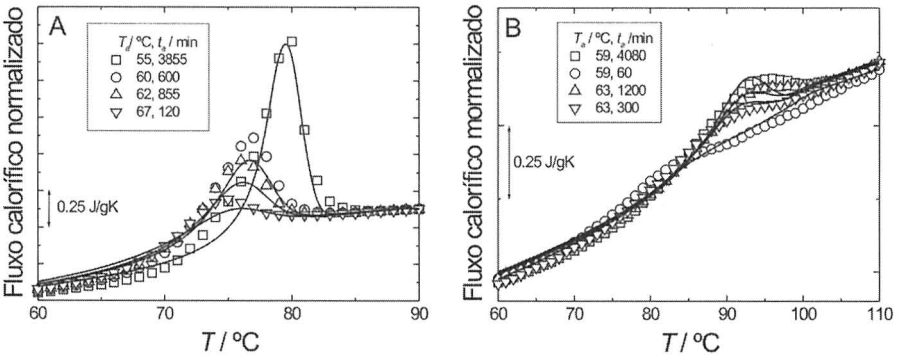


Figura 4 - Fluxo calorífico normalizado em função da temperatura para a) PET amorfo e b) PET semi-cristalino, previamente sujeitos a diferentes histórias térmicas (indicadas nos gráficos). As linhas representam as curvas calculadas de acordo com o modelo SC. Mais detalhes sobre questões de índole experimental e a discussão dos resultados podem ser consultados na ref. 21.

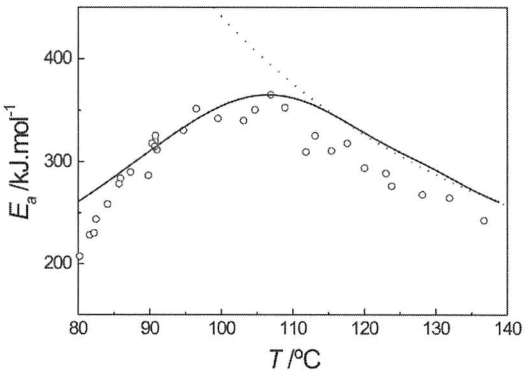


Figura 5 – Energias de activação em função da temperatura calculadas a partir de resultados de DSC (linha contínua) e de TSR (círculos), correspondentes aos estados vítreo e de equilíbrio. A linha a tracejado é a energia de activação calculada a partir de resultados de DMA no estado de equilíbrio, utilizando a Equação VFTH. Os dados são adaptados da ref. 22.

Na figura 5 é possível observar um pico nos dados de DSC e TSR, que corresponde à passagem gradual de um comportamento tendencialmente Arrheniano (característico do estado vítreo metastável, cujos mecanismos foram descritos nesta secção) para um comportamento típico de um líquido em equilíbrio. Acima de T_g, equações como a de VFTH ou WLF conseguem descrever bem a dinâmica da mobilidade segmental e serão apresentadas na secção seguinte.

V — A RELAXAÇÃO α

A relaxação α está associada ao fenómeno da transição vítrea cuja compreensão, a nível molecular, constitui um problema por resolver da área da Física da matéria condensada [23].

No entanto, é consensual que a dinâmica na região de T_g está associada a movimentos microbrownianos dos segmentos das cadeias (mobilidade segmental) [24,25] sendo um fenómeno cooperativo, o que significa que determinado segmento se move em conjunto com a sua vizinhança. Deste modo, a relaxação α envolve simultaneamente interacções intra (conectividade na cadeia principal) e inter (movimento coordenado com a vizinhança) moleculares.

Na região da transição vítrea, a viscosidade, η, e o tempo de relaxação, τ, aumentam dramaticamente pelo que a dinâmica molecular é caracterizada por uma larga distribuição de tempos de relaxação e uma forte dependência da temperatura.

A variação de τ, na região da transição vítrea, pode ser interpretada em termos de uma variação da escala de comprimento, característica dos movimentos segmentais responsáveis pela relaxação α [25,26], que perto de T_g deve ser da ordem dos 2 nm, e que aumenta com o decréscimo da temperatura. Este aumento da escala de comprimento com a diminuição da temperatura surge associado ao aumento da cooperatividade, conceito introduzido por Adam e Gibbs [18].

A representação do logaritmo do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura afasta-se da linearidade, devido à forma abrupta do aumento do tempo de relaxação com o decréscimo da temperatura, encurvando com a aproximação a T_g. Esta dependência pode ser descrita pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) [27-29]:

$$\ln \tau_\alpha = \ln \tau_o + \frac{A}{T - T_o} \tag{8}$$

onde τ_0 é da ordem de 10^{-13}s e T_0 é designada a temperatura de Vogel e interpretada como a temperatura de transição vítrea de um vidro ideal, i.e., o vidro obtido com arrefecimento a velocidade infinitamente lenta. No entanto, o significado físico de T_0 não se encontra totalmente esclarecido, sendo descrito por diferentes modelos teóricos (ver discussão na referência 25). Note-se que esta equação corresponde à Equação (7) no caso em que o sistema está em equilíbrio, i.e. $T_f = T$.

A equação VFTH pode ser reescrita na forma

$$\ln \frac{\tau(T_1)}{\tau(T_2)} = \frac{-C_1(T_1 - T_2)}{C_2 + (T_1 - T_2)} \tag{9}$$

conhecida como equação de Williams-Landel-Ferry [30], WLF, onde C_1 e C_2 são constantes do material, e $\tau(T_1)$ e $\tau(T_2)$ os tempos de relaxação a T_1 e T_2, respectivamente. Esta equação assenta na teoria de volume livre [31], que pressupõe que a mobilidade molecular a uma dada temperatura depende da fracção de volume livre a essa temperatura (neste modelo T_0 é a temperatura à qual o volume livre é zero) e descreve o comportamento da relaxação α a temperaturas compreendidas entre T_g e T_g+100 K [3]. Dados experimentais a uma dada temperatura podem ser sobrepostos a resultados obtidos a outra

temperatura por simples deslocamentos horizontais ao longo do eixo log *t* ou log ω - princípio de sobreposição tempo-temperatura. Este procedimento permite obter as chamadas curvas mestras ou reduzidas para um dado material [(log(ε"/ε"$_{max}$) *vs* log(f/f$_{max}$) cf. ref. 32 para o poli(acetato de vinilo)]. No domínio do tempo, a relaxação α de polímeros amorfos é descrita com grande sucesso pela função KWW (Equação (4)) com valores de β_{KWW} tipicamente entre 0.2 e 0.5. A desvantagem desta equação é que a sua transferência, para o domínio da frequência, implica a determinação da transformada de Fourier (Equação (2)) a qual não pode ser resolvida analiticamente (Koizumi e Kita [33] tabelaram ε*(ω) para valores de β_{KWW} compreendidos entre 0.3 e 1). Deste modo, uma das equações mais utilizadas na literatura é a função de Havriliak e Negami [34] (função HN)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_j}{\left[1+(i\omega/\omega_0)^a\right]^b} \qquad (10)$$

onde *a* e *b* são parâmetros de forma (0<*a*<1, 0<*ab*<1) que descrevem os declives do pico ε" a frequências inferiores e superiores à frequência ω_0 a que se localiza o pico: $a = \partial\log\varepsilon''/\partial\log\omega$, para $\omega \ll \omega_0$, e $ab = -\partial\log\varepsilon''/\partial\log\omega$ para $\omega \gg \omega_0$; o valor de *a* relaciona-se com a largura do pico e *b* com a sua assimetria (o comportamento de Debye corresponde a *a*=*ab*=1). Esta equação corresponde a uma modificação empírica da equação de Debye e que, pelo facto de ter dois parâmetros ajustáveis, descreve com sucesso o comportamento de um processo de relaxação dieléctrica isolado (quando a janela de frequências abrange mais do que uma relaxação, os dados experimentais devem ser ajustados com um somatório de funções HN, uma para cada processo de relaxação detectado).

Pela sua simplicidade e pela forma como racionaliza o comportamento de todos os polímeros amorfos e líquidos vitrificáveis [25], é de referir ainda o *modelo de relaxação parcial e total* do momento dipolar, proposto por Williams [35]. Neste modelo assume-se que os dipolos num material amorfo se encontram inseridos em ambientes locais, diferentes entre si, e que ocorre relaxação parcial através de movimentos localizados num dado ambiente produzindo um processo β local, persistindo momento dipolar a temperaturas acima do processo β. Para tempos mais longos, os movimentos "microbrownianos" do ambiente relaxam o restante momento dipolar produzindo o processo α ou, a temperaturas ainda mais elevadas, o processo *a* que analisaremos de seguida. Os modelos apresentados, que tentam descrever a dinâmica da transição vítrea, são fenomenológicos. Uma abordagem

microscópica deste processo foi desenvolvida por Götze ("mode coupling theory"), formulada em termos de um acoplamento não linear entre modos de flutuação de densidade [36]. A transição vítrea é aqui descrita como uma passagem de um estado ergódico (líquido) para um estado não-ergódico (vidro) a uma temperatura crítica bem definida, T_c.

VI — O DESDOBRAMENTO αβ

Como se viu anteriormente, os tempos característicos do processo α mostram uma forte dependência da temperatura, descrita pela equação VFTH (Equação (8)), enquanto que a dependência da temperatura do processo β segue um comportamento Arrheniano. Assim, num gráfico de logaritmo do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura (gráfico de activação), o comportamento do processo α é uma linha encurvada enquanto que o processo β é rectilíneo (figura 6). A temperaturas bem acima de T_g (1.2 T_g a 1.4 T_g), as escalas de tempo de ambos os processos tendem a convergir, pois log ω_α aumenta mais rapidamente com o aumento da temperatura do que log ω_β. Como resultado, as linhas do gráfico de activação aproximam-se e eventualmente, acabam por se sobrepor num processo único - processo *a*[d]. Ou, visto de outro modo, com o decréscimo da temperatura o processo de relaxação bifurca em dois processos, α e β, sendo a região de temperatura, T_β, e frequência à qual ocorre a separação, designada por desdobramento αβ.

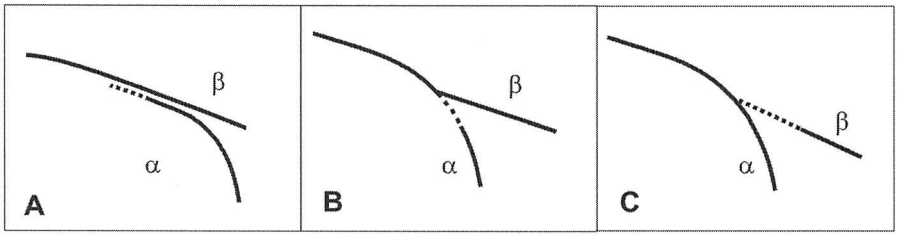


Figura 6 – Os 3 cenários para a região de desdobramento no diagrama de Arrhenius dos poli(metacrilatos de n-alquilo); ver texto.

[d] Alguns autores designam este processo por αβ, designação que pode levar a crer que corresponde a uma simples sobreposição dos processos α e β; como adiante se verá, tal não é verdade, daí a opção pela designação *a*.

Em polímeros como o poliestireno, poli(acetato de vinilo) ou poli(cloreto de vinilo) o desdobramento αβ ocorre numa região de frequências compreendida entre 10^7 e 10^{10} Hz [38].

Uma classe interessante de polímeros que apresenta sobreposição de escalas de tempo associadas a movimentos de larga e pequena escala, é a dos poli(metacrilatos de n-alquilo), de fórmula geral $-(CH_2\text{-}C(CH_3)(COOR))-$, e cuja dinâmica molecular é fortemente determinada pelo grupo éster lateral COOR e, dentro deste, pelo tamanho da cadeia alquílica R. Nesta série de polímeros observa-se um decréscimo pronunciado da temperatura de transição vítrea com o aumento do grupo alquilo, efeito referido como plasticização interna, que é atribuído a um aumento da distância entre cadeias poliméricas adjacentes, do qual resulta uma maior mobilidade da cadeia principal.

Neste tipo de polímeros, a ligação do grupo polar lateral à cadeia principal é feita através do átomo de carbono, resultando nalguma perda de liberdade rotacional do grupo lateral relativamente a polímeros em que a ligação é feita através do oxigénio. Por outro lado, o grupo metilo directamente ligado ao carbono da cadeia principal que transporta o grupo polar, confere uma rigidez adicional à cadeia restringindo ainda mais a rotação do grupo éster. Este tipo de arquitectura molecular é determinante na localização dos processos α e β bem como da região onde coalescem. A sua sobreposição a temperaturas acima de T_g, é sensível aos detalhes moleculares, pelo que obedece a diferentes cenários neste tipo de polímeros, tendo a vantagem de ocorrer a frequências acessíveis para as espectroscopias de relaxação dieléctrica e mecânica e de ambos os processos terem uma força de relaxação elevada. De qualquer modo, o estudo da região de desdobramento αβ para os poli(metacrilatos de n-alquilo) obriga a que se cubra um largo intervalo de temperaturas e frequências pois é bastante ampla e desvia-se para temperaturas e frequências inferiores com o aumento do comprimento da cadeia lateral. A resolução dos dois processos nos poli(metacrilatos de n-alquilo) superiores, implica medidas a frequências extremamente baixas ou a aplicação de pressões moderadas [39].

Dentro daquela série de polímeros os mais estudados, principalmente por DRS e NMR, têm sido o PMMA, poli(metacrilato de metilo) [37,40,41,42,43], o PEMA, poli(metacrilato de etilo) [37,39,41-45] e o PnBMA, poli(metacrilato de n-butilo) [37,41, 43-45]. Os estudos pioneiros de relaxação dieléctrica destes materiais conjuntamente com os polímeros mais elevados na série, revelam algumas inconsistências devido à sobreposição dos processos α e β (a referência 3 contém uma revisão dos estudos anteriores a

1967). De qualquer modo, a relaxação β nos polímeros mais baixos da série, onde os processos α e β se encontram separados, revela um processo de natureza essencialmente intramolecular e independente do grupo lateral, com energias de activação compreendidas entre as 19 e as 23 kcal.mol^{-1}, e um processo ***a*** grandemente determinado pela relaxação α. A ressonância magnética nuclear e o alargamento da janela de frequências em relaxação dieléctrica, vieram trazer uma descrição mais detalhada da dinâmica molecular nestes materiais; algumas contribuições serão analisadas em seguida.

O espectro de relaxação dieléctrica para o elemento mais baixo da série, o PMMA, evidencia um intenso processo β, cuja intensidade aumenta com o aumento de temperatura e que acopla com o processo α a temperaturas compreendidas entre 100 e 120°C evoluindo para um processo único ***a*** a cerca de 150°C [40,46,47], temperatura a partir da qual a intensidade do pico de perda deixa de aumentar com o aumento da temperatura. A figura 7 ilustra, para este polímero, o processo de acoplamento.

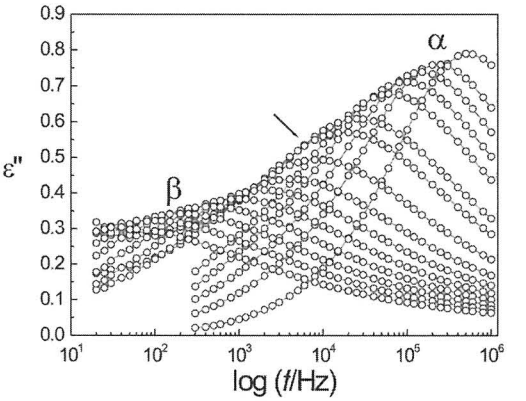


Figura 7 – Curvas de perda dieléctrica do PMMA em função da frequência no intervalo de temperaturas de 40 a 160°C; a seta indica o *onset* da sobreposição do processo α com o processo β a 110°C. Dados retirados da ref. 47.

Estudos de RMN [42,43], para o PMMA e PEMA, revelam que o processo β a temperaturas inferiores mas próximas de T_g, não é um processo estritamente local, mas consiste em saltos de cerca de 180° acompanhados por rearranjos restritos da cadeia principal. No PMMA o grupo éster lateral reorienta de forma relativamente rápida, acoplando com a escala de tempo do processo α, o que confere uma mobilidade particularmente elevada à cadeia principal a temperaturas ligeiramente superiores a T_g e um modo de reorientação

relativamente isotrópico. No PEMA, pelo contrário, o movimento do grupo lateral de maior dimensão, induz anisotropia nos movimentos da cadeia principal tornando a sua dinâmica mais lenta, cerca de duas ordens de magnitude, relativamente ao PMMA.

A existência de movimento coordenado na relaxação β levou à designação, por Garwe *et al* [37], de processo "localmente coordenativo". No PEMA o processo β parece actuar como precursor da cooperatividade do processo α, (cenário A na figura 6) com *onset* a cerca de 110°C, dando origem a um tipo de desdobramento diferente relativamente ao PnBMA e metacrilatos de n-alquilo superiores (também o PMMA apresenta no diagrama de Arrhenius um cenário do tipo A como ilustrado pelos dados de Sy e Mijovic [46]).

As cadeias laterais mais curtas no PMMA e PEMA permitem a ocorrência do processo local sem perturbação da vizinhança intermolecular o que não acontece nos poli(metacrilatos de n-alquilo) com cadeias laterais mais longas. Nestes polímeros, com R=nBMA ou superior, a cadeia principal contribui para ambos os processos α e β desempenhando em simultâneo uma dinâmica local e cooperativa, enquanto que a cadeia lateral contribui apenas para o processo β, preservando alguma independência dinâmica relativamente à cadeia principal [1].

O aumento do grupo R desloca a região de sobreposição para temperaturas e frequências mais baixas, pelo que o espectro de relaxação dieléctrica do PnBMA, na janela de frequências do PMMA (figura anterior) já corresponde ao processo ***a*** (*onset* ocorre a $T \approx 50$ °C [45]). O processo ***a*** com o abaixamento de temperatura, bifurca nos processos α e β, de forma paralela no diagrama de activação com o processo α localizado a cerca de uma década abaixo da linha recta do processo β, (cenário B) na figura 6. Outro polímero da série dos metacrilatos de alquilo com um cenário de sobreposição idêntico ao do PnBMA, é o poli(metacrilato de n-hexilo), PnHMA [1,48], *onset* dieléctrico, 9 ±10 °C [48]. Também o poli(metacrilato de n-octilo), PnOMA [38] apresenta um cenário do desdobramento αβ muito idêntico ao do PnBMA (cenário B), levando a crer que é a topologia característica para os metacrilatos de n-alquilo superiores. Numa nota ao trabalho de Garwe *et al* [37], um revisor alerta para o facto do cenário B* ser extremamente sensível a detalhes moleculares, verificando-se uma transição de B para C em copolímeros PnBMA/poliestireno, com o aumento de quantidade de poliestireno.

*O aqui designado cenário B, corresponde ao cenário A na referência 37.

VII — COMPORTAMENTO ACIMA DO DESDOBRAMENTO αβ

Na região que se localiza a temperaturas acima do desdobramento αβ, as propriedades são por vezes estimadas extrapolando o comportamento da zona da transição vítrea, através de uma curva WLF (Equação (9)), assumindo a validade naquela região do princípio de sobreposição temperatura-tempo. No entanto, existem alguns trabalhos que indiciam que tal não é legítimo, nomeadamente, estudos de dispersão dinâmica de neutrões [49], onde se mostra de forma inequívoca, para vários polímeros, que a dinâmica do processo é dominada pelos modos de Rouse ou modos R de Rouse-Zimm, modos estes que se encontram inibidos em escalas de comprimento superiores, ou frequências inferiores, devido a entrelaçamentos entre cadeias. Verifica-se assim uma diferença na dinâmica molecular acima e abaixo da região de desdobramento.

Esta alteração da dinâmica molecular torna-se mais evidente através da análise das derivadas d/dT, $d/d(1/T)$, e d^2/dT^2 de $\log(\omega_{max})$, que lineariza as diversas leis de dependência $\tau(T)$, nomeadamente VFTH, método proposto por Stickel, Fischer e Richert [50] em estudos de líquidos vitrificáveis. Desta forma foi possível resolver variações subtis de $\tau(T)$, menos óbvias na representação usual $\log(\omega_{max})$ *vs* T, verificando-se que a dependência do tempo de relaxação do processo α com a temperatura, é alterada a uma temperatura característica, T_B, que coincide praticamente com a temperatura à qual o processo β acopla com o processo α [50-52]. Ainda em líquidos vitrificáveis de baixa massa molecular, Léon e Ngai [52] confirmam alterações de comportamento a $T_B \approx T_\beta$ através de um salto no valor de n da equação equivalente à KWW, $A.\exp[-(t/\tau)^{1-n}]$. Esta alteração na dependência da dinâmica molecular com a temperatura é interpretada como o início do estabelecimento de uma cooperatividade significativa a temperaturas na região ou inferiores a $T_B \approx T_\beta$, uma vez que é acompanhada de um rápido aumento de $n(T)$ com o decréscimo da temperatura.

A ausência de cooperatividade ou um valor muito pequeno desta acima do desdobramento αβ tem sido verificado igualmente para muitos polímeros através do valor de ΔC_p que tende para zero naquela região [53,54] (o salto da capacidade na região de T_g é considerado como indicador da cooperatividade da transição vítrea).

Mais uma vez os polímeros da série poli(metacrilatos de n-alquilo) são adequados para o estudo da região acima do desdobramento. Como foi dito

anteriormente, o aumento da cadeia lateral desloca a região do desdobramento para temperaturas e frequências inferiores pelo que, nos polímeros mais elevados da série, aquela região é arrastada para uma janela de frequências facilmente acessível, por exemplo, por DRS. Concretamente, a espectroscopia de capacidade calorífica aplicada ao poli(metacrilato de n-octilo) [38] mostra que os modos R de Rouse-Zimm não são acompanhados por uma cooperatividade específica; no processo de relaxação a temperaturas e frequências acima da região $\alpha\beta$ os processos de relaxação que ocorrem acima e abaixo do desdobramento $\alpha\beta$ não são relacionáveis pelo princípio de sobreposição tempo-temperatura. A mesma técnica aplicada ao poli(metacrilato de n-hexilo) [48] caracteriza o processo *a* como coordenativo (mobilidade coordenada numa escala de comprimento inferior a 1nm), enquanto que o processo α denota cooperatividade crescente com o afastamento para temperaturas inferiores ao *onset*, envolvendo escalas de comprimento >1nm. Observa-se uma extinção do processo ***a*** claramente separada do *onset* do processo α.

Deste modo, o processo ***a*** que emerge a temperaturas acima da coalescência dos processos α e β, é um processo distinto e não uma mera sobreposição daqueles dois, como defendido já em 1966 por Williams [39] para o poli(metacrilato de etilo). Deste modo, são necessários conceitos diferentes para a explicação e compreensão a nível molecular da dinâmica na região anterior e posterior ao desdobramento.

VIII — RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS

Nas secções anteriores foram descritos os tipos de mobilidade molecular que podem ocorrer em sistemas desordenados. No caso do polímero ser semi-cristalino poderão ocorrer, fundamentalmente, dois efeitos:

i) A mobilidade da fase amorfa pode encontrar-se agora constrangida, visto estar confinada entre as lamelas cristalinas, numa geometria quase bidimensional com espessura tipicamente entre 2 e 10 nm. Assim, esperam-se variações apreciáveis na dinâmica da transição vítrea destes sistemas. Mobilidade mais local, como a que dá origem aos processos sub-vítreos é pouco influenciada pela presença de cristalinidade. Convém salientar que o estudo de líquidos vitrificáveis em geometrias confinadas, tal como a existente em polímeros semi-cristalinos, permite uma melhor compreensão da natureza da transição vítrea. Vários estudos podem ser encontrados na

literatura, nos quais o confinamento é tipicamente efectuado através de poros de dimensões controladas [55,56], mas outros modos de confinar podem ser utilizados, por exemplo, através da preparação de filmes ultra-finos [57].

ii) A existência de estruturas cristalinas poderá fomentar o aparecimento de novos processos de relaxação onde intervêm movimentos no interior das regiões cristalinas ou processos de perda por mobilidade entre regiões cristalinas. Este será o caso para polímeros de cadeia flexível, onde pelo menos uma nova relaxação, designada por α_c, surge acima de T_g.

De seguida, estas duas situações são analisadas com mais detalhe.

VIII.1 — Influência da cristalinidade na dinâmica da transição vítrea

As restrições à mobilidade conformacional da fase amorfa levam a que a transição vítrea de polímeros semi-cristalinos dependa da fracção cristalina e também da sua microestrutura. Em particular, a existência de regiões interfaciais com propriedades intermédias às da fase amorfa não perturbada e da fase cristalina tem sido revelada por comparação do grau de cristalinidade medido por diferentes técnicas [58,59]. Observações de microscopia electrónica de transmissão revelaram claramente a presença desta inter-fase entre a região amorfa não perturbada e a região cristalina, para o PET [60].

Do ponto de vista morfológico, vai existir uma fase amorfa (no sentido de não possuir qualquer ordem de longo alcance) à superfície das regiões cristalinas com mobilidade muito reduzida, não intervindo assim para uma variação da capacidade calorífica na passagem da T_g e não contribuindo para a relaxação α. Esta fase é normalmente designada por *fase amorfa rígida* [61], para distingui-la da fase amorfa móvel.

O PET constitui um sistema modelo para estudar a influência da cristalinidade na dinâmica da transição vítrea, pois pode ser facilmente obtido, através de tratamentos térmicos adequados acima de T_g, com diferentes graus de cristalinidade que podem variar desde ~0 até 50 %. As figuras 4a e 4b correspondem respectivamente a PET arrefecido rapidamente desde uma temperatura acima de T_g até uma temperatura bastante menor que T_g, que resulta numa amostra praticamente amorfa e ao mesmo PET mantido à temperatura de 163 °C durante 1 hora, do qual resultou uma amostra com um grau de cristalinidade $X_c \approx 36\%$. Pode ver-se que o forte acoplamento entre a fase amorfa e a fase cristalina resulta essencialmente numa transição vítrea mais

alargada e no aumento de T_g. Enquanto que para o PET amorfo o intervalo de temperatura da transição vítrea é 60-80°C e a T_g calorimétrica é ~71 °C, para o PET semi-cristalino a transição vítrea é extremamente larga, prologando-se no intervalo de temperaturas entre 70 e 110 °C e a T_g é ~81 °C. Obviamente que o aumento da capacidade calorífica específica associado à transição vítrea, $\Delta C_p(T_g)$, diminui com o aumento da cristalinidade; no exemplo da figura 4, $\Delta C_p(T_g)$= 0.33 J/gK para o PET amorfo e $\Delta C_p(T_g)$=0.13 J/gK para o PET semi-cristalino.

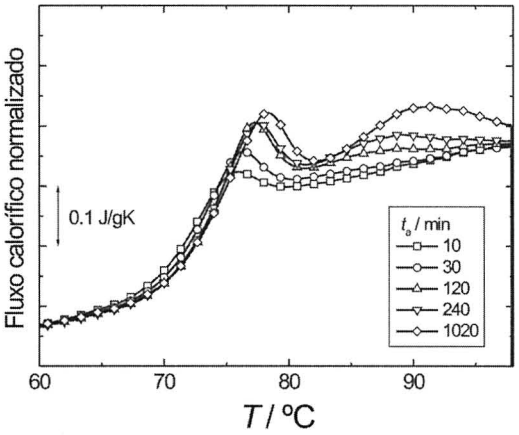


Figura 8– Fluxo calorífico normalizado em função da temperatura para PET com baixa cristalinidade, previamente sujeito a diferentes períodos de envelhecimento (indicados no gráfico) à temperatura de 58 °C. Uma amostra amorfa foi cristalizada por aquecimento até 131 °C, temperatura à qual a fracção do pico de cristalização corresponde a 19% da área total. Dados retirados da ref. 21.

Um exemplo que ilustra bem como a cristalinidade influencia drasticamente a transição vítrea é o do comportamento observado em amostras de PET com baixa cristalinidade. Duas fases amorfas distintas têm sido detectadas por diferentes técnicas. Em particular, o DSC tem sido especialmente útil para estudar a presença destas duas fases, devido à possibilidade de analisar os efeitos do envelhecimento físico nas duas fases amorfas [21], após sujeitar a amostra a diferentes tratamentos. Como é evidenciado na figura 8, correspondente ao mesmo PET da figura 4, mas sujeito a um tratamento térmico (descrito na figura 8) que resultou numa amostra de baixa cristalinidade, as duas fases são reveladas pela presença de dois picos de envelhecimento físico. Um dos picos aparece na mesma região que os picos de envelhecimento observados no PET amorfo (figura 4a) enquanto que o outro aparece na mesma região do PET com

maior cristalinidade (figura 4b). De facto, o crescimento da estrutura lamelar não está terminado quando o PET amorfo é cristalizado a baixas temperaturas, por curtos períodos de tempo. Nestas condições espera-se que a relaxação α tenha duas contribuições: uma das regiões amorfas entre as esferulites, ou entre lamelas mais afastadas (fase I) e outra nas regiões amorfas fortemente confinadas entre as lamelas cristalinas (fase II). Assume-se que na fase I os movimentos conformacionais ocorrem tal como se o polímero fosse completamente amorfo, enquanto que na fase II as cadeias poliméricas apresentam uma mobilidade limitada.

No PET com maior cristalinidade como o do exemplo da figura 4b, a fase amorfa rígida é formada por cadeias com restrições de mobilidade maiores que as correspondentes à fase II, provavelmente devido à fixação destas cadeias à superfície das lamelas cristalinas [61]. Pensa-se que a fase amorfa rígida afecta a transição vítrea da fase amorfa móvel [61], designadamente, tornando-a mais larga na região das altas temperaturas. Um trabalho recente mostrou que o comprimento de correlação correspondente aos movimentos cooperativos da fase amorfa aumenta com o aumento da espessura da fase amorfa rígida [62].

A influência do grau de cristalinidade na transição vítrea reflecte-se também na distribuição de tempos característicos. Retomando o exemplo do PET, o pârametro β_{KWW} do modelo KWW é significativamente maior para o PET amorfo da figura 4a (β=0.41) do que para o PET semi-cristalino da figura 4b (β_{KWW}=0.22), indicando que a distribuição de tempos de relaxação é muito mais larga neste último caso [21]. Este efeito também foi observado por espectroscopia dieléctrica [63].

VIII.2 — Relaxação α_c – discussão para o caso do polietileno

Podem ser observados processos de relaxação por espectroscopia mecânica, directamente relacionados com a presença da fase cristalina, em alguns polímeros de cadeia simples e flexível, como o polietileno (PE), o polipropileno, o poli(tetrafluoretileno) ou o poli(óxido de metileno). Para o caso especial do PE, os processos podem ser dielectricamente activos, desde que se "decore" a estrutura com alguns grupos polares. Tal pode acontecer durante um processamento simples, onde alguma oxidação pode ocorrer.

O aparecimento da relaxação α_c, entre T_g e a temperatura de fusão, é o resultado directo da presença de uma fase cristalina nos polímeros atrás referidos. Para o caso do PE, este processo é complexo e consiste, de facto, em

pelo menos dois mecanismos de relaxação, designados por αI e αII [64] ou α e α' [65], prolongando-se no eixo da temperatura desde os 30 aos 120 °C. O estudo da relaxação α_c é importante visto determinar variações de propriedades relevantes (como as mecânicas) e influenciar características do PE, como a fluência, a cristalização, ou a capacidade de ser estirado (formação de fibras). Para se evitarem confusões com a relaxação α em sistemas amorfos, a relaxação associada aos movimentos cooperativos que dão origem à transição vítrea é, para este tipo de materiais, designada por β. Este processo é bem visível no polietileno de baixa densidade a ca. de 0 °C (para frequências da ordem de 1 Hz) mas é pouco intensa no de alta densidade, dada a escassez de fase amorfa.

Existem muitos estudos que tentaram atribuir a relaxação α_c aos mecanismos moleculares. Informação geral sobre este assunto pode ser encontrada em livros ou em artigos de revisão [3,66-68]. Resultados de espectroscopia dieléctrica e de NMR demonstraram que a relaxação α_c está associada a movimentos de rotação das cadeias no seio das lamelas cristalinas. Uma rotação, de 180 °, é iniciada algures num determinado local de um segmento molecular e propaga-se num movimento tipo parafuso ao longo do cristal, traduzindo-se, no final, por um movimento de translação efectivo de um carbono da cadeia (i.e. metade da célula unitária – $c/2$). Este mecanismo envolve deslocações das cadeias entre estados energeticamente equivalentes e não poderia originar uma resposta mecânica. Esta surge devido à deformação (por corte) adicional das regiões amorfas, associada ao transporte das cadeias através das regiões lamelares (ver exemplo na figura 9). Este mecanismo conjunto correlaciona-se também com um processo de difusão no estado sólido a longas distâncias, com uma energia de activação, para o caso do PE linear, de 105 kJ.mol^{-1} [69]. Esta energia de activação é coerente com valores observados para a relaxação α_c, que podem variar numa gama larga, desde os 90 aos 300 kJ.mol^{-1}. Restará, neste contexto, demonstrar que este processo é, de facto, termicamente activado, visto os diagramas de Arrhenius aparecerem normalmente encurvados (e.g. refs. [70-72]) – ver figura 9. Se o comportamento termicamente activado for considerado, é possível retirar conclusões sobre a natureza cooperativa do processo. A questão que se põe aqui é saber se os movimentos moleculares das cadeias não interferem na dinâmica dos grupos vizinhos ou se, pelo contrário, é necessária a sua intervenção para que, cooperativamente, os mecanismos conducentes à relaxação α_c possam ocorrer. Resultados como os da figura 9 foram analisados, tendo-se retirado a energia de activação. Esta foi colocada num diagrama E_a *vs* T conjuntamente com uma linha obtida para um caso

hipotético, também para uma frequência f = 1 Hz, em que a entropia de activação é nula. Um processo com entropia de activação nula é assumido como um processo simples, não-cooperativo. Como se verificam desvios grandes entre esta duas representações conclui-se que a relaxação α_c mecânica tem um carácter bastante cooperativo [72], devido, provavelmente, à mobilidade necessária na fase amorfa. Note-se que uma análise semelhante permitiu averiguar que a relaxação α_c, medida por ensaios dieléctricos ou por NMR, é também cooperativa, apesar desse grau de cooperatividade ser menor do que na resposta mecânica.

Estes resultados reflectem assim diferenças intrínsecas entre as respostas dieléctrica e mecânica do processo α_c, que também se manifestam por uma distribuição estreita de tempos característicos no primeiro caso, e uma distribuição larga e deslocada para tempos mais longos, para o segundo. No entanto, é interessante referir que, para um dado material, as energias de activação medidas pelas duas técnicas são semelhantes, assim como o efeito da espessura das lamelas cristalinas na sua localização no eixo da temperatura.

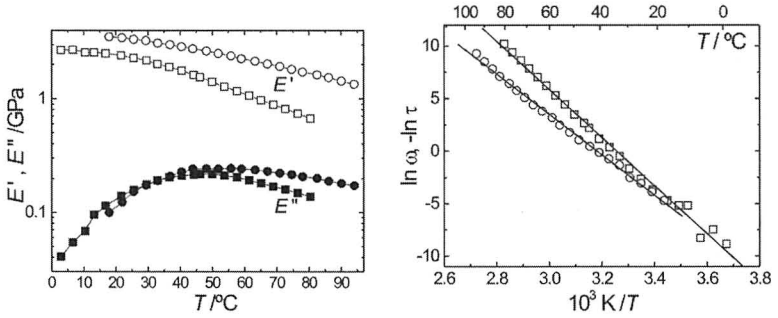


Figura 9 – Esquerda: Módulo elástico (símbolos abertos) e de dissipação (símbolos a cheio) na região da relaxação α_c de um PE de alta densidade, observado a 1 Hz. Os quadrados correspondem a um material quase isotrópico, obtido por injecção convencional e os círculos correspondem ao mesmo material injectado de modo a aumentar a orientação molecular ao longo da peça. Direita: Diagrama de Arrhenius para os dois materiais. Resultados adaptados das refs. 71 e 72.

IX — MOBILIDADE MOLECULAR EM POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS

A estrutura cristalina é caracterizada por moléculas que se dispõem espacialmente em posições bem determinadas, enquanto que a estrutura amorfa ou líquida não possui ordem de longo alcance, tanto posicional como

orientacional. Os polímeros líquidos cristalinos (PLCs) podem exibir uma combinação de propriedades que surgem tanto em materiais cristalinos (por exemplo, anisotropia óptica), como em polímeros amorfos convencionais (por exemplo, capacidade de fluir e de serem processáveis por técnicas de fusão) [73,74]. Em PLCs termotrópicos os materiais exibem uma ou mais fases líquidas-cristalinas ao longo do eixo da temperatura, onde os grupos moleculares relevantes (grupos mesogénicos), com uma geometria altamente anisotrópica e de estrutura rígida, possuem alguma ordem orientacional. Devido à existência de grupo mesogénicos, e à consequente possibilidade de formação de uma nova fase, a mobilidade molecular neste tipo de sistemas complica-se. A espectroscopia dieléctrica tem sido a técnica mais utilizada para se aceder à dinâmica molecular, devido à gama larga de frequências acessível e ao carácter normalmente polar (incluindo os grupos mesogénicos) destes polímeros [75].

Tal como em polímeros amorfos, os PLCs podem apresentar relaxações locais (β, γ...). Para os sistemas não cristalizáveis (como sejam os PLCs de cadeia lateral, onde os grupos mesogénicos estão ligados à cadeia polimérica por via de um grupo flexível), pode surgir, para além da relaxação α, uma relaxação a maiores temperaturas, ou a tempos mais longos, designada por δ. Como exemplo apresenta-se na figura 10 o factor de perda, medido por espectroscopias dieléctrica e mecânica, a 1 Hz, de um PLC de cadeia lateral, perto e acima de T_g, onde se identificam ambos os processos.

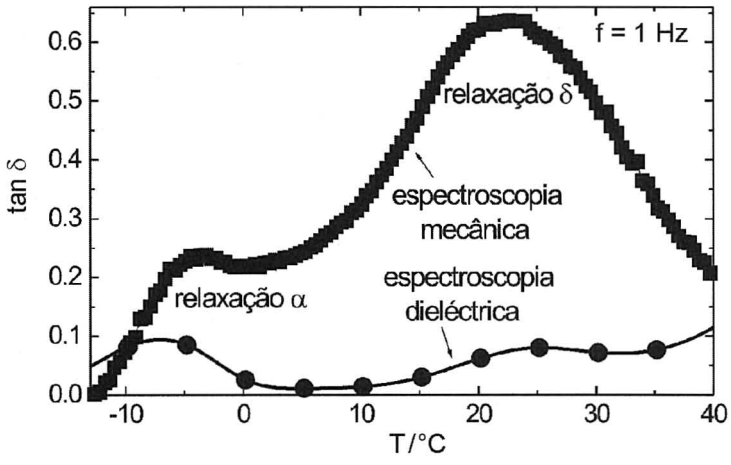


Figura 10 – Factor de perda de um LCP de cadeia lateral medido por espectroscopias dieléctrica e mecânica (compressão) a 1 Hz. Resultados retirados da ref. 76.

A atribuição, à escala molecular, destes dois processos é ainda controversa na literatura, principalmente para a relaxação α. Enquanto que existem autores que a associam aos movimentos cooperativos relacionados com a transição vítrea (ver esquema na figura 10), existem outros que a atribuem a modos especiais de movimento, envolvendo principalmente a componente transversal do momento dipolar dos grupos mesogénicos.

A relaxação δ estará ligada principalmente aos modos de movimentos da componente longitudinal do momento dipolar dos grupos mesogénicos (ver esquema na figura 10). No entanto ainda não é bem compreendido como estes movimentos estão correlacionados com a dinâmica da cadeia principal, visto a cinética apresentar progressivamente um comportamento VFTH quando a temperatura se aproxima de T_g, e existirem mudanças de mecanismos na passagem da fase líquida cristalina para líquido isotrópico. É interessante referir que, estando a relaxação δ muito associada a movimentos dipolares específicos, ela também parece ser activa em ensaios mecânicos, caracterizada, tal como a resposta dieléctrica, por uma distribuição muito estreita de tempos de relaxação – ver figura 10. Por calorimetria diferencial de varrimento este processo não é observado por não envolver variações de entropia significativas durante o aquecimento [76]. Apesar de, aparentemente, a relaxação δ abranger flutuações no momento dipolar dos grupos mesogénicos, verificou-se, numa série grande de PLCs, que o processo continha um certo grau de cooperatividade, tipicamente superior ao encontrado em relaxações locais na fase vítrea em polímeros amorfos e semelhante ao encontrado para a relaxação α_c do polietileno [77]. Esta análise envolveu o conceito de entropia de activação, tal como foi referido anteriormente. Tais resultados sugerem que os movimentos que dão origem à relaxação δ podem exigir alguma mobilidade de grupos ao seu redor, ao longo de um determinado volume de correlação. Esta e outras parecenças foram encontradas entre as relaxações δ e a α_c, como sejam semelhanças entre as energias de activação, distribuição estreita de tempos característicos ou o facto de ocorrerem acima de T_g [77].

Em relação à relaxação α, têm sido evocados argumentos cada vez mais sólidos para atribuir este processo à transição vítrea dinâmica, tal como relaxação α observada em polímeros amorfos convencionais. i) A dependência com a temperatura dos tempos característicos segue uma cinética do tipo VFTH e a distribuição de tempos de relaxação é semelhante à observada na relaxação α de polímeros amorfos. ii) A temperatura do máximo de ε" a baixas frequências (ca. 10^{-2} Hz) é aproximadamente igual à da temperatura de transição vítrea

calorimétrica [78,79]. iii) A dinâmica da transição vítrea vista por estudos de relaxação estrutural revelou-se semelhante às características da relaxação α dieléctrica [80]. iv) A técnica de DSC com temperatura modulada permitiu mostrar que a transição vítrea de um PLC segue a mesma cinética da relaxação α dieléctrica [81].

No entanto, mesmo que se atribua a relaxação α dos PLCs à transição vítrea, é preciso referir que a sua dinâmica está muito dependente da existência dos grupos mesogénicos e dos espaçadores. Aliás, sugeriu-se mesmo que o processo α em PLCs correlacionar-se-ia com a dinâmica da cadeia principal, mas o seu despoletar estaria envolvido com o início dos processos de mobilidade mais rápidos dos grupos mesogénicos, que compreenderiam movimentos da componente transversal dos seus momentos dipolares. Verificou-se que o expoente β_{KWW} da equação KWW é inferior para um PLC relativamente ao do polímero constituído pela mesma cadeia principal mas sem os grupos laterais [77]. Este facto corresponderá a um alargamento do espectro de tempos característicos causado pela existência de flutuações na concentração local de segmentos dos espaçadores.

Ensaios transientes também podem ser úteis na detecção e caracterização da mobilidade molecular em PLCs. A técnica das correntes de despolarização termicamente activadas (*thermally stimulated depolarisation currents* - TSDC) baseia-se na polarização de uma amostra localizada num condensador plano por meio de uma corrente eléctrica estática, efectuada a uma temperatura relativamente elevada. Essa polarização pode ser retida se a temperatura da amostra baixar de forma aos tempos característicos serem muito superiores à escala de tempo de uma experiência. Durante um aquecimento posterior, a velocidade controlada, pode-se registar as despolarizações correspondentes ao desencadear dos vários processos de mobilidade moleculares, que se traduzem na produção de uma corrente eléctrica. As frequências características a que são detectadas as relaxações são dependentes da velocidade de aquecimento e, tal como em calorimetria diferencial de varrimento, situam-se na gama 10^{-3}-10^{-2} Hz. Na figura 11 um espectro de TSDC num PLC de cadeia lateral é apresentado, sendo detectados três processos de relaxação. Adicionaram-se na mesma escala de temperaturas os correspondentes resultados de espectroscopia dieléctrica (perda dieléctrica) obtidos a diferentes frequências. Detecta-se a menores temperaturas a relaxação α, a temperaturas superiores o processo δ e, finalmente, regista-se depois a cauda de condutividade. A figura 11 demonstra que, quando os ensaios são expressos para frequências sucessivamente menores

(aproximando-se das frequências características das TSDC), a relaxação α tende a sobrepor-se ao processo TSDC a ~-10 °C e a relaxação δ ao pico TSDC a ~10 °C, conseguindo-se assim fazer a atribuição dos picos encontrados por TSDC. O pico a ~30 °C deverá corresponder a um processo não dipolar (mobilidade de cargas espaciais), estando em sintonia com a cauda de condutividade observada por espectroscopia dieléctrica.

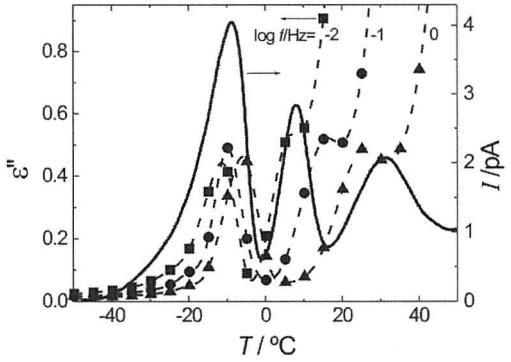


Figura 11 – Comparação entre as respostas dieléctricas vistas por espectroscopia dieléctrica, a várias frequências (pontos) e por correntes de despolarização termicamente estimuladas (linha).

Os PLCs exibem propriedades ferroeléctricas quando se encontram em fases esméticas quirais oblíquas (e.g. fase S_c^*). Apontou-se, nestas situações, para a existência de dois processos colectivos de relaxação específicos, para frequências inferiores a 1 MHz: o modo de Goldstone e o "soft mode". O primeiro é atribuído a flutuações térmicas, ou a modulações induzidas pelo campo, do ângulo de fase da super-estrutura helicoidal. O "soft mode" está relacionado com flutuações da amplitude da super-estrutura helicoidal. Para frequências superiores (1 MHz-10 GHz) a relaxação β é observada, sendo atribuída a flutuações dos grupos mesogénicos ao longo do seu eixo molecular longo. Não se pretende aqui desenvolver muito mais sobre as características destes tipos específicos de processos, mas o leitor interessado poderá encontrar mais informações em literatura especializada (e.g. ref. 83).

X — Bibliografia

[1] P. Ovidiu, M. Beiner, D. Reichert. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3992-4003.

[2] R. Richert, A. Blumen (Ed.) *Disordered Effects on Relaxational Processes*. Springer-Verlag: Berlin, 1994.

[3] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams. *Anelastic and Dielectric effects in Polymeric Solids*; Wiley: New York, 1967 (reprinted by Dover; New York, 1991).

[4] G. Strobl. The Physics of Polymers; Springer: Berlin Heidelberg, 1996

[5] G. P. Johari; M. J. Goldstein. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2372.

[6] J. Einfeldt, D. Maißner, A. Kwasniewski. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1419.

[7] M. Viciosa, M. Dionísio, R. M. Silva, R. L. Reis, J. F. Mano, *submetido.*

[8] R. Diaz-Calleja, E. Saiz, E. Riande, L. Gargallo, D. Radic. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3795.

[9] J. M. Hutchinson. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 703.

[10] I. M. Hodge. *J. Non-Crystalline Solids* **1994**, 169, 211.

[11] A. J. Kovacs. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **1963**, 3, 394.

[12] J. Perez, J. Y. Cavaillé, R. Díaz-Calleja, J.L. Gómez-Ribelles, M.M. Pradas, A.R. Greus, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 2141

[13] O. S. Narayanaswamy. *J. Am. Ceram. Soc* **1971**, 54, 491.

[14] G. Williams, D. C.Watts. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80. G. Williams, D. C. Watts, S.B. Dev, A. M. North. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323.

[15] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Esteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1976**, 279, 15.

[16] G.W. Scherer. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, 67, 504. I. M. Hodge. *Macromolecules* **1987**, 20, 2897.

[17] A. Q. Tool. *J. Am. Cer. Soc.* **1946**, 29, 240.

[18] G. Adams, J. H. Gibbs. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139.

[19] J. H. Gibbs, E.A. DiMarzio. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 373.

[20] J.L. Gomez Ribelles, M. Monleon Pradas, *Macromolecules* **1995**, 28, 5867

[21] N. M. Alves, J. F. Mano, E.Balaguer, J. M. Meseguer Dueñas, J. L Gómez Ribelles. *Polymer* **2002**, 43, 4111.

[22] N. M. Alves, J. F. Mano, J. L. Gómez Ribelles. *Polymer* **2002**, 43, 3627.

[23] P. W. Anderson. *Science* **1995**, *267*, 1615. C. A. Angel. *Science* **1995**, *267*, 1924.

[24] A. Schönhals. in "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials", Runt, J. P., Fitzgerald, J. J., Ed., American Chemical Society, 1997, Washington.

[25] G. Williams. in "Keynote Lectures in Selected Topics of Polymer Science". Riande, E. (Ed.), CSIC: Madrid, 1995, cap. I.

[26] T. Inoue,T. M. Cicerone, M. D. Ediger. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3425.

[27] H.Vogel. *Phys. Z.* **1921**, *22*,645.

[28] G. S. Fulcher. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *8*, 339.

[29] G. Tammann, W. Z.Hesse. *Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245.

[30] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley: New York, 1970.

[31] A. K. Doolitle. *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 1471.

[32] M. Dionísio, J. J. Moura Ramos, G. Williams. *Polymer*, **1993**, *34*, 4105.

[33] N. Koizumi, Y. Kita. *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **1978**, *56*, 300.

[34] S. Havriliak, S. Negami. *Polymer*, **1967**, *8*, 161; a equação HN foi revista em grande detalhe em S. Havriliak Jr., S. Havriliak. *Dielectric and mechanical Relaxation in Materials*, Hanser Publ.: Munich, 1997.

[35] G. Williams. *Adv. Polym. Sci*, **1979**, *33*, 60.

[36] W. Götze, L. Sjögren. *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55*, 241.

[37] F. Garwe, A. Schonhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schrotter, E. Donth. *Macromolecules* **1996**, *29*, 247.

[38] M. Beiner, J. Korus, E. Donth. *Macromolecules* **1997**, 30, 8420.

[39] G. Williams. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 2091. G. Williams, D. A. Edwards. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 1329.

[40] M. Dionísio, J.J. Moura Ramos, G. Williams. *Polym. Int.*, **1993**, *32*, 145.

[41] T. Tetsutani, M. Kakizaki, T. Hideshima, *Polym. J.* **1982**, *14*, 305. T. Hideshima,T. Tetsutani, M. Kakizaki. *Polym. J.* **1982**, *14*, 471.

[42] S. C. Kuebler, D. J. Schaefer, C. Boeffel,U. Pawelzik, H. W. Spiess. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6597.

[43] A. S. Kulik, H. W. Beckham, K. Schmidt-Rohr, D. Radloff, U. Pawelzik, C. Boeffel,W. Spiess. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4746.

[44] M. Dionísio, J.J. Moura Ramos, G. Williams, *Polymer*, **1994**, *35*, 1705.

[45] K. Schröter, R. Unger, S. Reissig, F. Garwe, S. Kahle, M. Beiner, E. Donth. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8966.

[46] J. Wing Sy, J. Mijovic. *Macromolecules* **2000**, *33*, 933.

[47] M. Dionísio, A. Fernandes, J. F. Mano, N. Correia, R. Sousa. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1002.

[48] M. Beiner, S. Kahle, E: Hempel, K. Schröter, E. Donth. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8973-8980.

[49] D. Richter, L. Willner, A. Zirkel, B. Fargo, L. J. Fetters, J. S. Huang. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 4158.

[50] F. Stickel, E. W. Fischer, R. Richert. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2043.

[51] S. Capaccioli, R. Casalini, M. Lucchesi, G. Lovicu, D. Prevosto, D. Pisignano, G. Romano, P. A. Rolla. *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, *307-310,* 238.

[52] C. Léon, K. L. Ngai. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4045.

[53] E. Hempel, M. Beiner, T. Renner, E. Donth. *Acta Polym.* **1996**, *47,* 525.

[54] E. Donth, S. Kahle, J. Korus, M. Beiner. *J. Phys. I(Fr.)* **1997**, *7*, 581

[55] P. Pissis, D. Daoukakidiamanti, L. Aspekis, L. Christodoulides. *J. Phys. Condensed Matter* **1994**,6, 325.

[56] C. L Jackson, G. B. McKenna. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 221.

[57] X. Wang, W. Zhou. *Macromolecules* **2002**, 35, 6747.

[58] J. M Chalmers, N. J. Everall *Trends Anal. Chem.* **1996**, 15, 18.

[59] A. M. Jonas, D. A. Ivanov, D. Y. Yoon. *Macromolecules* **1998**, 31, 5352.

[60] D. A. Ivanov, T. Pop, D. Y. Yoon, A. M. Jonas. *Macromolecules* **2002**, 35, 9813.

[61] B. Wunderlich. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 383.

[62] P.-D. Hong, W.-T. Chuang, W.-J. Yeh, T.-L. Lin. *Polymer* **2002**, 43, 6879.

[63] T. A. Ezquerra, F. J. Baltá-Calleja, H. G. Zachmann. *Polymer* **1994**, 35, 12.

[64] H. Nakayasu, H. Markovitz, D.J. Plazek. Trans. Soc. Rheol. **1961**, *5*, 261

[65] N.G. McCrum, E.L. Morris. *Proc. R. Soc. (London)* **1964**, *A281*, 258

[66] R.H. Boyd. *Polymer* **1985**, *26*, 323

[67] R.H. Boyd. *Polymer* **1985**, *26*, 1123

[68] R.H. Boyd, F. Liu in *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Ed. J.P. Runt, J.J. Fitzgerald, American Chemical Society: Washington, DC, 1997

[69] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5288

[70] H. Zhou, G.L. Wilkes. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2412

[71] J.F. Mano, R.A. Sousa, R.L. Reis, A.M. Cunha, M.J. Bevis. *Polymer* **2001**, *42*, 6187

[72] J.F. Mano. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8825

[73] *Polymer Liquid Crystals*. Ed. A. Ciferri, W.R. Krigbaum, R.B. Meyer, Academic Press, Inc: New York. 1982

[74] A.M. Donald, A.H. Windle. *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge University Press: Cambridge, 1992

[75] G.P. Simon in *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Ed. J.P. Runt, J.J. Fitzgerald, American Chemical Society: Washington, DC, 1997

[76] J.F. Mano, J.L. Gómez Ribelles. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2816

[77] J.F. Mano. *J. Macromol.* Sci. Phys., **2003**, *42*, 1125

[78] R. Zentel, G.R. Strobl. *Macromolecules* **1985**, *18*, 960

[79] A. Schönhals, D. Wolff, J. Springer. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9019

[80] J.F. Mano, N.M. Alves, J.M. Meseguer Dueñas, J.L. Gómez Ribelles. *Polymer* **1999**, *40*, 6545

[81] C. Schick, D. Sukhorukov, A. Schönhals. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1398

[82] J. F. Mano, N. T. Correia, J. J. Moura Ramos, S. Andrews, G. Williams *Liquid Crystals* **1996**, 20, 201

[83] F. Kremer in *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Ed. J.P. Runt, J.J. Fitzgerald, American Chemical Society: Washington, DC, 1997

I. Maria da Graça Miguel *[(a)]
II. Rita Dias [(a)]
III. Mónica Rosa [(a)]
IV. Björn Lindman *[(a,b)]

III.2 — INTERACÇÃO DE ADN COM ANFIFÍLICOS CATIÓNICOS

I — ADN: FUNDAMENTOS SOBRE A ESTRUTURA

O ADN é uma macromolécula, presente nos núcleos das células, responsável pelo armazenamento e transmissão de informação biológica [1-2]. Os segmentos da molécula que contêm a informação necessária à síntese de produtos funcionais, como proteínas, ou ácido ribonucleico, ARN, são designados por genes e uma célula pode conter geralmente muitos milhares de genes.

É um polielectrólito cuja unidade monomérica é um nucleótido, constituído por três componentes, uma base contendo azoto, um grupo açúcar, pentose, e um grupo fosfato. O ADN contém duas bases purina, *adenina* (A) e *guanina* (G) e duas pirimidina, *citosina* (C) e *timina* (T), cujas estruturas se encontram representadas na figura 1.

Os ácidos nucleicos consistem em sucessivos resíduos fosfato e pentose alternados, ligados covalentemente, e de bases que podem ser visualizadas como grupos laterais que se ligam a esta cadeia em intervalos regulares. Esta cadeia hidrofílica, completamente ionizada e carregada negativamente (uma carga por base) a pH 7, constitui a *estrutura primária* do ADN.

A ressonância entre os átomos do anel nas bases concede às suas ligações uma característica de ligação parcialmente dupla, permitindo que todas as bases nucleótido absorvam luz U.V., pelo que o ADN é caracterizado por uma absorção forte para comprimentos de onda perto de 260 nm.

[a] Departamento de Química, FCT, Universidade de Coimbra
[b] Physical Chemistry 1, Lund University, Lund, Sweden

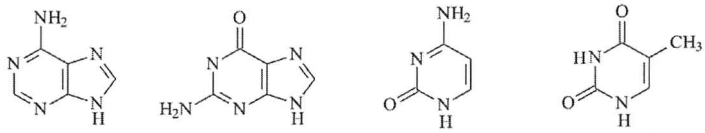


Figura 1 - Estrutura de bases purina e pirimidina de ácidos nucleicos.

Como resultado da geometria das pirimidinas, moléculas planares, e das purinas, quase planares, bem como da sua hidrofobicidade, estas apresentam-se numa configuração empilhada, na qual duas ou mais bases se posicionam em planos paralelos ao anel. Este tipo de empacotamento, que envolve também interacções de van der Waals e dipolo-dipolo, ajuda a minimizar o contacto com a água e constitui uma das interacções mais importantes entre bases nos ácidos nucleicos. De igual importância são as ligações de hidrogénio formadas entre as bases, que permitem a associação complementar das duas cadeias dos ácidos nucleicos.

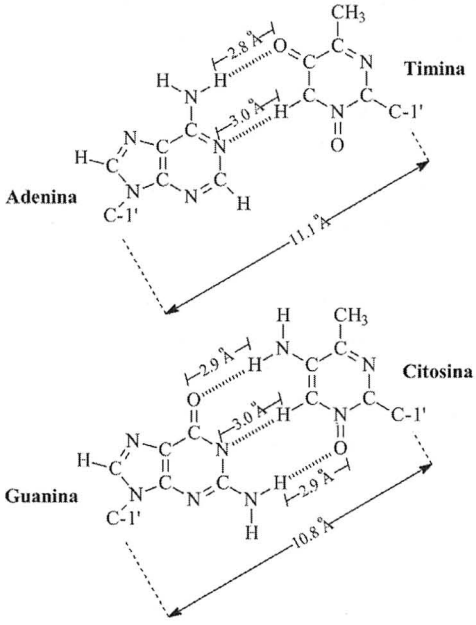


Figura 2 - Ligações de hidrogénio nos pares-base definidos por Watson e Crick [1].

Watson e Crick propuseram uma regra de emparelhamento entre as bases, com ligações específicas A-T e G-C; estes dois tipos de pares-base, bp, ilustradas na figura 2, predominam nas moléculas de cadeia dupla do ADN. A primeira estrutura em dupla hélice foi proposta por Watson e Crick, 50 anos atrás, baseada em cristalografia de raios-X [3] e no empilhamento descrito. Apesar de alguns pormenores no arranjo molecular das bases estarem errados, a essência da estrutura provou-se como correcta e a forma B da dupla hélice foi demonstrada em 1980 por cristalografia de raios-X (figura 3a).[4]

A força directriz na formação da dupla hélice do ADN é a interacção hidrofóbica entre os pares-base. Contudo, para a associação ocorrer, são necessárias condições de temperatura e de força iónica, dada a existência de repulsões electrostáticas devido à carga dos grupos fosfato. A associação também envolve a perda de energia de solvatação dos grupos polares carboxilo e azoto dos anéis de purina e de pirimidina, todavia as ligações de hidrogénio ao longo da hélice reduzem largamente o custo de energia livre.

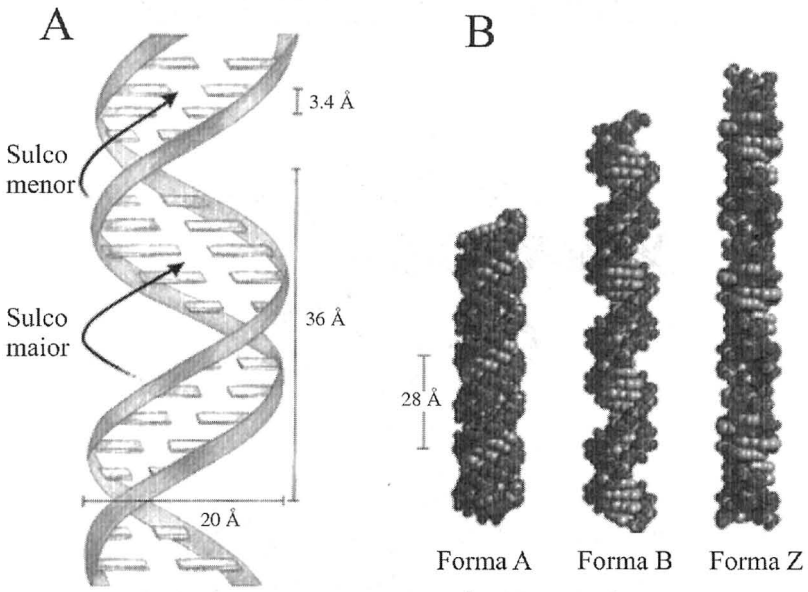


Figura 3 – A: Representação esquemática do ADN na forma B, com as dimensões da hélice. B: Comparação entre as formas A, B, e Z do ADN. Cada estrutura tem 36 pares-base. Adaptado da referência [1] com autorização de W. H. Freeman & Company/Worth Publishers.

Muito sumariamente, as moléculas na forma B (forma nativa) são helicoidais com um diâmetro de ca. 20 Å com duas periodicidades ao longo do eixo, uma primária de 3,4 Å, correspondente à separação das bases adjacentes. As bases estão relacionadas por uma rotação de 36°, de tal modo que a estrutura em hélice se repete após 10,5 bp em cada cadeia, ou seja num intervalo de 36 Å, a segunda periodicidade. Devido à assimetria dos pares-base existem dois espaços de diferente largura na parte externa da estrutura, designados na forma B como *sulco (groove) maior e menor* (figura 3A). Esta forma tridimensional do ADN é muitas vezes conhecida como a sua *estrutura secundária.* A estrutura B-ADN descrita é a mais estável em condições fisiológicas, mas o ADN pode, contudo, ocorrer noutras estruturas (figura 3B).

Podem também existir estruturas de ordem superior, nomeadamente *terciária,* de que é exemplo a forma circular; esta também pode dobrar sobre si própria de modo a formar moléculas super-enroladas (*supercoiled*).

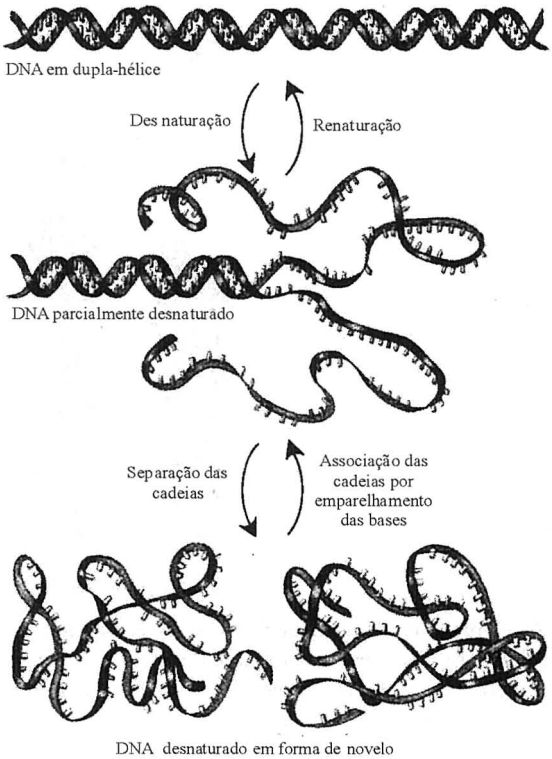


Figura 4 - Desnaturação e renaturação do ADN. Adaptado da referência [1] com autorização de W. H. Freeman & Company/Worth Publishers.

Como já foi mencionado, a alteração das condições do meio pode levar à perda da estrutura secundária, e ocorrer a fusão ou desnaturação das moléculas de ADN como se ilustra na figura 4. Este processo, que consiste na separação das duas cadeias, nas moléculas de cadeia dupla (dsADN), em duas cadeias simples (ssADN), é muitas vezes designado por transição *hélice-novelo* (*helix-coil*). Esta transição depende não só da temperatura, mas também da composição das bases e da concentração de sal em solução, podendo ser seguida por absorção U.V. ou por calorimetria diferencial.[5]

Quando ocorre fusão das moléculas dsADN em ssADN, estas não apresentam uma conformação totalmente estendida, dado que, devido ás interacções hidrofóbicas e ao empilhamento molecular, as moléculas de cadeia simples têm aproximadamente os mesmos espaçamentos, em termos de bases e de cargas, que as moléculas de cadeia dupla. De acordo com este facto, as moléculas ssADN não deveriam ser designadas como novelos (*coil*), mas antes como hélices simples, rígidas e altamente carregadas.[6]

Ao longo deste capítulo consideraremos como desnaturadas as moléculas ADN de cadeia simples; e usaremos o termo *novelo* para designar moléculas de ADN, de cadeia longa, com comportamento gaussiano; no caso de estas longas moléculas experimentarem compactação por efeito de co-solutos chamar-lhe-emos *glóbulos*.

II — TENSIOACTIVOS: AUTO-AGREGAÇÃO

Tensioactivos são moléculas que combinam duas partes distintas, uma solúvel no solvente, solvofílica ou hidrofílica, e outra insolúvel, solvofóbica ou hidrofóbica; são, por isso, designados usualmente como moléculas anfifílicas, surfactantes, agentes activos de superfície e, no caso de sistemas biológicos, como lípidos.

A parte não polar é em geral constituída por uma ou mais cadeias de hidrocarboneto, lineares ou ramificadas, contendo entre 8 e 18 átomos de carbono. O número de cadeias, comprimento e grau de ramificação, são parâmetros importantes na determinação das propriedades químico-físicas destes anfifílicos [7, 8]. Os tensioactivos são comummente classificados de acordo com a carga do grupo polar, sendo assim usual dividi-los em aniónicos, catiónicos, não-iónicos e zwiteriónicos, de que se apresentam alguns exemplos na Tabela I.

TABELA I - Exemplos de tensioactivos das diferentes classes

Aniónico	Dodecilsulfato de sódio	$C_{12}H_{25}$-OSO_3^- Na^+
Catiónico	Brometo de cetiltrimetilamónio	$C_{16}H_{33}$-$N(CH_3)_3^+$ Br^-
Não-iónico	Penta(óxido de etileno) dodeciléter	$C_{12}H_{25}$-$(-O-C_2H_4)_5$-OH
Zwiteriónico	Hexadecilbetaína	$C_{16}H_{33}$-NH^+-CH_2COO^-

A existência de duas partes, hidrofílica e hidrofóbica, e a tendência para minimizar o contacto dos seus grupos hidrofóbicos, e expor os seus grupos hidrofílicos, em solução aquosa, são responsáveis pelo peculiar comportamento dos tensioactivos, isto é, a adsorção a superfícies e interfaces, e a associação em solução, como se ilustra na figura 5. Deste comportamento resulta um grande número de aplicações.

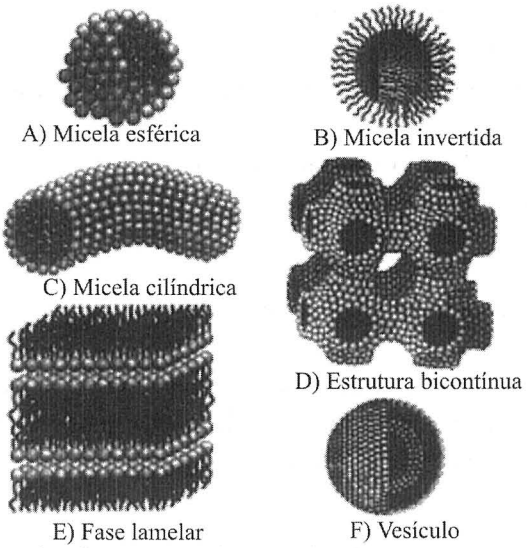


Figura 5 - Exemplos de estruturas de agregados de tensioactivos. Adaptado da referência [7], com autorização de VCH Publishers.

As moléculas de tensioactivo adsorvem em interfaces ar-água com os seus grupos polares em água e as caudas hidrofóbicas tão longe quanto possível, levando à substituição de algumas moléculas de água na interface, e, consequentemente à redução da tensão superficial. Acima de uma certa concentração, que depende da natureza do tensioactivo, há uma quebra abrupta neste tipo de comportamento e a tensão superficial mantém-se essencialmente

constante. Este ponto denomina-se por *concentração micelar crítica,* CMC, e é a concentração à qual as moléculas de tensioactivo começam a formar agregados, de forma esférica, a que usualmente se chama micelas (figura 5 A). Outras propriedades químico-físicas, tais como a pressão osmótica, condutibilidade e solubilização de determinados solutos, podem igualmente identificar este tipo de comportamento. A CMC é uma das características mais importantes de um tensioactivo; na Tabela II apresentam-se valores de CMC para alguns dos tensioactivos típicos.

TABELA II - CMC e temperaturas de Krafft de alguns tensioactivos

Tensioactivo	CMC (M)	T_k (°C)
Brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB)	9.2×10^{-4} [a]	25 [b]
Brometo de tetradeciltrimetilamónio (TTAB)	3.6×10^{-3} [c]	--
Brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB)	1.6×10^{-2} [a]	< 0 [b]
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	8.3×10^{-3} [a]	--
Octilsulfato de sódio (SOS)	1.3×10^{-1} [a]	--

[a] Referência [8], [b] Referência [9], [c] Referência [10].

Há um certo número de factores que influenciam a CMC. O aumento da cadeia hidrofóbica faz diminuir significativamente a CMC; os tensioactivos não-iónicos apresentam uma CMC muito inferior aos iónicos, dado os grupos polares não experimentarem repulsão electrostática; a CMC aumenta ligeiramente com o aumento do grupo polar; a valência dos contra-iões é também um factor importante, um ião divalente diminuirá a CMC por um factor de ca. 4; ramificações, ligações duplas ou grupos aromáticos na cadeia alquílica terão certamente influência na CMC. A temperatura e a adição de co-solutos influenciam também a CMC. Verifica-se um decréscimo na CMC com o aumento da temperatura no caso de tensioactivos não-iónicos, e com a concentração de sal, no caso dos tensioactivos iónicos, particularmente para o caso de cadeias mais longas.

Uma outra característica importante dos tensioactivos é a *Temperatura de Krafft*, T_k, que é a temperatura à qual a solubilidade de um tensioactivo coincide com a sua CMC. Abaixo deste ponto as moléculas anfifílicas precipitam como cristais hidratados. A utilização de tensioactivos com uma temperatura de Krafft elevada é, muitas vezes, inconveniente; contudo, por outro lado, tensioactivos de cadeia longa são mais eficientes. Uma maneira de baixar T_k é tornar o empacotamento menos favorável, o que pode conseguir-se

através da introdução de uma ramificação ou de uma ligação dupla na cadeia alquílica.[8]

As moléculas anfifílicas agregam-se geralmente em estruturas bem definidas, de diferentes formas e tamanhos [7], como se ilustra na figura 5. O processo de auto-agregação depende de várias contribuições: interacções hidrofóbicas, nas quais as interacções água-água são mais favoráveis do que as interacções entre a água e as cadeias alquílicas; repulsões dos grupos polares, devido a hidratação, efeitos estéreos ou repulsão electrostática, no caso dos tensioactivos iónicos; e condições de empacotamento. Outras variáveis do sistema, como concentração, temperatura e a presença de sal podem também contribuir para a formação de diferentes agregados.

Um dos modelos mais simples de auto-agregação relaciona a geometria do agregado com a molécula individual do tensioactivo, através do *parâmetro crítico de empacotamento*, CPP, também chamado *número do tensioactivo*, N_s, definido como $N_s = v/la_o$, em que v e l representam o volume e comprimento da cadeia de hidrocarboneto, respectivamente, e a_o a área por grupo polar.[7] Este parâmetro representa uma medida do balanço entre as partes hidrofílica e hidrofóbica, e relaciona assim as propriedades das moléculas anfifílicas com a curvatura preferida do agregado. Um valor menor de N_s significa que o grupo polar é grande, o que leva a agregados com um grau de curvatura elevado, como as micelas esféricas. Se o valor de N_s é elevado, por exemplo adicionando sal ou aumentando o comprimento da cadeia, o agregado apresenta uma curvatura menor, que pode seguir a sequência de micelas esféricas para micelas cilíndricas, e, perto da unidade, para estruturas lamelares. Parâmetros de tensioactivo superiores à unidade conduzem a estruturas invertidas (figura 5.d).

III — POLIELECTRÓLITO-TENSIOACTIVO: INTERACÇÃO

Polímeros solúveis em água e tensioactivos têm um grande número de aplicações. Juntos, e em diferentes concentrações relativas, são utilizados para conseguir os mais variados efeitos, como estabilidade coloidal, emulsificação, floculação, e controlo reológico. Encontram-se combinados em vários produtos, nomeadamente detergentes, tintas, pesticidas, cosméticos, fármacos e alimentos [8, 11-13].

A adição de um polímero a uma solução de tensioactivo pode induzir a sua auto-agregação. No caso de existir uma interacção atractiva entre polímero e tensioactivo, este tende a associar-se em agregados à superfície do polímero, para

uma concentração inferior à concentração micelar crítica, designada como concentração de associação crítica, CAC.

A interacção polímero-tensioactivo pode ser assim descrita em termos de uma associação, ou ligação, fortemente cooperativa do tensioactivo ao polímero ou, alternativamente, em termos da formação de agregados (micelização) à superfície ou na vizinhança do polímero.[8] Para um polímero com grupos hidrofóbicos é preferível a primeira descrição, esperando-se a formação de micelas mistas entre o tensioactivo e o polímero. Os tensioactivos iónicos mostram uma grande interacção com homopolímeros solúveis em água, sendo, nestes casos, a micelização induzida pelo polímero a descrição mais apropriada. No caso de polielectrólitos e tensioactivos de carga oposta, a associação será evidentemente mais forte.

Um dos modelos presentemente aceites para a estrutura dos sistemas mistos polímero-tensioactivo é o *modelo do colar de pérolas* [8], como se ilustra na figura 6. Os agregados do tensioactivo encontram-se mais ou menos afastados da cadeia do polímero, dependendo da natureza das interacções; quanto à estrutura dos agregados, esta irá depender da natureza do tensioactivo, tal como se descreveu anteriormente.

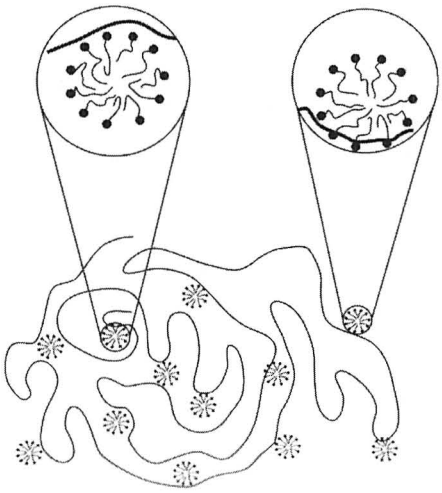


Figura 6 - Representação esquemática do modelo do colar de pérolas. Reproduzido da referência [8], com autorização de John Wiley & Sons.

O comportamento de fase de misturas polímero-tensioactivo compreende, na ausência de interacções, uma *separação de fase segregativa*, com uma das

fases enriquecida em polímero e uma outra em tensioactivo; completa *miscibilidade*, quando na presença de uma interacção atractiva moderada; e ainda uma *separação de fase associativa*, no caso de uma forte interacção levar à formação de uma fase concentrada em ambos os componentes e de uma outra fase diluída. Os dois tipos de separação de fase encontram-se esquematicamente representados na figura 7.

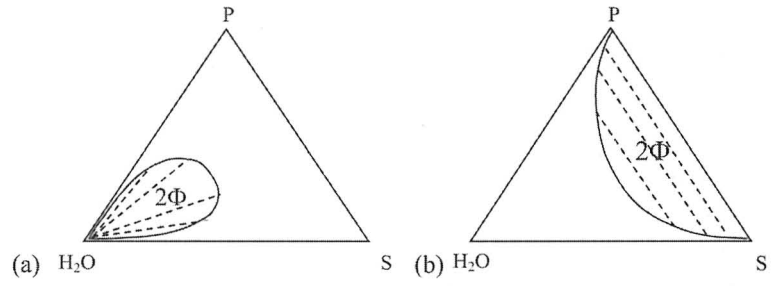


Figura 7 - Diagramas de fase ternários que ilustram a separação de fase associativa (a) e segregativa (b) em misturas de polímero e tensioactivo.

No caso de misturas de polielectrólito e tensioactivo de carga oposta, observa-se uma separação de fase associativa (figura 7.b).[14-22] A força condutora desta forte associação é a interacção electrostática entre os dois componentes, que induz a ligação do tensioactivo ao polímero a concentrações muito baixas. A ligação é cooperativa devido às interacções hidrofóbicas entre as moléculas do tensioactivo; abaixo da CAC, não ocorre ligação significativa, mas após esta concentração formam-se agregados entre o polímero e o tensioactivo. A precipitação ocorre para CAC ou para concentrações superiores, dependendo da concentração de polielectrólito e de outras propriedades do sistema.

A adição de sal a estes sistemas tem, de um modo geral, efeitos consideráveis.[11] A atenuação das atracções electrostáticas entre os dois sistemas com carga leva a um aumento da CAC. Este fenómeno pode reduzir bastante a separação de fase, e a concentrações suficientemente elevadas pode mesmo eliminá-la. Para concentrações ainda maiores pode observar-se uma separação de fase segregativa se os componentes forem intrinsecamente segregativos; neste caso ambas as fases terão uma grande quantidade de pequenos iões, sendo assim o efeito de entropia dos contra-iões eliminado.

IV — PRECIPITAÇÃO DE ADN COM TENSIOACTIVOS CATIÓNICOS

A forte associação entre ADN e tensioactivos catiónicos encontra-se relacionada com aplicações importantes. Em 1967 foi descrito pela primeira vez o uso de tensioactivos de amónio quaternário para precipitar ADN, com o fim de proceder à sua extracção e purificação [23]. O método de precipitação CTAB-ADN é ainda hoje utilizado, se bem que com algumas alterações.[24-27].

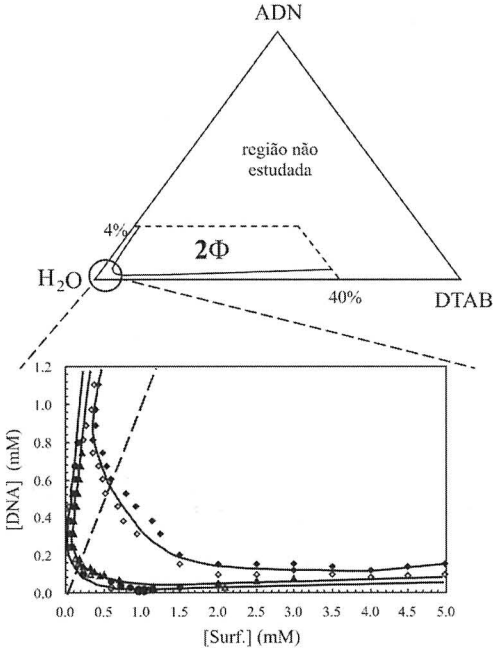


Figura 8 - Representação esquemática do diagrama de fases para o sistema ADN-DTAB-água. Em baixo encontra-se uma expansão do vértice da água do mesmo sistema (diamantes, curva de cima), e ainda dos sistemas ADN-TTAB-água (triângulos, curva do meio) e ADN-CTAB-água (círculos, curva de baixo). Adapatado da referência [39] com autorização de ACS.

Estudos com eléctrodos selectivos de tensioactivo catiónico mostram que a ligação destes anfifílicos às macromoléculas de ADN, negativamente carregadas, se faz de um modo cooperativo.[28-30] Técnicas de dispersão de raios-X, supressão de fluorescência, electroforese em gel, calorimetria e microscopia de fluorescência, têm sido usadas para estudar a formação de complexos entre

ADN e tensioactivos catiónicos, bem como a sua microestrutura.[31-38] Estas investigações estão de acordo com o modelo de formação de agregados de tensioactivo à superfície de ADN.

O estudo do comportamento de fase de soluções aquosas de ADN e tensioactivos catiónicos de diferentes cadeias, brometo de dodeciltrimetilamónio (DTAB), brometo de tetradeciltrimetilamónio (TTAB) e brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB) mostrou que estes componentes se separam associativamente, originando uma fase diluída, e uma outra fase concentrada em polielectrólito e tensioactivo, um precipitado.[39-41] Como se pode observar na figura 8, esta separação de fase acontece para muito baixas concentrações de ADN e tensioactivo; e esta associação é ainda mais forte para os tensioactivos de cadeia mais longa, o que está de acordo com um processo cooperativo.

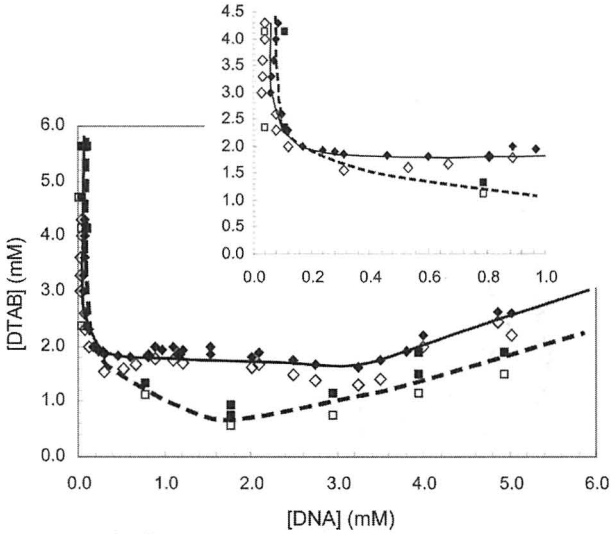


Figura 9 - Estudo de precipitação para o sistema ADN-DTAB-água a diferentes concentrações de sal: 1.0 e 100.0 mM de NaBr (linha a cheio) e 0 mM de NaBr (curva a tracejado). Os símbolos pretos correspondem a amostras com duas fases, e os brancos a amostras sem precipitado. T = 25 °C [41].

A precipitação nestes sistemas apresenta um efeito de sal (figura 9), que se distingue do comportamento usualmente observado para misturas semelhantes de polímeros e tensioactivos de cargas opostas.[11] A figura 9 ilustra um estudo com ADN e DTAB a diferentes concentrações de sal.

Este comportamento peculiar relaciona-se directamente com o estado conformacional da molécula de ADN, que apresenta características distintas quando em dupla hélice, dsADN, ou em cadeia simples, ssADN.

Estudos de dicroismo circular [41, 42] e de calorimetria diferencial de varrimento, DSC [41], mostram que para soluções a baixas concentrações de ADN e sem adição de sal, as moléculas apresentam uma conformação em cadeia-simples; todavia, apenas 1 mM de NaBr é necessário para estabilizar as moléculas de ADN em dupla hélice. Na figura 10 apresenta-se um exemplo destas investigações por DSC, que provam a ausência de qualquer transição para soluções de ADN sem sal, ou a muito baixa concentração de sal (0.01 mM). Para concentrações superiores pode observar-se a transição dsADN – ssADN, à temperatura característica, T_m..

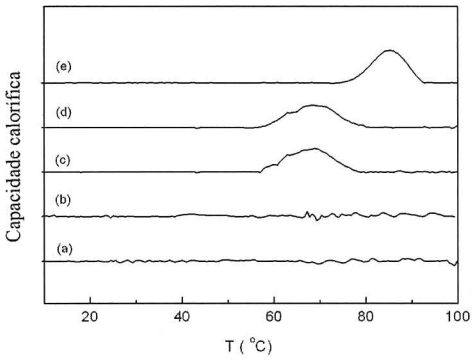


Figura 10 - Termogramas de calorimetria diferencial de varrimento para soluções de ADN (0,5 mM) para diversas concentrações de sal. [NaBr] = 0.0 mM (a), 0.01 mM (b), 1.0 mM (c), 10.0 (d) e 100.0 mM (e) [41].

Na sequência destes estudos foi ainda demonstrado que para soluções concentradas de ADN (ca. 6 mM), não é necessário a adição de sal para estabilizar a sua estrutura secundária.[41]

Estudos de precipitação a diferentes temperaturas comprovam a sugestão feita sobre a dependência do comportamento de fase da conformação do ADN. Um dos diagramas de precipitação, estudado para o sistema ADN-DTAB, encontra-se representado na figura 11. A amostra utilizada neste estudo (arenque, GC ~ 40%) apresenta-se como dsADN a 4 °C, e como ssADN às duas temperaturas mais elevadas, 25 e 50 °C. Assim, para estas as regiões de precipitação sobrepõem-se, e menos tensioactivo é necessário para induzir a

separação de fase dos complexos ADN-DTA. Para as amostras a 4 °C, contudo, é necessária uma maior concentração de DTAB para se observar precipitação.

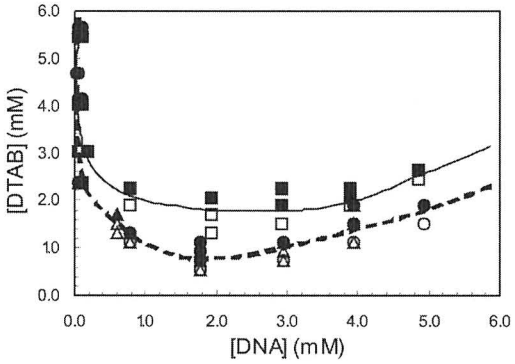


Figura 11 - Estudo de precipitação para o sistema ADN-DTAB-água a diferentes temperaturas: 4 °C (linha a cheio) ; 25 e 50 °C (linha a tracejado). Os símbolos pretos correspondem a amostras com duas fases, e os brancos a amostras sem precipitado. [NaBr] = 10^{-5} M. T = 25 °C [41].

Outros estudos de fusão em amostras de ADN e sais catiónicos de amónio, mostram que a temperatura de transição, T_m, decresce com o aumento da hidrofobicidade e com a concentração de sal.[43] Este facto está de acordo com a ideia que os anfifílicos de trimetilamónio se ligam preferencialmente a moléculas de cadeia simples de ADN, e de uma forma cooperativa.

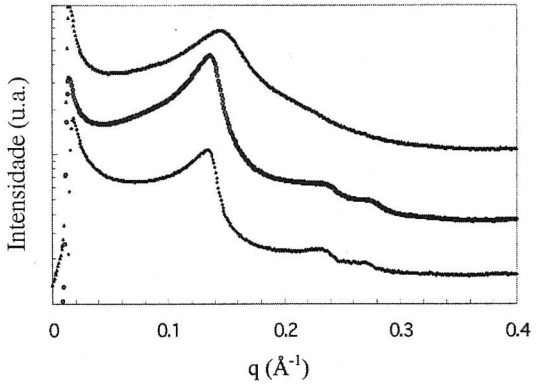


Figura 12 - Gráficos de dispersão de raios-X de pequeno ângulo dos precipitados ADN-tensioactivo catiónico: ADN-DTA (curva de cima), ADN-TTA (curva do meio) e ADN-CTA (curva de baixo). T = 25 °C. Adaptado da referência [40], com autorização de Springer.

A microestrutura dos agregados de ADN-tensioactivo catiónico tem sido estudada por várias técnicas [34, 44-46], nomeadamente por dispersão de raios-X de pequeno ângulo, de que se mostra um exemplo na figura 12. Enquanto que para o sistema ADN-DTAB a estrutura não é bem conhecida, os precipitados ADN-CTA e ADN-TTA parecem apresentar o ADN em empacotamento hexagonal com as micelas cilíndricas do tensioactivo, numa estrutura do tipo hexagonal normal.[40, 44-47]

Outros autores sugerem igualmente que o complexo ADN-CTA, quando completamente hidratado, apresenta uma estrutura líquido-cristalina hexagonal normal (figura 13).[46] Neste trabalho foi ainda sugerido que o ADN se encontra dentro dos complexos na forma A, tendo sido apresentados argumentos electrostáticos e de empacotamento molecular. Contudo, a formação de fases invertidas tem sido também sugerida na interacção entre ADN e outro tipo de moléculas anfifílicas em solução aquosa, ou noutro tipo de solvente.[48, 49]

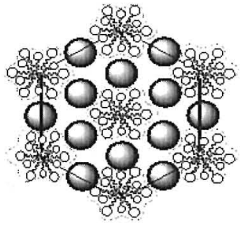


Figura 13 - Empacotamento esperado para o complexo ADN-CTA, que consiste numa estrutura hexagonal de hélices de ADN (círculos escuros) à volta dos cilindros distorcidos representativos das micelas cilíndricas de CTAB. Adaptado da referência [46], com autorização de ACS.

V.1 — Compactação

Desde a descoberta do papel fundamental do ADN como transportador de informação genética [50], a sua investigação tem naturalmente atraído um grande número de cientistas das mais diversas áreas. A descodificação do genoma humano, a identificação de diferentes genes, e o seu possível relacionamento com doenças hereditárias, trazem enormes perspectivas no campo médico do diagnóstico, cura e prevenção. O tratamento de algumas

doenças tem sido tentado por terapia génica, através da qual sequências de ADN ou oligonucleótidos são transportados para o núcleo das células que pode transcrever uma mensagem capaz de corrigir uma dada anomalia.

O empacotamento do ADN nas células é um factor muito importante. Nos cromossomas de uma célula humana, se totalmente estendida e em dupla hélice, esta molécula teria uma extensão de cerca de 2 m; contudo, o comprimento dos cromossomas é cerca de 200 μm! Vários estudos mostraram que a compactação do ADN e a redução de cargas facilitam a entrada de ácidos nucleicos através da membrana celular.[1, 51] Diversos vírus têm sido utilizados como agentes de transporte, contudo apresentam problemas no que respeita a possíveis efeitos secundários e ao seu tamanho limitado. Assim, a complexação do ADN com lípidos ou polímeros catiónicos tem sido considerada como uma estratégia alternativa para a sua protecção e transporte [52-57].

À parte dos problemas de toxicidade, existem muitos factores químico-físicos que necessitam de ser investigados de uma forma sistemática, nomeadamente a agregação e estabilidade dos veículos de transporte; a reprodutibilidade das formulações e caracterização dos complexos; o grau de compactação do ADN nos complexos e a possibilidade da sua descompactação de modo a ser libertado. Os tensioactivos catiónicos, para além de terem sido usados em pequenas quantidades para carregar positivamente lipossomas neutros usados em estudos transfecção [58-63], constituem um óptimo modelo para aprofundar a química-física destes sistemas e ajudar na interpretação de dados biológicos essenciais, eles mesmos ainda mais complexos.

A microscopia de fluorescência (FM) tem sido utilizada para estudar o comportamento conformacional de ADN na presença de diversos cosolutos catiónicos, como iões simples, anfifílicos e poli-iões, permitindo visualizar moléculas individuais em solução e estudar os seus efeitos.[31, 64-68]

Em solução aquosa, as moléculas de ADN apresentam uma conformação estendida (novelo gaussiano) e um movimento lento de reptação (figura 14a). Quando se adicionam tensioactivos catiónicos, observa-se uma mudança de conformação do ADN para uma estrutura mais compacta, que vai de uma região de co-existência de novelos e glóbulos, a concentrações intermédias, para uma região de glóbulos apenas, para concentrações mais elevadas de tensioactivo. Na figura 14 ilustram-se estas observações no caso do sistema ADN-TTAB, para as concentrações de tensioactivo 2.0×10^{-5} M (figura 14b) e 8.0×10^{-5} M (figura 14c).[39] Nestes estudos usou-se ADN do tipo T4 (com 167.000 pares base) com uma concentração de 0.5 μM em grupos fosfato.

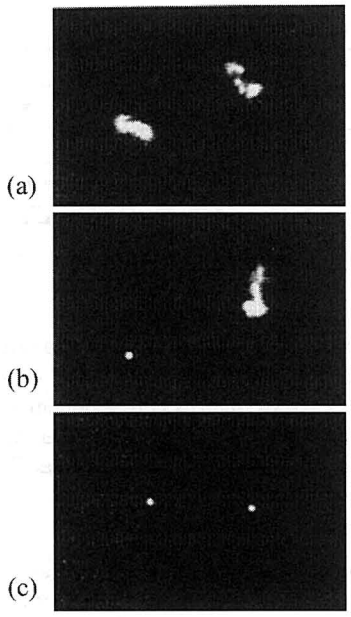


Figura 14 - Imagens de microscopia de fluorescência que ilustram a compactação de moléculas de ADN induzida por tensioactivos catiónicos. Para baixas concentrações de TTAB o ADN apresenta uma conformação em novelo com movimento de reptação (a) e uma forma globular compacta para concentrações elevadas (c); para concentrações de anfifílico intermédias há uma coexistência de moléculas em novelo e glóbulo.

Este método permite determinar, em paralelo aos estudos macroscópicos anteriormente referidos, mapas de fase a nível de molécula única, de que é exemplo a figura 15.[39] Assim, estudos com diversos tensioactivos permitiram chegar à conclusão que é necessário uma maior quantidade de tensioactivo de cadeia mais curta para induzir a compactação do ADN. A região de coexistência começa para concentrações de 8.0 e 80.0 μM para CTAB e DTAB, respectivamente. É de notar também que o intervalo de coexistência é mais estreito para o sistema ADN-CTAB, o que está de acordo com estudos de diagramas de fase e de isotérmicas de ligação.[28, 69]

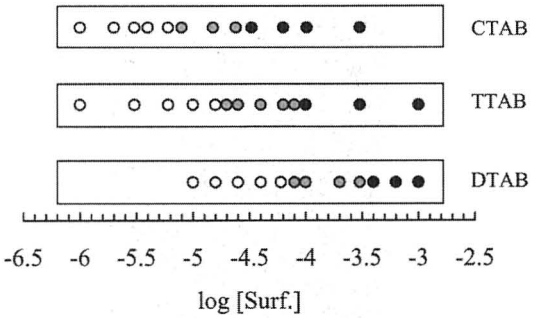


Figura 15 - Comportamento conformacional do ADN na presença dos tensioactivos catiónicos CTAB, TTAB e DTAB. A concentração de ADN foi mantida a 0.5 μM. Os círculos brancos correspondem a moléculas de ADN na conformação de novelo os pretos a moléculas globulares. Os círculos a cinzento representam a coexistência entre as duas conformações. T = 25 °C. Adaptado da referência [39], com autorização de ACS.

A separação de fase associativa para sistemas mistos polielectrólito e tensioactivo de carga oposta [9, 14, 16, 19, 69-75], bem como o efeito do tensioactivo na conformação de poli-ião [15-17, 69, 71, 72] encontram-se bem documentados na literatura. Contudo, os resultados para poli-iões flexíveis de baixa densidade diferem dos encontrados para ADN. Para aqueles, enquanto a ligação do tensioactivo é cooperativa e resulta em auto-agregação com uma concentração crítica bem definida, há essencialmente uma distribuição uniforme de agregados de tensioactivo pelas diferentes moléculas de poli-ião; a separação de fase acontece quando a carga dos agregados atinge um valor mínimo; e a distribuição explica porque elevadas concentrações de tensioactivo são necessárias para que ocorra a precipitação. No caso do ADN, a concentração muito baixa de tensioactivo à qual começa a separação de fase, demonstra uma situação de todo- ou nada-ligado: quando a ligação a uma molécula de ADN começa, mais ligação é favorecida e uma molécula em dupla hélice ficará saturada antes que a ligação comece numa outra, fenómeno que pode ser visto como uma dupla cooperatividade.

É importante realçar o papel das interacções atractivas na compactação e na separação de fase. Compactação e comportamento de fase são comandados por interacções atractivas entre diferentes partes da dupla hélice do ADN e entre duplas hélices, respectivamente. Estas são atribuídas a interacções electrostáticas

devido a efeitos de correlação que ocorrem na presença de contra-iões multivalentes.[76, 77]

V.2 — Descompactação

A dissociação dos complexos ADN-tensioactivo em soluções muito diluídas tem vindo a ser estudada por adição de vários cosolutos, como sais monovalentes [66], poliácidos sintéticos [69], e lipossomas neutros [78]. Estudos de FM mostram que não se observa a transição glóbulo-novelo nas moléculas de ADN por adição de vesículos de carga negativa [79]; todavia, pode usar-se um tensioactivo aniónico para desdobrar e libertar ADN previamente compactado [80]. O efeito da hidrofobicidade do agente descompactante, tensioactivo aniónico, e do agente compactante, tensioactivo catiónico, no processo de descompactação foi seguido por microscopia de fluorescência, utilizando tensioactivos de diferentes cadeias.

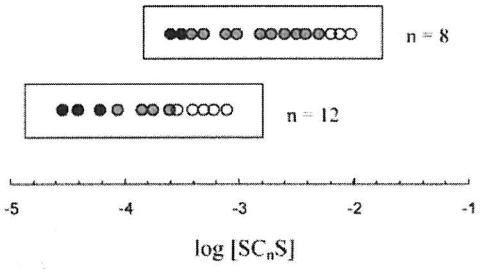


Figura 16 - Dependência do comportamento conformacional de moléculas de ADN compactadas com 3.16×10^{-4} M de DTAB com a adição de SDS e SOS. Como na figura anterior os círculos pretos correspondem a moléculas de ADN compactadas e brancos a ADN na conformação de novelo; círculos cinzentos correspondem a amostras com coexistência entre os dois estados conformacionais. T = 25 °C. Adaptado da referência [80], com autorização de ACS.

Como mostra a figura 16, usando tensioactivos aniónicos com cadeias mais longas a descompactação é mais eficiente. Após completa compactação com DTAB, ao adicionar octilsulfato de sódio (SOS), por exemplo, não se observa efeito significativo até à concentração de 3.8×10^{-4} M, quando se começa a observar a coexistência de glóbulos e de novelo; acima de 6.3×10^{-3} M apenas moléculas na conformação de novelo são observadas em solução (Fig. 16). No caso de dodecilsulfato de sódio (SDS), foi necessária uma quantidade menor de

tensioactivo para ocorrer a descompactação. Como se observa na figura 16, foi suficiente uma concentração de $8{,}7\times10^{-5}$ M para se iniciar a descompactação do ADN, e a $2{,}9\times10^{-4}$ M, abaixo da neutralização de cargas, todas as moléculas se encontram em conformação estendida.

Quando adicionado o tensioactivo aniónico à solução de ADN e tensioactivo catiónico, acima de uma certa concentração, ele vai associar-se e formar agregados mistos com o anfifílico de carga oposta, e libertar o ADN novamente para a solução. O ponto desta associação pode ser definido em termos de uma concentração micelar crítica para a mistura dos dois tensioactivos (CMC_{mist}). Uma vez que o SDS é mais hidrofóbico do que SOS, a CMC_{mist} para aquele tensioactivo será menor do que a correspondente ao de cadeia mais curta.

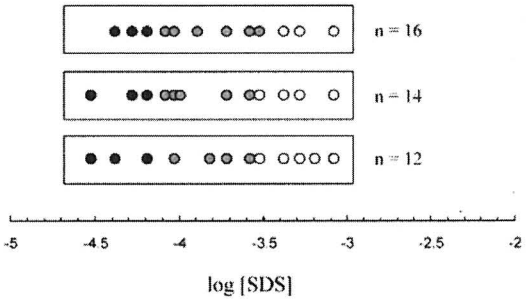


Figura 17 - Dependência do comportamento conformacional de moléculas de ADN, compactadas com os tensioactivos CTAB, TTAB e TTAB (3.16×10^{-4} M), com a concentração de SDS. Símbolos como na figura anterior. T = 25 °C. Adaptado da referência [80], com autorização de ACS.

Estudos semelhantes mostraram, contudo, que o processo de descompactação não depende da hidrofobicidade do agente compactante. A figura 17 ilustra a compactação para o caso dos tensioactivos catiónicos CTAB, TTAB e DTAB, seguida da descompactação com SDS.

Este caso é distinto do anterior pela razão de ocorrer uma "transferência" de moléculas entre dois agregados diferentes de tensioactivo, o que não depende da cadeia hidrocarbonada dos tensioactivos.

Uma conclusão importante destes estudos é que as interacções tensioactivo-tensioactivo são mais intensas do que as interacções polímero-tensioactivo. Este facto permite prever e controlar os agregados de tensioactivos formados na sequência compactação-descompactação se se conhecer os diagramas de fase das

moléculas anfifílicas utilizadas. Isto foi demonstrado por alguns autores [80], que observaram, por microscopia electrónica de transmissão criogénica (Cryo-TEM), a formação de vesículos cataniónicos em sistemas mistos de tensioactivos catiónicos e aniónicos em estudos de compactação-descompactação do ADN.

O estudo químico-físico dos sistemas apresentados, se bem que na sua infância, é essencial ao estabelecimento de inter-ligações fundamentais entre a física, a biologia e a tecnologia nesta área do saber. Para além de sistemas que envolvem anfifílicos catiónicos simples, estudos da interacção entre o ADN e sistemas anfifílicos mistos, como vesículos e lipossomas [79, 81-87], e polímeros catiónicos, como as poliaminas [88-92], estão em franco desenvolvimento. No que respeita ao suporte teórico, os primeiros resultados de simulação molecular mostram-se igualmente promissores no entendimento dos processos de compactação do ADN.[93-96] Certamente que todos os esforços actuais ajudarão nos progressos futuros sobre a elucidação do papel dos vários agentes positivamente carregados dentro da célula, e da sua relação fundamental com o desenvolvimento da terapia génica.

VI — BIBLIOGRAFIA

[1] D. L. Nelson, M. M. Cox. *Lenhinger Principles of Biochemistry*, Wroth Publishers : New York, 3ª edição, **2000**.

[2] C. R. Cantor, P. R. Schimmel. *Biophysical Chemistry. Part I: The conformation of biological macromolecules*, W. H. Freeman and Company: New York, **1980**.

[3] J. D. Watson, F. H. C. Crick. *Nature* **1953**, *171*, 737.

[4] R. M. Wing, H. R. Drew, T. Takano, C. Broka, S. Tanaka, K. Itakura, R. E. Dickerson. *Nature* **1980**, *287*, 755.

[5] C. R. Cantor, P. R. Schimmel. *Biophysical Chemistry. Part III: The behaviour of biological macromolecules*, W. H. Freeman and Company: New York, **1980**.

[6] N. Korolev, A. P. Lyubartsev, L. Nordenskiöld. *Biophys. J.* **1998**, *75*, 3041.

[7] D. F. Evans, H. Wennerström. *The Colloidal Domain – Where Physics, Biology and Technology Meet*, Wiley-VCH: New York, 2ª edição, **1999**.

[8] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, 2ª edição, **2003**.

[9] D. F. Davey, W. A. Ducker, A. R. Hayman, J. Simpson. *Langmuir* **1998**, *14*, 3210.

[10] D. F. Evans, P. J. Wightman. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *86*, 515.

[11] B. Lindman, K. Thalberg. Polymer-Surfactant Interactions – Recent Developments. Em *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; E. Goddard, K. Ananthapadmanabhan (Eds.), CRC Press: Boca Raton, **1993**; pp 203.

[12] B. Lindman. Surfactant-Polymer Systems. Em *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*; K. Holmberg (Ed.), John Wiley & Sons, Ltd: West Sussex, **2002**; pp. 445.

[13] B. Lindman, L. Picullel, G. Karlström. Phase Behavior of Polymer-Surfactant Systems. Em *Polymer-Surfactant Systems*; J. C. T. Kwak (Ed.), Marcel Dekker, Inc.: New York, **1998**, pp 65.

[14] D.-Y. Chu, J. K. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6270.

[15] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4289.

[16] K. Thalberg, B. Lindman. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1478.

[17] J. Carnali. *Langmuir* **1993**, *9*, 2933.

[18] P. Ilekti, L. Piculell, F. Tournilhac, B. Cabane. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 344.

[19] E. Goddard, R. Hannan. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54*, 561.

[20] K. Ohbu, O. Hiraishi, I. Kashiwa. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59*, 108.

[21] A. Svensson, L. Picullel, B. Cabane, P. Ilekti. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1013.

[22] A. Svensson, L. Picullel, L. Karlsson, B. Cabane, B. Jönsson. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8119.

[23] A. Trewavas. *Anal. Biochem.* **1967**, *21*, 324.

[24] O. Francino, J. Pinol, O. Cabre. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1987**, *14*, 177.

[25] G. Del Sal, G. Manfioletti, C. Schneider. *Biotechniques* **1989**, *7*, 514.

[26] M. Ishaq, B. Wolf, C. Ritter. *Biotechniques* **1990**, *9*, 19.

[27] D. McLoughlin, J. O'Brien, J. J. McManus, A. V. Gorelov, K. Dawson. *Bioseparation* **2000**, *9*, 307.

[28] K. Hayakawa, J. Santerre, J. Kwak. *J. Biophys. Chem.* **1983**, *17*, 175.

[29] K. Shirahama, K. Takashima, N. Takisawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 43.

[30] A. Gorelov, E. Kudryashov, J.-C. Jacquier, D. McLoughlin, K. Dawson. *Physica A* **1998**, *249*, 216.

[31] S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeyev, K. Yoshikawa. Em *Recent Research Developments in Chemical Sciences*; S. G. Pandalai (Ed.), Transworld Research Network: Trivandrum, India, **1997**, vol. 1, pp. 69.

[32] S. Bhattacharya, S. S. Mandal. *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1323*, 29.

[33] W. J. Jin, Y. S. Wei, C. S. Liu, G. L. Shen, R. Q. Yu. *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 2701.

[34] R. Ghirlando, E. Wachtel, T. Arad, A. Minsky. *Biochemistry* **1992**, *31*, 7110.

[35] V. A. Izumrudov, M. V. Zhiryakova, A. A. Goulko. *Langmuir* **2002**, *18*, 10348.

[36] J.-C. Jacquier, A. Gorelov, D. McLoughlin, K. Dawson. *J. Chromatogr. A* **1998**, *817*, 263.

[37] V. Buckin, E. Kudryashov, S. Morrissey, Y. Kapustina, K. Dawson. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1998**, *110*, 214.

[38] C. Spink, J. Chaires. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10920.

[39] R. Dias, S. Mel'nikov, B. Lindman, M. G. Miguel. *Langmuir* **2000**, *16*, 9577.

[40] R. S. Dias, B. Lindman, M. G. Miguel. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2001**, *118*, 163.

[41] M. T. Rosa, R. S. Dias, B. Lindman, M. G. Miguel. *Manuscrito em preparação.*

[42] D. M. Gray, R. L. Ratliff, M. R. Vaughan. *Meth. Enzymol.* **1992**, *211*, 389.

[43] J. M. Orosz, J. G. Wetmur *Biopolymers* **1977**, *16*, 1183.

[44] S. Guillot, D. McLoughlin, N. Jain, M. Delsanti, D. Langevin. *J. Phys.: Cond. Matter* **2003**, *15*, S219.

[45] P. Smith, R. M. Lynden-Bell, W. Smith. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1305.

[46] C. Leal, L. Wadsö, G. Olofsson, M. Miguel, H. Wennerström. *J. Phys. Chem. B*, aceite para publicação.

[47] R. S. Dias. *DNA-Surfactant Interactions*, tese de doutoramento: Universidade de Coimbra, **2003**.

[48] D. McLoughlin. *A Study of DNA-Surfactant Cmplexes in Aqueous and Aqueous-Organic Solvents*, tese de doutoramento: Universidade College Dublin, **2000**.

[49] I. Koltover, T. Salditt, J. O. Rädler, C. R. Safinya. *Science* **1998**, *281*, 78.

[50] O. T. Avery, C. M. McLeod, M. McCarthy. *J. Exp. Med.* **1998**, *79*, 137.

[51] P. J. Horn, C. L. Peterson. *Science* **2002**, *297*, 1824.

[52] P. L. Felgner, T. R. Gadek, M. Holm, R. Roman, H. W. Chan, M. Wenz, J. P. Northorp, G. M. Ringold, M. Danielsen. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 7413.

[53] E. Wagner, M. Cotten, R. Foisner, M. L. Birnstiel. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4255.

[54] M. Ogris, P. Steinlein, M. Kursa, R. Mechtler, E. Wagner. *Gene Therapy* **1998**, *5*, 1425.

[55] T. Kimura, T. Yamaoka, R. Iwase, A. Murakami. *Macrom. Biosci.* **2002**, *2*, 437.

[56] K. Yoshikawa. *Adv. Drug Del. Rev.* **2002**, *52*, 235.

[57] M. Köping-Höggård, Y. S. Mel'nikova, K. M. Vårum, B. Lindman, P. Artursson. *J. Gene Med.* **2003**, *5*, 130.

[58] D. Lasic. *Liposomes in Gene Delivery*, CRC Press: Boca Raton, **1997**.

[59] P. Pinnaduwage, L. Schmitt, L. Huang. *Biochim. Biophys. Acta* **1989**, *985*, 33.

[60] W. M. Bertling, M. Gareis, V. Paspaleeva, A. Zimmer, J. Kreuter, E. Nurnberg, P. Harrer. *Biotechol. Appl. Biochem.* **1991**, *13*, 390.

[61] K. Crook, G. McLachlan, D. J. Porteous. *Gene Therapy* **1996**, *3*, 834.

[62] X. Gao, L. Huang. *Biochemistry* **1996**, *35*, 1027.

[63] S. Bhattacharya, S. S. Mandal. *Biochemistry* **1998**, *37*, 7764.

[64] K. Yoshikawa, M. Takahashi, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3029.

[65] K. Yoshikawa, S. Kidoaki, M. Takahashi, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 876.

[66] Y. Yamasaki, K. Yoshikawa. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10573.

[67] K. Minagawa, Y. Matsuzawa, K. Yoshikawa, M. Matsumoto, M. Doi. *FEBS Lett.* **1991**, *295*, 67.

[68] Y. S. Mel'nikova. *Association of Amphiphiles and Polyelectrolytes with DNA*, tese de doutoramento: Universidade de Lund, **2000**.

[69] S. Mel'nikov, V. Segeyev, K. Yoshikawa. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9951.

[70] K. Thalberg, B. Lindman, G. Karlström. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6004.

[71] L. Chen, S. Yu, Y. Kagami, J. Gong, Y. Osada. *Macromolecules* **1998**, *31*, 787.

[72] B. Kim, M. Ishizawa, J. Gong, Y. Osada. *J. Polym. Sci. A* **1999**, *37*, 635.

[73] K. Hayakawa, J. Santerre, J. Kwak. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1642.

[74] I. Satake, T. Takahashi, K. Hayakawa, T. Maeda, M. Aoyagi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 926.

[75] P. Hansson, M. Almgren. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9038.

[76] L. Gullbrand, B. Jönsson, H. Wennerström, P. Linse. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2221.

[77] M. O. Khan. *Polymer Electrostatics: from DNA to polyampholytes*, tese de doutoramento: Universidade de Lund, **2001**.

[78] S. Mel'nikov, V. Sergeyev, Y. Mel'nikova, K. Yoshikawa. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 283.

[79] S. M. Mel'nikov, R. Dias, Y. Mel'nikova, E. F. Marques, M. G. Miguel, B. Lindman. *FEBS Lett.* **1999**, *453*, 113.

[80] R. S. Dias, B. Lindman, M. G. Miguel. J. *Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12608.

[81] R. S. Dias, B. Lindman, M. G. Miguel. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12600.

[82] A. Hirko, F. Tang, J. A. Hughes *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1185.

[83] M. C. P. Lima, S. Neves, A. Filipe, N. Duzgunes, S. Simões. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1221.

[84] C. Micolazzi, M. Garinot, N. Mignet, D. Scherman, M. Bessodes. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1263.

[85] N. S. Templeton. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1279.

[86] M. Nakanishi. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1289.

[87] V. V. Kumar, S. R. Singh, A. Chaudhuri. *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 1297.

[88] Y. W. Cho, J. D. Kim, K. Park. *J. Pharm. Pharmacol.* **2003**, *55*, 721.

[89] M. A. Medina, J. L. Urdiales, C. Rodriguez-Caso. *Crit. Ver. Biochem. Mol.* **2003**, *38*, 23.

[90] S. J. Hwang, M. E. Davis. *Curr. Opin. Mol. Ther.* **2001**, *3*, 183.

[91] S. C. De Smedt, J. Demeester, W. E. Hennink. *Pharmaceut. Res.* **2000**, *17*, 113.

[92] A. V. Kabanov *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, *2*, 365.

[93] R. S. Dias, A. A. C. C. Pais, B. Lindman, M. G. Miguel. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8150. Também publicado no número de 15 de Outubro de 2003 do Virtual Journal of Biological Physics Research.

[94] J. M. G. Sarraguça, M. Skepo, A. A. C. C. Pais, P. Linse. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12621.

[95] Y. Yoshikawa, Y. S. Velichko, Y. Ichiba, K. Yoshikawa. *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 2593.

[96] M. Hammermann, K. Toth, C. Rodemer, W. Waldeck, R. P. May, J. Jangowski. *Biophys. J.* **2000**, *79*, 584.

(Página deixada propositadamente em branco)

Hermínio C. de Sousa *[a]
Luís P. N. Rebelo [b]

III.3 — EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

I — INTRODUÇÃO

A previsão e o conhecimento rigoroso do equilíbrio de fases líquidas são factores fundamentais para o controlo de muitos processos químicos industriais. A segregação e a separação de fases líquidas podem ser tanto um fenómeno desejado (como na destilação azeotrópica heterogénea) como um fenómeno indesejado (como na destilação em colunas de pratos ou de enchimento) em muitas operações e processos químicos.

Em sistemas que envolvam polímeros e copolímeros, a termodinâmica de polímeros e de soluções poliméricas, bem como o conhecimento do equilíbrio de fases líquido-líquido (ELL) e o comportamento e as propriedades de polímeros e copolímeros em solução, são de extrema importância para o projecto e optimização de processos de síntese e produção, processos de separação, caracterização e processamento de polímeros e copolímeros, bem como para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, com novas propriedades e aplicações.[1-3] Por exemplo, enquanto é a química de polímeros que normalmente controla o mecanismo das reacções de polimerização, para muitos sistemas reaccionais multifásicos é o equilíbrio de fases de soluções, emulsões e suspensões poliméricas que controla as composições do meio reaccional, as quais irão determinar as velocidades de polimerização e a estrutura molecular resultante (peso molecular, distribuição de pesos moleculares, distribuição de tamanhos de partículas, etc.).[4] Além disto, a termodinâmica de polímeros e de soluções de polímeros e o equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas poliméricos são igualmente essenciais para a separação de monómeros ou para as operações de volatilização e recuperação de

[a] Departamento de Engenharia Química, FCT, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal
[b] Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, Portugal

solventes.[5] Na Tabela I, encontram-se resumidas algumas das aplicações industriais/técnicas, bem como alguns tópicos e áreas recentes de investigação onde estes conhecimentos e estudos são indispensáveis.

Este trabalho pretende apresentar os resultados mais importantes do trabalho de investigação desenvolvido na Universidade Nova de Lisboa (UNL) - Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB) e Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) -, na Universidade do Tennessee (UT), Knoxville, EUA, e na Universidade de Coimbra (UC) desde 1992. Ao longo destes anos, este programa de investigação incidiu principalmente na determinação experimental e na interpretação teórica e correlação dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido de fases de vários sistemas polímero+solvente, bem como no estudo do efeito de certas variáveis nos mesmos, como sejam a concentração, temperatura, pressão, peso molecular médio, índice de polidispersão, e tacticidade do polímero, bem como no efeito da substituição isotópica nos polímeros e/ou solventes utilizados.

TABELA I – Importância da termodinâmica de polímeros e de soluções de polímeros e do equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas poliméricos em várias aplicações industriais e técnicas, bem como em alguns tópicos e áreas recentes de investigação.

Aplicações industriais/técnicas	Tópicos e áreas recentes de investigação e em desenvolvimento
Polimerizações em solução e técnicas relacionadas	Polímeros cristalinos líquidos
- Solubilidade de monómeros, iniciadores, catalisadores, surfactantes, plastificantes e de outros aditivos	Polímeros condutores
	Géis, hidrogéis e gelação termo-reversível
- Efeitos na velocidade de polimerização, no grau de polimerização e peso molecular, na distribuição de pesos moleculares e de tamanhos de partículas	Polimerizações biológicas e em fluidos supercríticos
	Morfologias induzidas por polimerização
- Previsão e prevenção do aparecimento de separação líquido-líquido, de cristalização e do aumento de viscosidade	Partição de proteínas
	Membranas de separação
	Desenvolvimento de biomateriais poliméricos
Volatilização e recuperação de solventes	
Especificação de solventes para tintas, adesivos e revestimentos	Desenvolvimento e formulação de compósitos
Fraccionamento de polímeros	Desenvolvimento de sistemas de libertação controlada de fármacos
Mistura ("*blending*") de polímeros e estabilidade de aditivos	

Neste texto começa-se por apresentar uma introdução aos conceitos fundamentais da termodinâmica de equilíbrio de fases líquido-líquido de sistemas binários, e de sistemas pseudo-binários, do tipo polímero+solvente. É

feita uma revisão do estado actual do conhecimento em termos de métodos e procedimentos experimentais para a sua determinação. Apresentar-se-ão e serão brevemente discutidos alguns dos resultados experimentais de ELL de sistemas polímero+solvente mais importantes obtidos pelos autores e seus colaboradores. Será ainda apresentado um modelo de Flory-Huggins (FH) modificado, desenvolvido pelos autores, e capaz de incorporar e correlacionar os efeitos da pressão, do peso molecular médio e da polidispersão do polímero nos diagramas de ELL de sistemas polímero+solvente.

II — EQUILÍBRIO DE FASES LÍQUIDO-LÍQUIDO - ENQUADRAMENTO TERMODINÂMICO

O caminho para a resolução de problemas de equilíbrio de fases é um caminho indirecto e deriva do formalismo de Gibbs [6]. Sendo G a energia de Gibbs total de um sistema fechado, multi-fásico e multi-componentes, a uma temperatura, T, e a uma pressão, p, constantes e uniformes, o estado de equilíbrio entre as fases é atingido quando o valor de G é mínimo:

$$G_{T,p} = \text{mínimo} \tag{1}$$

Assim, no caso de um sistema fechado, o critério para o equilíbrio entre duas fases, multi-componentes é que o potencial químico de cada componente i, μ_i, seja igual nas duas fases, I e II:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \tag{2}$$

As fases do sistema terão ainda que estar em equilíbrio térmico e mecânico (ou dinâmico):

$$T^I = T^{II} \tag{3}$$

$$p^I = p^{II} \tag{4}$$

O potencial químico é muitas vezes substituído pela *fugacidade* do componente i, f_i, a qual é definida por:

$$f_i = RT \ln \mu_i \tag{5}$$

sendo, R, a *constante dos gases perfeitos*. Deste modo, podemos também escrever que, para duas fases em equilíbrio:

$$f_i^I = f_i^{II} \tag{6}$$

No caso do equilíbrio *líquido-líquido*, para *soluções reais*, vem que:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \tag{7}$$

em que x_i é a *fracção molar* do componente *i*, e γ_i é o *coeficiente de actividade* do componente *i*, nas fases I e II, respectivamente. Pode-se ainda escrever que, para soluções reais e pelas definições de *funções de excesso*, a *energia livre de Gibbs* é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{ideal} + G_m^E \tag{8}$$

sendo ΔG_m a energia de Gibbs molar de mistura, ΔG_m^{ideal} a energia de Gibbs molar de mistura de solução ideal, e G_m^E a energia de Gibbs molar de mistura de excesso.

Para um sistema contendo *m* componentes, teremos:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \sum_{i=1}^{m} x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{m} x_i \ln \gamma_i \tag{9}$$

Para soluções binárias, do tipo solvente(A)+polímero(B), é normal a substituição das *fracções molares* por *fracções volúmicas*, ϕ_i, ou por *fracções de segmentos*, ψ_i. Apesar destas duas últimas variarem com a temperatura e pressão, é preferível o seu uso uma vez que já consideram a grande discrepância de tamanho entre o solvente e o polímero e os efeitos de volume-livre. Além disso, na literatura é também a forma mais comum de definir a concentração de sistemas polímero+solvente.[7] As relações entre elas são as seguintes:

$$\phi_B = \frac{n_B V_B}{n_A V_A + n_B V_B}; \quad \psi_B = \frac{n_B V_B^*}{n_A V_A^* + n_B V_B^*} \tag{10}$$

sendo n_i o número de moles do componente *i*, V_i o volume molar do componente puro *i* (desprezando os volumes de mistura), e V_i^* o volume característico do componente *i*.

Estas conversões podem ainda ser feitas através de vários métodos e teorias de contribuição de grupos.[8,9]

Vamos supor então que temos uma mistura binária líquida, solvente(A)+polímero(B). Se representarmos a energia de Gibbs de mistura, ΔG_m, em função da composição do sistema (da fracção volúmica de polímero, ϕ_B, por exemplo), a uma determinada temperatura, *T*, e pressão, *p*, constantes, duas situações são possíveis (ver figura 1).

Na figura 1 a), observa-se que, a T, os dois líquidos são miscíveis em todas as proporções, não ocorrendo qualquer separação em duas fases líquidas. Isso acontece porque, para qualquer valor de ϕ_B, $\Delta G_m < 0$, e ainda porque:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_B^2}\right)_{p,T} > 0 \qquad (11)$$

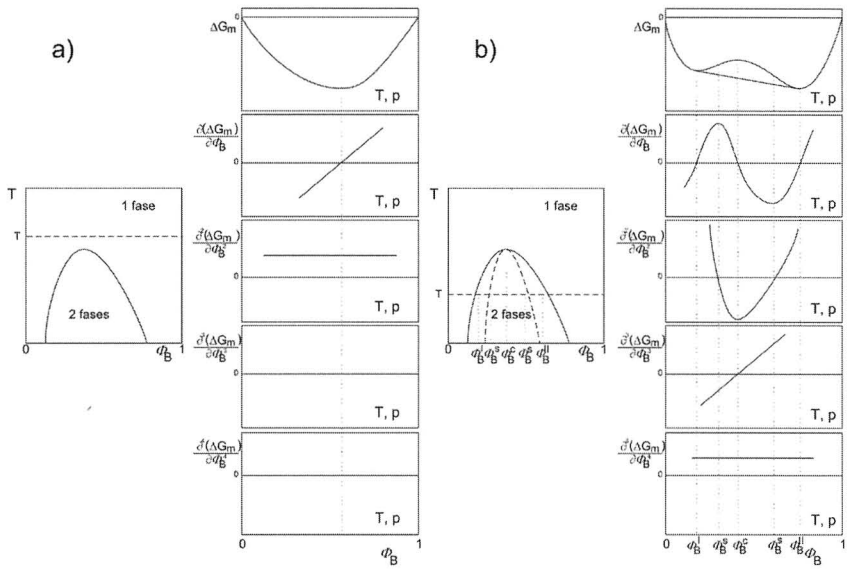


Figura 1 - A energia de Gibbs de mistura em função da fracção volúmica de polímero. Sistema binário solvente(A)+polímero(B). a) Sistema totalmente miscível; b) Sistema parcialmente miscível. (—) Curva binodal; (----) Curva spinodal.

Na figura 1 b), observa-se que, a T, a mistura apresenta imiscibilidade líquido-líquido entre as composições $\phi_B^{\ I}$ e $\phi_B^{\ II}$, ou seja, nestas condições, uma mistura líquida separa-se em duas fases líquidas: uma de composição $\phi_B^{\ I}$, e a outra de composição $\phi_B^{\ II}$. Os potenciais químicos das espécies são iguais nas duas fases. A estas composições em equilíbrio chamam-se *pontos binodais* (do inglês "binodal" ou ainda "cloud-point"). Neste caso, a segunda derivada da energia de Gibbs de mistura não satisfaz a condição imposta pela equação 11, tendo um valor negativo entre os pontos $\phi_B^{\ S}$. Nesta gama de composições a solução é instável e separa-se espontaneamente em duas fases líquidas imiscíveis. Estas composições definem os *pontos spinodais* (do inglês "spinodal"). Entre os pontos definidos pelas composições $\phi_B^{\ I}$ e $\phi_B^{\ S}$ (à esquerda) e os pontos $\phi_B^{\ S}$ e $\phi_B^{\ II}$ (à direita), estamos na presença de uma zona metaestável, onde a equação 11 é

satisfeita mas não corresponde ao mínimo de ΔG_m. Nesta zona, o sistema é estável para variações infinitesimais de composição mas torna-se instável para variações apreciáveis.

O lugar geométrico dos *pontos binodais e spinodais*, a determinadas temperaturas e pressões, origina as *curvas binodais e spinodais*, que são as curvas mais importantes no estudo destas soluções. Na figura 2 mostra-se como essas curvas podem ser obtidas a partir das curvas de ΔG_m em função da composição, ϕ_B. O sistema apresenta imiscibilidade, a uma temperatura T_1. Ao aumentar a temperatura de T_1 para T_2 e T_3 os pontos correspondentes aos mínimos das curvas ΔG_m, pontos binodais, e os pontos de inflexão das curvas ΔG_m, pontos spinodais, vão-se aproximando até se encontrarem num único ponto, a uma temperatura, T_c, chamada de *temperatura crítica de solução (ou de mistura)* e a uma *composição crítica*, ϕ_{Bc}. A esta temperatura, a segunda e a terceira derivada de ΔG_m são iguais e nulas. A uma temperatura superior, T_4, o sistema é miscível em todas as proporções dos dois componentes.

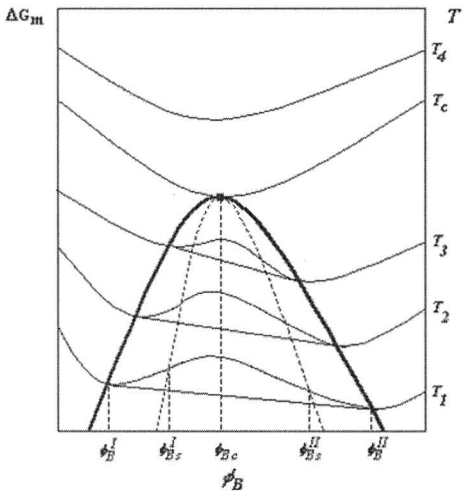


Figura 2 - Energia de Gibbs de mistura em função da fracção volúmica de polímero e consequente obtenção das curvas binodal e spinodal. As escalas representadas são arbitrárias. (—) Curva binodal; (-----) Curva spinodal; (■) Ponto crítico.

III — EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

Os sistemas polímero+solvente são, geralmente, sistemas com comportamentos mais complexos que os sistemas envolvendo apenas solutos de

peso molecular relativamente baixo. Devido à grande diferença entre o tamanho e o volume molecular de polímeros e solventes, e devido à polimolecularidade (distribuição de pesos moleculares, tacticidade, ramificações, reticulação, etc.), os sistemas poliméricos exibem um comportamento em solução e diagramas de ELL pouco comuns.[10-13] Além disso, a composição, a pressão, a temperatura, a substituição isotópica no polímero e/ou solvente e a presença ou ausência de interacções específicas fortes (por exemplo, ligações de hidrogénio) podem igualmente contribuir para o aparecimento de diagramas de ELL atípicos e não triviais.

O equilíbrio líquido-líquido em sistemas polímero+solvente é normalmente representado por um diagrama isobárico temperatura *versus* composição, onde, e como já referido, esta última vem normalmente apresentada sob a forma de fracção mássica, fracção volúmica ou fracção de segmentos.

Na figura 3, apresentam-se oito tipos de diagramas de ELL, que são possíveis encontrar em sistemas polímero+solvente.[13] Não se apresentam diagramas mais complexos como aqueles que se obtêm para sistemas a altas pressões, em condições supercríticas, que envolvam a formação de géis, ou cristalização e precipitação de polímeros.

A separação de fases líquido-líquido em sistemas polímero+solvente pode acontecer quer por arrefecimento a baixas temperaturas, com o aparecimento de uma *temperatura de solução crítica superior* (do inglês "upper critical solution temperature" - UCST), a), ou por aquecimento a altas temperaturas, com o aparecimento de uma *temperatura de solução crítica inferior* (do inglês "lower critical solution temperature" - LCST), b). No entanto, para os sistemas polímero+solvente, a ocorrência simultânea de separação a altas temperaturas (LCST) e de separação a mais baixas temperaturas (UCST), c), é a regra e não a excepção. O aparecimento individual dos diagramas do tipo a) e b) pode dever-se apenas a dificuldades experimentais na obtenção da outra parte do diagrama de equilíbrio.

Certas variáveis, como o peso molecular médio do polímero, a pressão e a substituição isotópica no polímero e/ou solvente têm uma grande influência na forma dos diagramas de ELL de sistemas poliméricos. Por exemplo, o aumento do peso molecular médio do polímero e/ou a diminuição da pressão diminuem a miscibilidade do sistema e podem provocar a coalescência entre as duas zonas de imiscibilidade a altas e a baixas temperaturas, no chamado *ponto hipercrítico*, originando diagramas do tipo "Hourglass", d), assim denominados devido ao seu aspecto peculiar. Estes diagramas não apresentam UCST nem

LCST. No caso e), representa-se um tipo de diagrama ELL designado por "Closed-Loop". Neste caso, a UCST é mais elevada que a LCST e, normalmente, estes diagramas são originados por sistemas apresentando interacções específicas muito fortes, como são o caso das ligações de hidrogénio em soluções aquosas de polímeros e copolímeros. Outros tipos de diagramas ELL pouco comuns podem ser encontrados em sistemas polímero+solvente, como os que exibem um "Closed-Loop" distorcido, f), bimodalidade, g), e "ilhas" de miscibilidade, h). Exemplos experimentais e previsões teóricas da existência de todos estes tipos de diagramas ELL de sistemas poliméricos encontram-se compilados e estudados em vários trabalhos.[2,3,9-20]

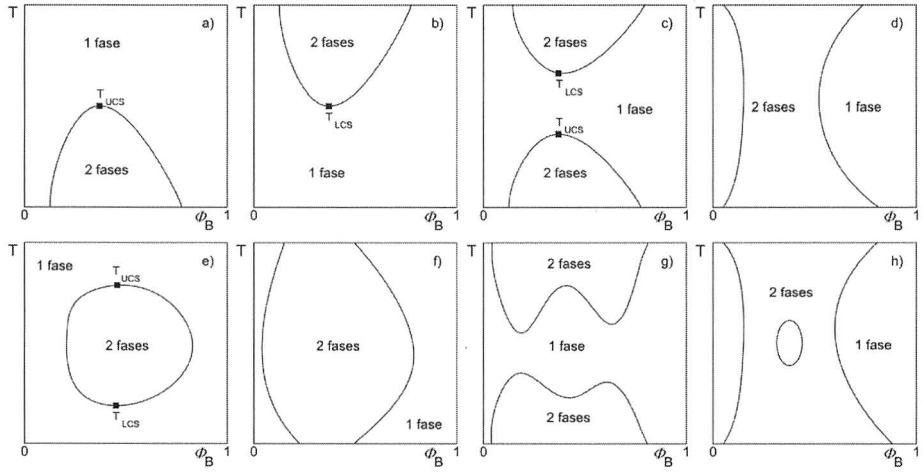


Figura 3 - Tipos de diagramas de ELL mais comuns em sistemas poliméricos. a) Tipo UCST; b) Tipo LCST; c) Tipo UCST+LCST; d) Tipo "Hourglass"; e) Tipo "Closed-Loop"; f) Tipo "Closed-Loop" distorcido; g) Tipo UCST+LCST com bimodalidade; h) Tipo "Hourglass" com "ilha" de miscibilidade.

Como já referido atrás, certas variáveis, como o peso molecular médio do(s) polímero(s), a pressão e o grau de substituição isotópica no polímero e/ou solvente, têm uma grande influência na miscibilidade e forma dos diagramas de ELL em soluções de polímeros. Em termos gerais, pode-se referir então que:

Efeito do peso molecular médio do(s) polímero(s): é intuitivamente esperado que o aumento do peso molecular médio diminua a miscibilidade de sistemas polímero+solvente. Este efeito é já bem conhecido e podem-se citar vários trabalhos onde ele é apresentado e justificado. [10,11,14,21-25] Já se referiu que o peso molecular do polímero pode influenciar o diagrama de ELL e provocar a coalescência entre as curvas UCST e LCST, originando diagramas

do tipo "Hourglass". A esta região (onde se dá a coalescência), é chamada normalmente de *região hipercrítica.*[26,27] No entanto, esta situação nem sempre ocorre, ou seja, existem sistemas que nunca apresentam coalescência entre as zonas de imiscibilidade, mesmo para polímeros de peso molecular teoricamente infinito. Estes sistemas possuem as chamadas *temperaturas theta, θ,*(ou *temperaturas de Flory*) acima (ou abaixo, no caso de se tratar de uma curva LCST) das quais, os efeitos de volume excluído são eliminados e as cadeias de polímero estão num estado não-perturbado.[28] Também se observa que, com o aumento do peso molecular, a concentração crítica do polímero diminui até, para pesos moleculares teoricamente infinitos, tender para zero.

Efeito da pressão: A pressão, para valores relativamente baixos, faz geralmente aumentar o poder de dissolução do solvente e aumentar a miscibilidade dos sistemas poliméricos.[10,12,21,24,29-31] No entanto, estudos recentes realizados a pressões muito elevadas, demonstraram que, a partir de certo valor de pressão, este aumento irá ter o efeito contrário, ou seja, irá diminuir a miscibilidade dos sistemas, demonstrando-se que estes sistemas evoluem de um tipo de dupla criticalidade (ponto hipercrítico de pressão) para um outro tipo (ponto hipercrítico de temperatura), à medida que o peso molecular do polímero diminui.[25,32-38] Este fenómeno já era previsto e mesmo observado para o ELL de certos sistemas binários simples.[26, 39] Recentemente, foram também realizados alguns estudos de ELL para vários sistemas polímero+solvente, tensionados a pressões absolutas negativas [40-46], tendo-se observado o aparecimento de coalescência hipercrítica (mesmo para sistemas exibindo temperaturas θ a valores positivos de pressão).

Efeito da substituição isotópica: este efeito, embora muito menos estudado que os anteriores, tem também bastante influência no ELL de sistemas poliméricos. Os principais e primeiros estudos nesta área foram efectuados para misturas de polímeros ("*blends*").[47-50] No entanto, e mais recentemente, têm sido realizados bastantes trabalhos envolvendo sistemas polímero+solvente. [10,14,22-23,33,34,51,52] Em termos gerais, pode-se afirmar que a diminuição da razão H/D no polímero provoca o aumento da miscibilidade do sistema, enquanto a mesma diminuição no solvente provoca o efeito contrário (reduz o poder de dissolução do solvente). Este efeito no ELL torna-se ainda mais drástico perto da região hipercrítica da solução. Jancsó e colaboradores [53,54] publicaram revisões sobre a teoria de efeitos isotópicos e onde incluem também o efeito da substituição isotópica no ELL de sistemas polímero+polímero e polímero+solvente.

Efeito da polimolecularidade: outros factores, normalmente associados à polimolecularidade (dispersão de pesos moleculares, tacticidade, ramificação ("*branching*") e reticulação ("*cross-linking*") diminuem geralmente a miscibilidade dos sistemas podendo também originar diagramas dos tipos acima referidos, mas apresentando algumas "anormalidades" como sendo o aparecimento de diagramas de ELL com vários máximos locais, à formação de géis ou à cristalização e precipitação dos polímeros.

Como se sabe, os polímeros apresentam uma dispersão de pesos moleculares médios, *polidispersão*, e não um peso molecular médio bem definido. Deste modo, um polímero dissolvido num solvente (ou uma mistura de dois solventes) não é verdadeiramente um sistema binário (ou ternário), mas sim um sistema multi-componentes de espécies similares quimicamente, diferindo em termos de comprimento de cadeia e, consequentemente, de pesos moleculares. Frequentemente designam-se estes sistemas como sendo *quasi-binários* (ou *quasi-ternários*) ou *pseudo-binários* (ou *pseudo-ternários*). Existem várias funções de distribuição (contínuas e discretas) de pesos moleculares para polímeros: logarítmica-normal, exponencial, de Schulz-Flory, Poisson, Schulz-Zimm, Wesslau, etc.

A dispersão de pesos moleculares de polímeros tem um grande efeito em muitas das propriedades termodinâmicas, nomeadamente no equilíbrio líquido-líquido de soluções e misturas de polímeros.[2,13,19,32,55-62] Assim, o comportamento em solução destes sistemas torna-se mais complicado, como se pode observar na figura 4 a). A curva binodal original de um sistema binário "separa-se" em três tipos de curvas: uma *curva binodal* ou de *"cloud-point"*, uma curva *"sombra"* (do inglês "*shadow curve*") e em um número infinito de curvas de *coexistência*.[62] Num sistema estritamente binário, a curva binodal, a curva sombra e as curvas de coexistência tornam-se idênticas.

Se partirmos de um ponto do diagrama de fases, a uma determinada temperatura, T, na região homogénea, e se diminuirmos esta temperatura, ao se atingir a curva binodal, T_{cp}, o conteúdo de polímero nas primeiras gotas que se formam da segunda fase precipitada não corresponderá a um ponto da curva binodal mas sim ao ponto correspondente da curva sombra, ϕ_B^{II}. Diminuindo ainda mais a temperatura, as fases em coexistência não alteram a sua composição, de acordo com as curvas binodal e sombra, mas sim de acordo com os ramos relacionados das curvas de coexistência. Estas curvas estão divididas em dois ramos e apenas uma delas é contínua: a que passa pelo ponto crítico da mistura. Neste ponto, a curva binodal e a curva sombra intersectam-se e o

ponto crítico nunca corresponde ao máximo local da curva binodal. Ainda no ponto crítico, a curva spinodal (não representada na figura 4 a)) intersecta tangencialmente as curvas binodal e sombra.

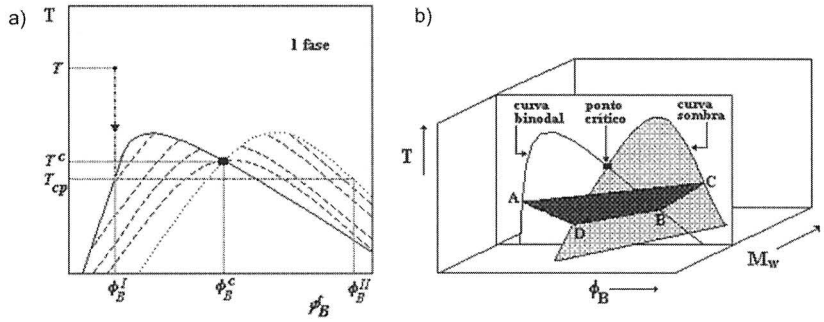


Figura 4 - Equilíbrio líquido-líquido para um sistema polímero polidisperso+ solvente. a) Curvas binodal, sombra e de coexistência; (——) Curva binodal; (·····) Curva sombra ("shadow"); (- - - -) Curvas de coexistência; (■) Ponto crítico; b) Efeito do peso molecular. Adaptado da referência [13], ©John Wiley & Sons, Inc.

Todo este fenómeno complexo se deve à polidispersão do polímero. Polímeros coexistindo em fases diferentes apresentam diferentes distribuições de pesos moleculares. Por exemplo, a curva binodal representa sempre a distribuição de pesos moleculares do polímero inicial, o que não se passa com as primeiras gotas formadas da segunda fase em coexistência (à excepção do ponto crítico) que estão localizadas na curva sombra. Estas gotas contêm polímero com um peso molecular médio diferente do polímero inicial (e também com distribuição de pesos moleculares diferente). Este efeito é genericamente ilustrado pela figura 4 b). Um ponto A está em equilíbrio com um ponto C na curva sombra e não com um ponto equivalente da curva binodal. Assim, este ponto A vai precipitar um polímero de diferente (superior) peso molecular médio. Do mesmo modo, um ponto B da curva binodal irá precipitar um polímero de peso molecular inferior, no ponto D da curva sombra.

IV — MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO ELL EM SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

Uma das características principais das soluções de polímeros é a de que, quando se dá a separação de fases, há um aumento muito grande de turbidez do sistema. A temperatura binodal (ou de "cloud-point") de uma solução de polímero corresponde à temperatura à qual o sistema, inicialmente homogéneo,

começa a apresentar os primeiros sinais de turbidez. Esta é devida à formação das primeiras gotas da segunda fase líquida, a qual (excepto no ponto crítico) apresenta uma composição (e logo uma densidade e indíce de refracção) diferente da fase inicial. Este fenómeno pode ser então aproveitado para a determinação experimental das curvas binodais de soluções de polímeros. E, de facto, ao longo dos anos, os métodos experimentais de determinação de ELL em soluções de polímeros têm sido praticamente todos baseados nesta característica. Os mais utilizados são os baseados em análises turbidimétricas simples e em técnicas de dispersão de luz. Mas para a completa caracterização de um diagrama de equilíbrio de fases, além da determinação da curva de "cloud-point" ou binodal, é necessário também a determinar as curvas spinodal, as curvas de coexistência de fases, e o ponto crítico da mistura. De entre os métodos usados ao longo dos anos, podemos salientar os seguintes:

Determinação da curva de "cloud-point" ou binodal. Os principais métodos usados baseiam-se em observações visuais (isto é, observações a "olho-nú") ou recorrendo a técnicas de dispersão de luz, na sua maioria baseadas na teoria de dispersão de luz de Debye [63-64]. Estas técnicas podem ser efectuadas com a variação da pressão do sistema, ou em alternativa, à pressão de vapor da solução.

Desde as primeiras observações visuais, a "olho-nú", realizadas em simples capilares, tubos ou células de vidro, obtidas à pressão de vapor das soluções por Flory e Huggins [65-68], até trabalhos relativamente mais recentes [21,69-72], este método mais simples tem sido amplamente utilizado, apesar das óbvias limitações do mesmo. Note-se que existem técnicas de observação visual que permitem também a variação e o conhecimento da pressão dos sistemas.[73-74]

De modo a eliminar as imprecisões associadas ao método visual anterior, foram desenvolvidas técnicas de dispersão de luz (na sua maioria técnicas de dispersão de luz LASER).[29-30,75-78] Mais recentemente, outros métodos mais precisos e rápidos foram desenvolvidos, dos quais se destacam as técnicas PICS (do inglês "pulse-induced-critical-scattering") [79-80] e PPICS (do inglês "pressure-pulse-induced-critical-scattering").[31,81-83] Adaptações e melhoramentos destes últimos métodos foram também mais tarde desenvolvidos.[2,23,34,51,56,84] Outros métodos foram recentemente aplicados tais como a análise termoóptica.[3,85] Além destes métodos baseados no aumento de turbidez dos sistemas, existem ainda outros métodos de determinação das curvas binodais, tais como o método da razão-de-volumes das duas fases [86], métodos viscosimétricos [87,88], análise térmica diferencial

[89], e calorimetria diferencial de varrimento (ou DSC, do inglês "differential scanning calorimetry") [90].

Determinação da curva de coexistência de fases. A curva de coexistência de fases, que, no caso de o polímero ser monodisperso, coincide com a curva binodal, pode ser determinada directa ou indirectamente através da análise das duas fases. O método directo pode ser efectuado através da separação das duas fases e determinação do peso e volume de cada fase, ou pela precipitação do polímero ou evaporação do solvente e determinação do peso de polímero. De entre estes métodos, pode-se salientar o método da razão-de-volumes das duas fases [86]. O método indirecto pode ser efectuado através da medida da diferença do índice de refracção entra cada fase e o solvente puro e por determinação do volume e peso das duas fases [86,91];

Determinação da curva spinodal. A curva spinodal é bastante difícil de determinar experimentalmente. No entanto, alguns métodos baseados em técnicas de dispersão de luz LASER, tal como as técnicas PICS, PPICS e as posteriores modificações, referidas anteriormente, permitem a sua determinação. Outra técnica usada é a calorimetria diferencial de varrimento. [90]

Determinação do ponto crítico. O ponto crítico pode ser determinado pelo método da razão-de-volumes das duas fases [86], pelo método do diâmetro [92] ou pelo método do máximo ou mínimo da temperatura de precipitação. Estes dois últimos métodos só podem ser aplicados quando os polímeros forem praticamente monodispersos (o que raramente se verifica). As técnicas PICS, PPICS e suas já referidas alterações posteriores também permitem a determinação do ponto crítico.

O trabalho experimental desenvolvido pelo nosso grupo de investigação, na UNL e no ITQB, foi realizado numa instalação experimental de determinação de equilíbrio de fases de sistemas polímero+solvente, que utiliza uma técnica de dispersão de luz *LASER*, e que permite a determinação das temperaturas e pressões das curvas binodais e spinodais com elevada precisão, reprodutibilidade e rapidez, e que necessita de pequenas quantidades de polímero e solvente.[2,34,51] Como se emprega um método sintético, não é possível obter a curva de coexistência de fases, no caso de polímeros polidispersos, uma vez que não são analisadas e quantificadas as composições das fases em coexistência. Esta instalação é uma versão melhorada de uma outra anteriormente construída.[23]

Na figura 5, apresenta-se o diagrama desta instalação. A luz de um *LASER* de He-Ne, L, é feita passar pela solução contida na célula, C. Esta célula está inserida num banho termoestático de alta precisão, BT, RTD, CB. As intensidades luminosas da luz transmitida e dispersa pela solução são, respectivamente, convertidas em sinais eléctricos (diferença de potencial), por dois fotodetectores, Itr e Isc. Estes sinais são medidos por um multímetro, M/S, com selector de canais "*scanner*". A pressão no sistema é gerada por um compressor de líquidos, CL. Este é accionado por um motor de passos, SM, que é controlado electronicamente por uma caixa de controle, CC, e pelo computador, PC. A pressão é medida por um manómetro digital, MD, sendo o sinal proveniente do manómetro medido pelo multímetro M/S.

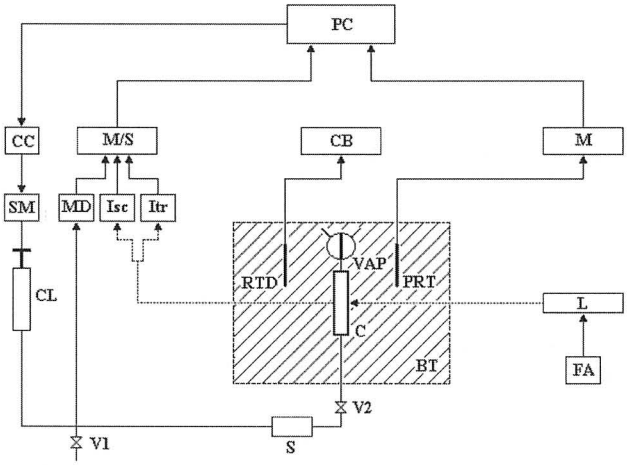


Figura 5 - Diagrama da instalação de medidas de equilíbrio de fases. (PC) Computador; (CC) Caixa de controlo do motor passo-a-passo; (M/S) Multimetro com Scanner; (M) Multimetro; (CB) Controlador do banho termoestatizado; (SM) Motor de passos; (MD) Manómetro digital; (Isc) Fotodetector de luz dispersa; (Itr) Fotodetector de luz transmitida; (VAP) Válvula de alta pressão (HPLC); (CL) Compressor de líquidos; (RTD) Termómetro do banho termoestatizado; (C) Célula de medida; (PRT) Termómetro de resistência de Platina; (L) LASER de He-Ne; (BT) Banho termoestatizado; (FA) Fonte de alimentação do LASER; (V1,V2) Válvulas; (S) Separador de mercúrio. Adaptado da referência [51], ©Elsevier Ltd.

A temperatura do banho termoestático é medida por um termómetro de resistência de Platina, PRT, e indicada num outro multímetro, com maior precisão, M. Ambos os multímetros, M/S e M, possuem interfaces GPIB (IEEE-488), e estão ligados a um computador pessoal, PC. Este, é o "cérebro" de toda a instalação, registando os valores medidos de intensidade luminosa, de

pressão e de temperatura e controlando e fazendo variar a pressão do sistema através do motor passo-a-passo. A completa automatização da instalação permite assim uma fácil e rápida obtenção e tratamento de resultados experimentais. Este facto é de extrema importância face à grande quantidade de dados experimentais que se obtém. A variação da pressão é também efectuada e controlada de modo automático, dispensando a intervenção directa do experimentador.

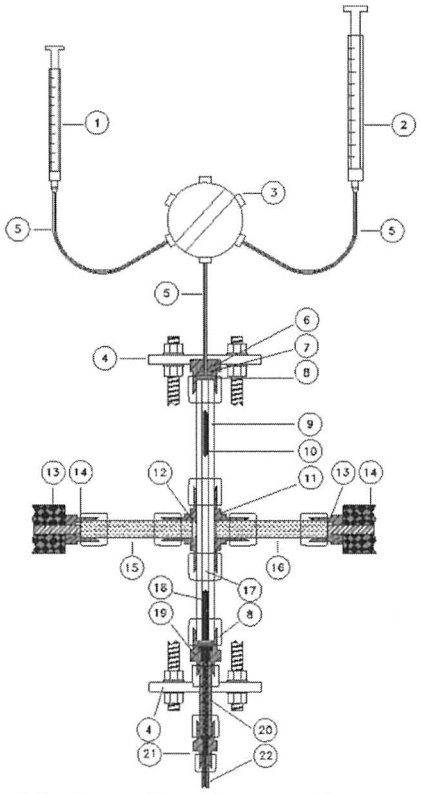


Figura 6 - Célula de medida de equilíbrio de fases. (1) Seringa de precisão; (2) Seringa reservatório; (3) Válvula de cromatografia de alta pressão; (4) Peça de aperto, aço inox; (5) Tubo capilar, 1/16" O.D., aço inox; (6) Tampão fêmea, 3/8" O.D., aço inox; (7) Enchimento de Teflon; (8) "o-ring", 3/8" O.D., Teflon; (9) Célula de medida, 3/8" O.D., vidro; (10) Agitador magnético; (11) Cruz de união, 3/8" O.D., aço inox; (12) "Pin-hole", 3/8" O.D., 800 mícron, aço inox; (13) Adaptador para o cabo de fibras ópticas, 3/8" O.D., aço inox; (14) Tubo de protecção flexível para o cabo de fibras ópticas, 3/8" O.D., aço inox; (15) Cabo de fibras ópticas de entrada; (16) Cabo de fibras ópticas de saída; (17) Solução; (18) Êmbolo de mercúrio; (19) Redução de união, de 3/8" para 1/4", aço inox; (20) Tubo de alta pressão, 1/4" O.D., aço inox; (21) Redução de união, de 3/8" para 1/4", aço inox; (22) Tubo de alta pressão, 1/8" O.D., aço inox. Adaptado da referência [51], ©Elsevier Ltd.

Devido ao pequeno volume da célula, apenas se usam pequenas quantidades de solução, o que significa uma grande economia em termos das quantidades de polímero e solvente. Isto é particularmente importante quando se usam polímeros especiais e/ou solventes deuterados. Além disso, permite a diluição das soluções originais na própria célula, o que, além de permitir a economia de materiais, permite ainda uma grande diminuição no tempo de preparação de soluções e de limpeza da célula.[2,51] Na figura 6, apresenta-se a célula de medida de equilíbrio de fases.

Devido à natureza do método e à qualidade dos equipamentos usados, podemos dizer que, em termos gerais, é possível obter uma precisão de, pelo menos, 0.01 K nas medidas de temperatura, para uma gama de temperaturas entre 240.0 K e 520.0 K. A pressão é medida com uma precisão de 0.001 MPa, para uma gama de pressões entre 0.0 MPa e 7.0 MPa. Em certas condições operacionais, é possível melhorar um pouco a precisão das medidas, tanto de temperatura, como de pressão. A utilização de uma célula em safira sintética, permite ainda aumentar o limite de pressão máximo de operação até cerca de 35.0 MPa. Uma outra célula de medida de alta pressão (até 70.0 MPa) foi mais recentemente desenvolvida [34] e é apresentada na figura 7.

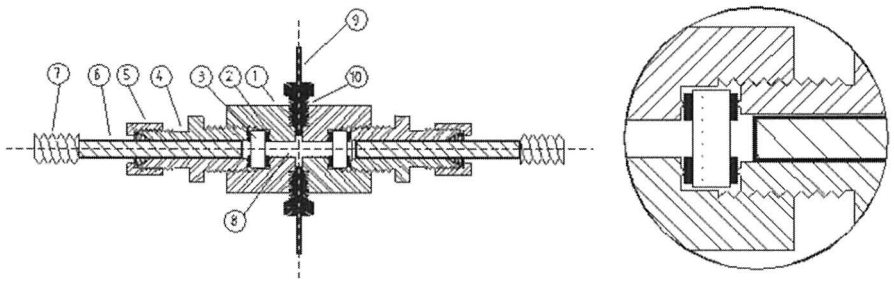


Figura 7 - Célula de medida de equilíbrio de fases a alta pressão. 1.- Corpo da célula, aço inox; 2.- "o-ring" de cobre; 3.- Janela de safira; 4.- Ligador macho, aço inox; 5.- Porca de ¼'', aço inox; 6.- Tubo de ¼'', aço inox, contendo o cabo de fibras ópticas; 7.- Tubo flexível de aço inox; 8.- Amostra; 9.-Tubo de 1/16", aço inox; 10.- "Fitting" tipo AF1, aço inox. É ainda mostrada um pormenor do aperto e vedação na zona das janelas de safira. Adaptado da referência [34], ©American Chemical Society.

Estas instalações experimentais permitem a realização de ensaios a temperatura constante (isotérmicos) e a pressão constante (isobáricos), ou variando simultaneamente a temperatura e a pressão. Geralmente, e devido à relativa facilidade e rapidez em alterar a pressão do sistema, os ensaios isotérmicos são os mais utilizados. Na figura 8, apresentam-se os resultados

típicos de dispersão de luz obtidos pelos métodos usados, bem como a sua interpretação em termos de transição de fase líquido-líquido. Os resultados originais de dispersão de luz (dispersa e transmitida) são corrigidos de forma a ter em conta as oscilações na densidade da solução (e do respectivo índice de refracção) bem como a possível dispersão e reflexão de luz em certas partes da célula de medida.[2,23,31,51] Estes valores corrigidos são depois representados em função da pressão (ou temperatura). Por exemplo, a temperatura constante, a pressão à qual se observa uma diminuição brusca do valor de $1/I_{sc,corr}$, corresponde à pressão da curva binodal. Se traçarmos uma linha recta, até ao ponto onde $1/I_{sc,corr}$ varia abruptamente, e se extrapolar esta recta, o ponto de intersecção com o eixo das abcissas, corresponde, de acordo com a teoria de Debye da luz dispersa [63-64], ao valor da pressão da curva spinodal, para a temperatura do ensaio. Neste ponto, considera-se que a luz dispersa tem um valor infinito. Devido à sua fácil aplicabilidade e reprodutibilidade, esta extrapolação tem sido largamente utilizada. No entanto, permanecem certas dúvidas quanto à aplicabilidade desta extrapolação, especialmente na vizinhança do ponto crítico. No caso de ensaios isobáricos, o procedimento é semelhante. É deste modo que são obtidas as curvas (p, T), tanto binodal como spinodal, para uma determinada solução (de determinada concentração de polímero) contida na célula de medida.

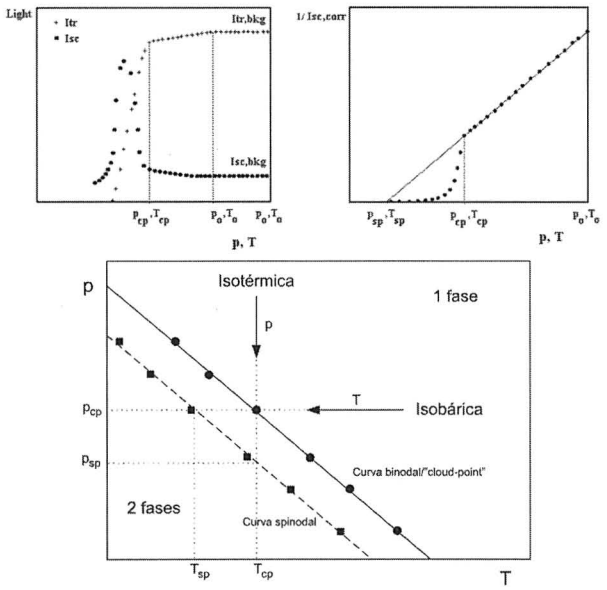


Figura 8 – Perfis típicos de dispersão luminosa para os ensaios de ELL de sistemas polímero+solvente e respectivas curvas (p, T).

V — SISTEMAS EXPERIMENTAIS POLÍMERO+SOLVENTE ESTUDADOS

Como já referido na introdução, o trabalho experimental desenvolvido envolveu vários grupos de investigação de diferentes instituições, nomeadamente da Universidade Nova de Lisboa (UNL), do Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB), da Universidade do Tennessee, Knoxville, EUA, e da Universidade de Coimbra. Estes estudos englobam-se num vasto programa de investigação que inclui a determinação experimental, a interpretação teórica e correlação dos diagramas de equilíbrio líquido-líquido de fases de vários sistemas polímero+solvente, bem como o estudo do efeito de certas variáveis nos mesmos, como sejam a concentração, temperatura, pressão, peso molecular médio, índice de polidispersão, e tacticidade do polímero, bem como no efeito da substituição isotópica nos polímeros e/ou solventes utilizados. A investigação do efeito da substituição isotópica no equilíbrio de fases pode contribuir significativamente para o conhecimento destes sistemas e para melhorar e desenvolver modelos que descrevam o comportamento de soluções, mesmo a um nível molecular.

Como não se pretende apresentar aqui uma descrição exaustiva de todo o trabalho experimental realizado até à data, na Tabela II é apenas feita a compilação dos principais trabalhos experimentais efectuados para o estudo do ELL de vários sistemas polímero+solvente, bem como os efeitos no ELL estudados para cada um deles. Para um maior detalhe em relação a gamas de composição, pressão, temperatura e peso molecular médio do polímero, aos resultados obtidos, sua discussão e principais conclusões retiradas, deve ser consultada a literatura original indicada na tabela.

Como ilustração de alguns destes trabalhos, começa-se então por apresentar alguns resultados para o sistema poli(estireno)+nitroetano [2,13,51], e onde se podem observar alguns efeitos no ELL de certas variáveis. Na figura 9, apresentam-se as curvas binodais obtidas para várias amostras de poli(estireno), praticamente monodispersas, de diferentes pesos moleculares médios-em-número, a 4.0 MPa. Observa-se que, para polímeros de peso molecular mais elevado, as curvas binodais são deslocadas para temperaturas superiores, ou seja há uma diminuição de miscibilidade do sistema (cerca de 40 K, quando se aumenta o peso molecular médio-em-número de 13000 para 130000). Observa-se ainda, que os "máximos" das curvas binodais são deslocados para concentrações de polímero mais baixas.

TABELA II– Compilação dos principais sistemas experimentais estudados de ELL de vários sistemas polímero+solvente

Polímero	Solvente	Efeitos no ELL estudados	Tipo de diagrama	Referências
Poli(estireno) (PS)	Acetona	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	UCS+LCS "Hourglass" com ilha de miscibilidade	[2,10,22-24]
Poli(estireno) (PS)	Propionitrilo	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	UCS+LCS "Hourglass"	[14,40]
Poli(estireno) (PS)	Metilciclopentano	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero, Substituição isotópica e Tacticidade	UCS+LCS	[2,10]
Poli(estireno) (PS)	Nitroetano	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	UCS	[2,13,51]
Poli(estireno) (PS)	Acetaldeído	Composição, Pressão, Temperatura, e Peso molecular médio do polímero	UCS+LCS "Hourglass" com ilha de miscibilidade	[2,12]
Poli(estireno) (PS)	n-Octano, n-Decano n-Dodecano n-Tetradecano	Composição, Pressão, Temperatura, e Peso molecular médio do polímero	UCS	[36]
Poli(estireno) (PS)	Metilciclohexano	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	UCS+LCS Hourglass"	[25,44,92]
Poli(estireno) (PS)	Ciclohexano	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	UCS	[52]
Poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAM)	Água	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	"Closed-Loop"	[33,34,88]
Poli(N-isopropilacrilamida-co-1-deoxi-1-metilacrilamida-D-glucitol)	Água	Composição, Pressão, Temperatura, Peso molecular médio do polímero e Substituição isotópica	"Closed-Loop"	[33,34]

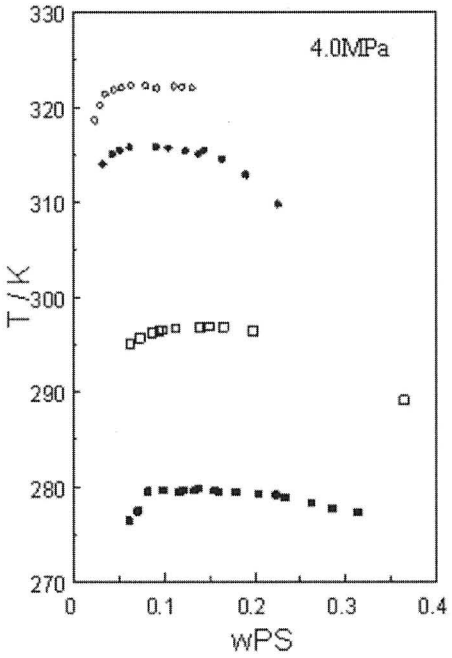


Figura 9 – Sistema Poli(estireno)+Nitroetano. Efeito do peso molecular médio do polímero nas curvas binodais (4.0 MPa). (■) PS(h8)-13000; (□) PS(h8)-30000; (●) PS(h8)-90000; (○) PS(h8)-130000. Adaptado da referência [51], ©Elsevier Ltd.

De seguida apresentam-se alguns resultados referentes ao efeito da substituição isotópica no polímero e/ou solvente. Na figura 10 a), apresentam-se as curvas binodais obtidas para dois conjuntos de poli(estirenos) de pesos moleculares médios semelhantes, sendo um deles perdeuterado. Pretende-se verificar o efeito da substituição isotópica no polímero nos diagramas de ELL. Para os sistemas apresentados em a), o solvente (Nitroetano) é sempre perprotonado. Observa-se que a substituição isotópica no polímero aumenta a janela de miscibilidade destes sistemas, deslocando as curvas de ELL, para temperaturas mais baixas. O efeito do peso molecular médio dos polímeros, descrito anteriormente, é também confirmado para polímeros perdeuterados. Observa-se ainda que os "máximos" das curvas binodais, com a substituição isotópica no polímero, são deslocados para concentrações de polímero mais elevadas. Deste modo afirmar que a perdeuteração dos polímeros tem um efeito nos diagramas de ELL oposto ao aumento do peso molecular médio dos polímeros. Na figura 10 b) apresentam-se as curvas binodais obtidas para polímeros de pesos moleculares médios-em-número semelhantes (cerca de

90000 Dalton), sendo um deles perdeuterado, e também os resultados obtidos para os mesmos sistemas usando o solvente (Nitroetano) perdeuterado. Observa-se então que a substituição isotópica no solvente, tem o efeito oposto à observada para o polímero, ou seja, diminui a miscibilidade dos sistemas, deslocando as curvas de ELL para temperaturas superiores. A simultânea substituição isotópica no polímero e solvente tem um ligeiro efeito na curva de ELL, quando comparada com o sistema simultaneamente protonado. Note-se que existem pequenas diferenças de peso molecular médio entre as amostras perprotonadas e perdeuteradas de polímero, podendo deste modo estar implícito também o efeito do peso molecular nestes diagramas de ELL. Uma interpretação de primeira-ordem do efeito isotópico no ELL, combinando as principais características da teoria de misturas simétricas e a teoria de efeitos isotópicos em fases condensadas foi aplicada a estes resultados.[13,51]

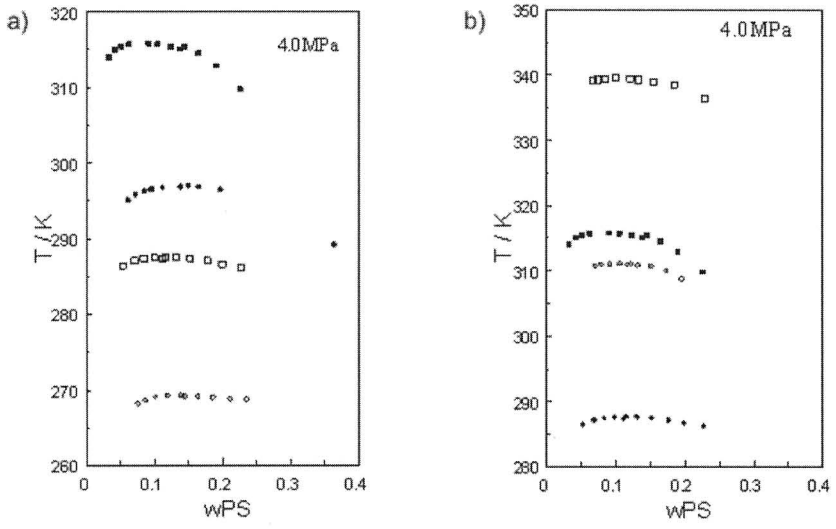


Figura 10 – Sistema Poli(estireno)+Nitroetano. Duas fases encontram-se abaixo do envelope definido pelos pontos. a) Efeito da substituição isotópica no polímero (4.0 MPa). (■) PS(h8)-90000; (□) PS(d8)-90000; (●) PS(h8)-30000; (○) PS(d8)-26600. b) Efeito da substituição isotópica no polímero e/ou solvente (4.0 MPa) (■) PS(h8)-90000+h5-nitroetano; (□) PS(h8)-90000+d5-nitroetano; (●) PS(d8)-90000+h5-nitroetano; (○) PS(d8)-90000+d5-nitroetano. Adaptado da referência [51], ©Elsevier Ltd.

Outros sistemas que foram estudados e que apresentam um comportamento de fases tipo "Closed-Loop", são os sistemas Poli(N-isopropilacrilamida)+Água e Poli(N-isopropilacrilamida-co-1-deoxi-1-metilacrilamida-D-glucitol)+Água.

Na figura 11, apresentam-se os resultados da parte LCS das curvas binodais (*T-p*) para o sistema Poli(N-isopropilacrilamida)+Água, para polímeros de vários pesos moleculares médios, e a composição praticamente constante. Como se observa, o efeito do peso molecular médio no ELL é praticamente inexistente (aproximadamente 4-5 K) para composições semelhantes. O efeito da pressão, embora não seja muito importante para os valores das temperaturas de transição, apresenta um comportamento peculiar, ou seja, apresenta um máximo, com a consequente mudança de sinal da derivada. Esta mudança de sinal corresponde à mudança de sinal do volume de excesso de mistura (v^E), de negativo para positivo, à medida que a pressão aumenta. A explicação mais detalhada para este fenómeno pode ser encontrada na literatura original [33,34].

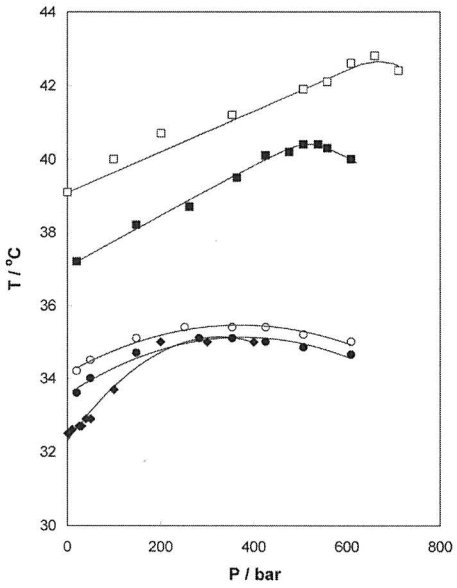


Figura 11 – Curvas binodais (*T-p*), a composição aproximadamente constante para vários PNIPAAMs em Água. Duas fases encontram-se acima do envelope definido pelos pontos. Diamantes (M_w=615,000), círculos (M_w=258,000), quadrados (M_w=144,000). A preto, composições próximas da composição crítica (4.00, 2.95, e 3.07 wt.%, respectivamente). A branco, composições longe da composição crítica – diluídas (entre 0.35 e 0.39 wt.%). As linhas são desenhadas para facilitar a leitura da figura. Adaptado da referência [34], ©American Chemical Society.

Na figura 12, apresentam-se os resultados experimentais da parte LCS das curvas binodais (*T-p*) para o sistema Poli(N-isopropilacrilamida-co-1-deoxi-1-metilacrilamida-D-glucitol)+Água, para copolímeros de vários pesos moleculares médios, e a composição praticamente constante. Observa-se um

comportamento de fases drástico para o copolímero CP4 (de baixo peso molecular), com uma dependência muito elevada da pressão e também da composição, embora não se mostre na figura.

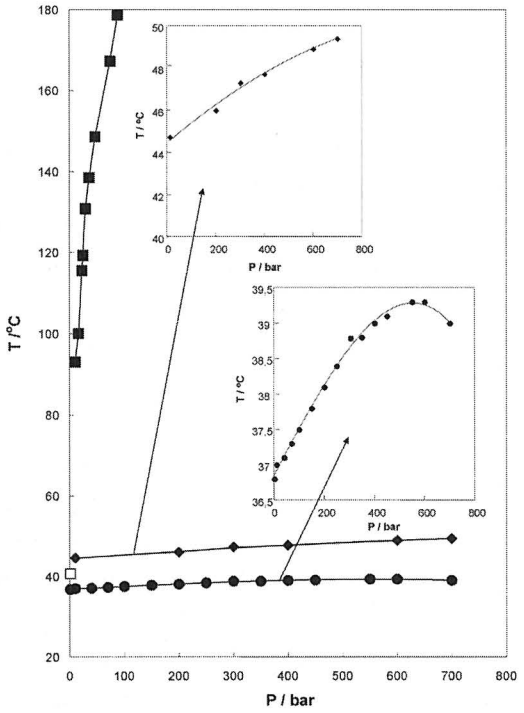


Figura 12 – Curvas binodais (*T-p*), a composição aproximadamente constante, para vários copolímeros de Poli(N-isopropilacrilamida-co-1-deoxi-1-metilacrilamida-D-glucitol) em água. Duas fases encontram-se acima do envelope definido pelos pontos. (●) CP1 (M_w=432,000, 4.3 wt.%); (□) CP2 (M_w=170,000, 3.01 wt.%); (◆) CP3 (M_w=110,000, 2.3 wt.%); (■) CP4 (M_w=56,000, 5.5 wt.%). Note-se que, para as soluções de CP4, todos os valores de pressão foram multiplicados por um factor de 10 para melhor se perceberem. As linhas são desenhadas para facilitar a leitura da figura. São introduzidas ampliações para se perceberem os detalhes das curvas (*T-p*) de CP1 e CP3. Adaptado da referência [34], ©American Chemical Society.

Para todos os outros copolímeros, o comportamento observado é muito semelhante ao observado para os sistemas Poli(N-isopropilacrilamida)+Água, ou seja, o efeito do peso molecular médio no ELL é praticamente inexistente para composições semelhantes e o efeito da pressão apresenta um máximo, com a consequente mudança de sinal do volume de excesso de mistura (v^E), de negativo para positivo, à medida que a pressão aumenta. Em resumo, pode-se dizer que estes copolímeros representam um único sistema que muda de um

comportamento hipercrítico de pressão para um comportamento hipercrítico de temperatura, apenas por diminuição do peso molecular médio dos copolímeros. A explicação mais detalhada para este fenómeno pode ser encontrada na literatura original.[33,34]

VI — MODELOS PARA O ELL DE SISTEMAS POLÍMERO+SOLVENTE

Desde os trabalhos pioneiros de Flory e de Huggins [65-68] tem sido dedicada uma grande atenção à descrição teórica, e à consequente previsão/correlação, do comportamento de soluções envolvendo polímeros. Ao longo das últimas décadas, muitas teorias e modelos foram desenvolvidos e propostos com o objectivo de explicar este mesmo comportamento. No entanto, não é um objectivo deste trabalho apresentar a revisão histórica exaustiva do conhecimento nesta área, uma vez que isto pode ser encontrado com facilidade na literatura.[2,3,13,17]

Pretende-se antes apresentar e discutir brevemente um modelo de g^E modificado e baseado no modelo original de Flory-Huggins (FH), e que cobre os efeitos de pressão, do peso molecular médio e da polidispersão de polímeros, no ELL de sistemas poliméricos.[2,12,13,32,34,39] Este modelo consegue reproduzir todos os tipos de diagramas de ELL de fases de sistemas polímero+solvente e polímero+polímero encontrados na literatura e, para polímeros polidispersos, tem a conta a polimolecularidade através da metodologia da Termodinâmica Contínua.[62]

Temos então que, para um polímero, *B*, monodisperso, dissolvido num solvente, *A*, e se considerarmos um Parâmetro de FH, $\chi(\phi, T, p)$, dependente da composição, temperatura e pressão, a Energia de Gibbs de mistura, por mole de unidade de segmentos, será dada por:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_A}{r_A}\ln\phi_A + \frac{\phi_B}{r_B}\ln\phi_B + \phi_B \int_{\phi_B}^{1} \chi(\phi, T, p)\, d\phi \qquad (12)$$

onde, r_i e ϕ_i, são o número de segmentos e a fracção de segmentos, respectivamente, do componente *i*.

No caso de um polímero, *B*, polidisperso, dissolvido num solvente, *A*, considerando também um Parâmetro de FH dependente da composição, temperatura e pressão, e aplicando a metodologia da Termodinâmica Contínua [62], a Energia de Gibbs de mistura, por mole de unidade de segmentos, será dada por:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_A}{r_A} \ln \phi_A + \int \frac{\phi_B W_B(r)}{r} \ln \left[\phi_B \; W_B(r) \right] dr + \phi_B \int_{\phi_B}^{1} \chi \; (\phi, T, p) \; d\phi \quad (13)$$

onde, $W_B(r)$, é a função contínua e intensiva de distribuição do número de segmentos do polímero, r. Se assumirmos que esta função é do tipo de Schulz-Flory, teremos:

$$W_B(r) = \frac{k^{k+1}}{\overline{r}_B \; \Gamma \; (k+1)} \left(\frac{r}{\overline{r}_B} \right)^k \exp \left(-k \; \frac{r}{\overline{r}_B} \right); \quad k = \frac{1}{\rho + 1} \quad (14)$$

A Função Gama, Γ, é definida nos moldes matemáticos normais e $\overline{r}_B$ é o número-médio de segmentos do polímero. O índice de polidispersão, ρ , é definido por M_w/M_n, ou seja, é a relação entre o peso molecular médio-em-peso e o peso molecular médio-em-número do polímero.

O Parâmetro de FH modificado pelos autores [2,13,39], isto é, a energia de interacção de excesso, será dado por:

$$\chi \; (\phi_B, T, p) \; = B \; (\phi_B) \; D \; (T, p) = \left(\sum_i b_i \; \phi_B^i \right) \left(d_0(p) + \frac{d_1(p)}{T} + d_2 \ln T \right) \quad (15)$$

Tanto para o caso monodisperso como para o caso polidisperso, e por simples manipulação termodinâmica, é fácil obter-se a expressão para a entalpia de mistura de excesso:

$$\frac{H_m^E}{RT} = \left(\frac{d_1(p)}{T} - d_2 \right) \phi_B \int_{\phi_B}^{1} B \; (\phi) \; d\phi \quad (16)$$

Assumindo agora que a entalpia de mistura de excesso do sistema varia linearmente com a temperatura e quadraticamente com a pressão [39], podemos escrever:

$$d_1(p) = \frac{(A_0 + A_1 \; p + A_2 \; p^2)}{R} \quad (17)$$

$$d_0(p) = \frac{(C + B_1 \; p)}{R} \quad (18)$$

Assim, podemos escrever as expressões para as outras funções de mistura de excesso (entropia de mistura de excesso, capacidade calorífica isobárica de excesso e volume de mistura de excesso):

$$S_m^E = -R \left[d_0(p) + d_2 (\ln T + 1) \right] \; \phi_B \int_{\phi_B}^{1} B \; (\phi) \; d\phi \quad (19)$$

$$C_P^E = -\, d_2\ R\ \phi_B \int_{\phi_B}^{1} B\,(\phi)\ d\phi \tag{20}$$

$$V_m^E = (A_1 + 2A_2\ p + B_1\ T)\ \phi_B \int_{\phi_B}^{1} B\,(\phi)\ d\phi \tag{21}$$

As curvas binodais (ou de "cloud-point"), "sombra" (no caso polidisperso), e spinodais, bem como o ponto crítico da mistura, podem ser determinadas usando o modelo descrito anteriormente e os critérios de Gibbs para o equilíbrio e estabilidade de fases [2,13,39]:
Curva de "cloud-point":

$$(\Delta\mu_A^I) = (\Delta\mu_A^{II});\quad (\Delta\mu_B^I) = (\Delta\mu_B^{II}) \tag{22}$$

Curva spinodal:

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m / RT)}{\partial\phi_A^2} = \frac{\partial^2(\Delta G_m / RT)}{\partial\phi_B^2} = 0 \tag{23}$$

Ponto crítico:

$$\frac{\partial^2(\Delta G_m / RT)}{\partial\phi_B^2} = \frac{\partial^3(\Delta G_m / RT)}{\partial\phi_B^3} = 0 \tag{24}$$

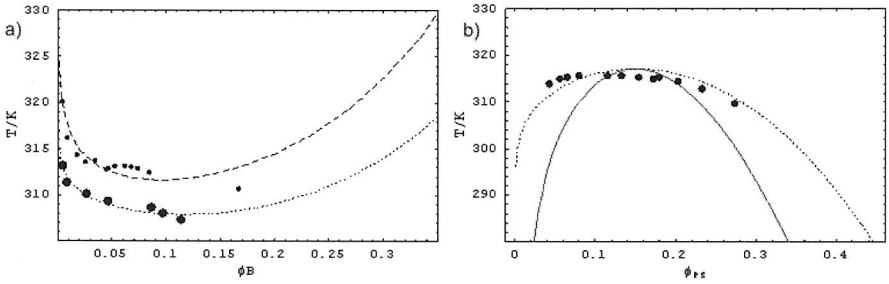


Figura 13 – Correlação de resultados experimentais de ELL em sistemas polímero+solvente. a) Correlação com modelo monodisperso a dois sistemas Poli(acrilamida)+água, exibindo um comportamento "Closed-Loop". Copolímero (N-isopropilacrilamida/1-deoxi-1-metacrilamida-D-Glucitol) com diferentes conteúdos de vinilssacarídeo: (Pontos): VS=14%; (Tracejado) VS=12.9%; b) Correlação com modelo monodisperso ao sistema Poli(estireno)+nitroetano, exibindo um comportamento UCS. Poliestireno (h6)(90000) + (h5)nitroetano, a 4.0 MPa. (Pontos) Curva "Cloud-point"; (linha) Curva spinodal calculada. Para mais detalhes em relação aos parâmetros e constantes usadas, deve consultar a literatura original [2,13,32-34,51].

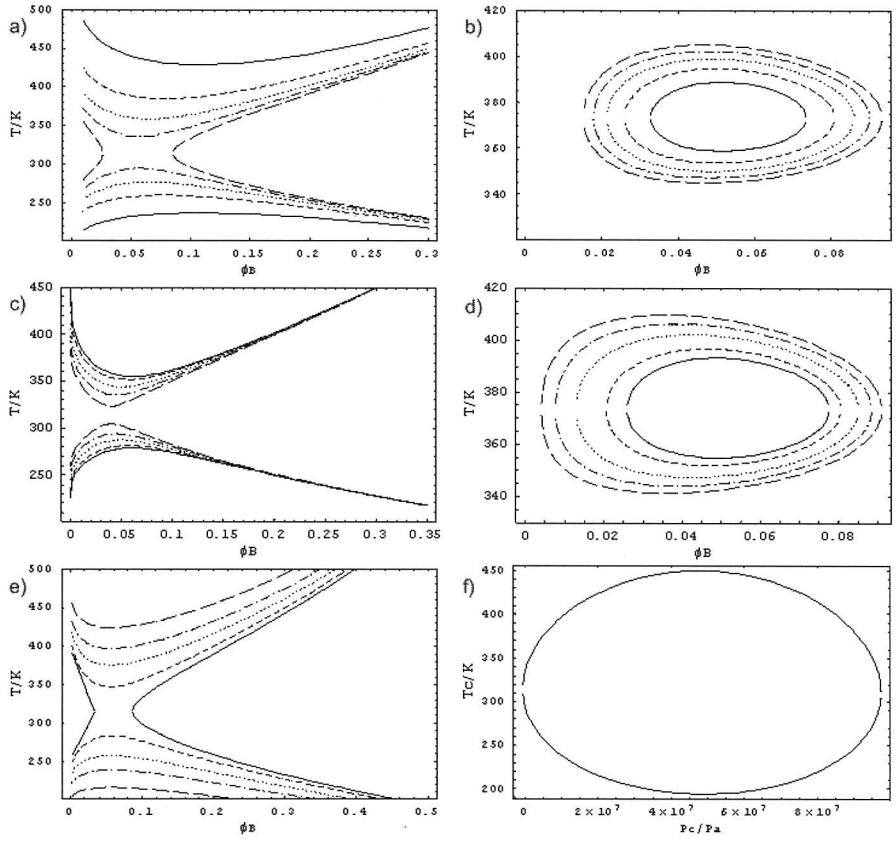


Figura 14 – Resultados da modelação com modelo de FH modificado a sistemas polímero+solvente. **a)** Efeito do peso molecular médio do polímero no ELL, diagrama UCS+LCS e "Hourglass", modelo monodisperso. M_n varia de: 10,000 $gmol^{-1}$ (contínua); 20,000 $gmol^{-1}$ (tracejado); 30,000 $gmol^{-1}$ (pontos); 40,000 $gmol^{-1}$ (linha-ponto); 50,000 $gmol^{-1}$ (linha longa). **b)** Efeito do peso molecular médio do polímero no ELL, diagrama "Closed Loop", modelo monodisperso. M_n varia de: 140,000 $gmol^{-1}$ (contínua); 150,000 $gmol^{-1}$ (tracejado); 160,000 $gmol^{-1}$ (pontos); 170,000 $gmol^{-1}$ (linha-ponto); 180,000 $gmol^{-1}$ (linha longa). **c)** Efeito da polidispersão do polímero no ELL, diagrama UCS+LCS, modelo polidisperso. ρ varia de: 1.05 (contínua); 1.10 (tracejado); 1.20 (pontos); 1.30 (linha-ponto); 1.40 (linha longa). **d)** Efeito da polidispersão do polímero no ELL, diagrama "Closed Loop", modelo polidisperso. ρ varia de: 1.05 (contínua); 1.10 (tracejado); 1.20 (pontos); 1.30 (linha-ponto); 1.40 (linha longa). **e)** Efeito da pressão no ELL, diagrama UCS+LCS e "Hourglass", modelo monodisperso. p varia de: -1.0 MPa (contínua); 1.0 MPa (tracejado); 5.0 MPa (pontos); 10.0 MPa (linha-ponto); 20.0 MPa (linha longa). **f)** Temperaturas críticas UCS e LCS em função da pressão, diagrama UCS+LCS, modelo monodisperso. Para pressões baixas, o aumento da pressão aumenta a miscibilidade do sistema. Para pressões muito elevadas, um aumento de pressão provocará a diminuição da miscibilidade. Para mais detalhes em relação aos parâmetros e constantes usadas, deve consultar a literatura original [32].

Para isto, foram desenvolvidos programas numéricos computacionais (em *Mathematica*®) que permitem obter os diagramas de ELL para estes sistemas e que conseguem reproduzir todos os tipos de diagramas de ELL de fases de sistemas polímero+solvente e polímero+polímero encontrados na literatura. Além disto, permitem ainda, a partir dos dados experimentais, ajustar os parâmetros ajustáveis dos modelos descritos acima.[32] Na figura 13 são apresentados os resultados da correlação a resultados experimentais, obtidos pelos autores, e com base no modelo monodisperso. Na figura 14 mostram-se alguns exemplos que ilustram a capacidade dos modelos em descrever o comportamento de fases encontrado experimentalmente para sistemas polímero+solvente, bem como o efeito de certas variáveis nos mesmos. Refira-se que estes modelos foram recentemente aplicados com sucesso ao estudo e correlação do ELL de sistemas envolvendo líquidos iónicos.[94]

VII — Considerações finais

Sob a perspectiva de uma análise meramente fenomenológica, o equilíbrio de fases em sistemas poliméricos é presentemente um tópico bem compreendido e cujo comportamento se pode antever conhecidas algumas características primárias dessas misturas, nomeadamente a magnitude e sinais das funções de excesso (v^E e h^E). Inversamente, as poderosas ferramentas de modelação e correlação disponíveis permitem, a partir do conhecimento das condições T,p,x da separação de fases, estimar a magnitude dos processos de mistura endotérmicos (ou exotérmicos) e acompanhados de compressão (ou expansão). Esta última informação é fundamental para a compreensão das interacções a nível molecular, mais ainda se nos lembrarmos que medidas directas de propriedades de excesso são difíceis, em particular em sistemas poliméricos.

Falta, ainda, um conhecimento mais aprofundado, a nível microscópico (molecular), que permita antever com algum rigor a separação LL nestes sistemas, sem recorrer a um número considerável de parâmetros de ajuste.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer aos muitos colegas e amigos que ao longo da última década têm colaborado neste projecto e incentivado futuros progressos. Uma menção muito especial para Alexander Van Hook, Jerzy Szydlowski, Attila Imre, Zoran Visak, Vesna Najdanovic-Visak e Ricardo

Gomes de Azevedo. A maior parcela do apoio financeiro externo às Instituições tem vindo da Fundação para a Ciência e a Tecnologia e da Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento.

VIII — BIBLIOGRAFIA

[1] M. Tirrel, *Chem. Eng. Sci.*, **1995**, 50, 4123-4141.

[2] H.C. de Sousa, *PhD Thesis*, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 1997.

[3] A. Saraiva, *Ph.D. Thesis*, Technical University of Denmark, Lingby, Denmark, 1995.

[4] C.P. Bokis, H. Orbey, C.-C. Chen, *Chem. Eng. Progress*, **1999**, 95(4), 39-52.

[5] G.M. Kontogeorgis. A. Saraiva and A. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 1823-1834.

[6] J.W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Vol. 1, Dover Publications., New York, 1961.

[7] J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Ed., John Wiley & Sons., New York, 1989.

[8] T. Oishi, J.M. Prausnitz, **1978**, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 333-339.

[9] R.P. Danner, M.S. High, *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*, DIPPR 881 Project, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1993.

[10] M. Luszczyk, L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, *Macromolecules*, **1995**, 28, 745-767.

[11] A. Imre, W.A. Van Hook, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1996**, 25, 637-661.

[12] L.P.N. Rebelo, H.C. de Sousa, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1997**, 35, 631-637.

[13] H.C. de Sousa, L.P.N. Rebelo, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2000**, 38, 632-651.

[14] M. Luszczyk, W.A. Van Hook, *Macromolecules*, **1996**, 29(20), 6612-6620.

[15] J.M. Sorensen, W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 1. Binary Systems*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1979.

[16] J.M. Sorensen, W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 2. Ternary Systems*, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt, 1980.

[17] D.J. Deveke, *Ph.D. Thesis*, Pennsylvania State University, USA, 1993.

[18] K. Solc, W.H. Stockmayer, G.E.J. Lipson, R. Koningsveld, *Multiphase Macromolecular Systems*, B.M. Culberston, Ed., Plenum Press, New York, Vol. 6, 1989.

[19] K. Solc, L.A. Kleintjens, R. Koningsveld, *Macromolecules*, **1984**, 17, 573-585.

[20] R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, E. Nies, *Polymer Phase Diagrams: A Textbook*, Oxford University Press, Oxford, UK, 2001.

[21] K.S. Siow, G. Delmas, D. Patterson, *Macromolecules*, **1972**, 5, 29.

[22] J. Szydlowski, W.A. Van Hook, *Macromolecules*, **1991**, 24(17), 4883-4891.

[23] J. Szydlowski, L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, 63(2), 1717-1725.

[24] L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **1993**, 31, 895-897.

[25] A. Imre, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **1996**, 34, 751.

[26] G.M. Schneider, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1972**, 26, 325-331.

[27] R.E. Goldstein, J.S. Walker, *J. Chem. Phys.*, **1983**, 78, 1492-1512.

[28] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[29] L. Zeman, D. Patterson, *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 1214-1219.

[30] S. Saeki, N. Kuwahara, K. Hamano, Y. Kenmochi, T. Yamaguchi,, *Macromolecules*, **1986**, 19, 2353-2356.

[31] F. Kiepen, W. Borchard, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1784-1790.

[32] N.S. Gaspar, N.C. Oliveira, L.P.N. Rebelo, H.C. de Sousa, In: *Proceedings of the 19th ESAT – European Seminar on Applied Thermodynamics*, Santorini, Greece, National Technical University of Athens, 224-227, 2002.

[33] R. Gomes de Azevedo, L.P.N. Rebelo, A.M. Ramos, J. Szydlowski, H.C. de Sousa, J. Klein, *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 185, 189-198.

[34] L.P.N. Rebelo, Z.P. Visak, H.C. de Sousa, J. Szydlowski, R. Gomes de Azevedo, A.M. Ramos, V. Najdanovic-Visak, J. Klein, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1887-1895.

[35] K. Otake, R. Karaki, T. Ebina, C. Yokoyama, S. Takahashi, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2194-2197.

[36] A. Imre, G. Melnichenko, W.A. Van Hook, B.A. Wolf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 1063-1066.

[37] A. Imre, K. Martinás, L.P.N. Rebelo, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **1998**, 23, 351-375.

[38] A. Imre, W.A. Van Hook, B.A. Wolf, *Macromol. Symp.*, **2002**, 181, 363-372.

[39] L.P.N. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 4277-4286.

[40] A. Imre, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **1994**, 32, 2283-2287.

[41] A. Imre, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **1997**, 35, 1251-1259.

[42] A. Imre, W.A. Van Hook, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 117-123.

[43] L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, Y. Ye, *Quimica*, **1993**, 51, 33.

[44] J. Szydlowski, L.P.N. Rebelo, H. Wilczura, W. A. Van Hook, Y. Melnichenko, G.D. Wignall, *Fluid Phase Equilib.*, **1998**,150-151, 687-694.

[45] L.P.N. Rebelo, Z.P. Visak, J. Szydlowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 1046-1052.

[46] Z.P. Visak, L.P.N. Rebelo, J. Szydlowski, *J. Chem. Ed.*, **2002**, 79, 869.

[47] J.L. Lin, D. Rigby, R.J. Roe, *Macromolecules*, , **1985**, 18, 1609.

[48] F.S. Bates, G.D. Wignall, *Macromolecules*, **1986**, 19, 932.

[49] H. Yang, M. Shibayama, R.S. Stein, N. Shimizu, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **1986**, 19, 1667.

[50] F.S. Bates, P. Wilthuis, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 3258.

[51] H.C. de Sousa, L.P.N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, **2000**, 32, 355-387.

[52] A. Siporska, J. Szydlowski, L.P.N. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 2996-3002.

[53] G. Jancsó, L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2645-2666.

[54] G. Jancsó, L.P.N. Rebelo, W.A. Van Hook, *Chem. Soc.Rev.*, **1994**, 23, 257-264.

[55] K.K. Chee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 25, 4299-4305.

[56] E. Kiran, W. Zhuang, *J. Supercrit. Fluids*, **1994**, 7, 1-8.

[57] H.C. de Sousa, L.P.N. Rebelo, In: *Proc. of the 3rd ISASF Congress*, G. Brunner, M. Perrut, Eds., Strasbourg, France, Tome 1, pp. 295-300, 1994.

[58] J.J. Choi, S. Yi, Y.C. Bae, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1889-1896.

[59] Y. Hu, X. Ying, D.T. Wu, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, 104, 229.

[60] Y. Hu, X. Ying, D.T. Wu, J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6817.

[61] Y. Hu, X. Ying, D.T. Wu, J.M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.*, **1994**, 98, 113.

[62] M.T. Ratzsch, H. Kehlen, *Prog. Polym. Sci.*, **1989**, 14, 1-46.

[63] P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 680.

[64] P. Debye, P., *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 1746.

[65] P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 660-661.

[66] P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10, 51-61.

[67] M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **1941**, 9, 440-440.

[68] M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **1942**, 46, 151.

[69] S. Saeki, S. Konno, N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, *Macromolecules*, **1974**, 7(4), 521-526.

[70] J.M.G. Cowie, I.J. McEwen, *Polymer*, **1984**, 25, 1107-1111.

[71] M. Heinrich, B.A. Wolf, *Macromolecules*, **1990**, 23, 590-596.

[72] K. Kawate, I. Imagawa, M. Nakata, *Polymer J.*, **1991**, 23(3), 233-240.

[73] E. Kiran, V.P. Saraf, Y.L. Sen, *Int. J. Termophysics*, **1989**, 10(2), 437-447.

[74] C.W. Haschets, A.D. Shine, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5062-5060.

[75] J.M.G. Cowie, A. Maconnachie, R.J. Ranson, *Macromolecules*, **1971**, 4, 57-61.

[76] W. Shen, G.R. Smith, C.M. Knobler, R.L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3376-3379.

[77] G. Beaucage, R.S. Stein, T. Hashimoto, H. Hasegawa, *Macromolecules*, **1991**, 24, 3443-3448.

[78] A. Wakker, F. van Dijk, M.A. van Dijk, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5088.

[79] K.W. Derham, J. Goldbrough, M. Gordon, *Pure & Appl. Chem.*, **1974**, 38, 97.

[80] H. Galina, M. Gordon, B.W. Ready, L.A. Kleintjens, In: *Polymers in Solutions*, Forsman, W.C., Ed., Plenum, New York, p.267, 1986.

[81] N.C. Wong, C.M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69, 725-735.

[82] S. Vanhee, F. Kiepen, D. Brinkmann,, W. Borchard, R. Koningsveld, H. Berghmans, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 759-780.

[83] Wells, P.A., de Loos, Th.W., Kleintjens, L.A., *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, 106, 185-202.

[84] J. Szydlowski, W.A. Van Hook, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1991**, 29, 1437-1439.

[85] Y.C. Bae, S.M. Lambert, D.S. Soane, J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, **1991**, 24, 4403-4407.

[86] R. Koningsveld, A.J. Staverman, *J. Polym. Sci.*, **1967**, C16, 1775.

[87] B.A. Wolf, R. Jend, *Macromolecules*, **1979**, 12, 732.

[88] A. Milewska, J. Szydlowski, L.P.N. Rebelo, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **2003**, 41, 1219-1233.

[89] S.P. Lee, W. Tscharnuter, B. Chu, N. Kuwahara, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 4240.

[90] P.T. van Emmerick, C.A. Smolders, *Eur. Polym. J.*, **1973**, 9, 293.

[91] M. Nakata, N. Kuwahara, M. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 4278.

[92] N. Kuwahara, M. Nakata, M. Kaneko, *Polymer*, **1973**, 14, 415.

[93] J. Szydlowski, L.P.N. Rebelo, H. Wilczura, M. Dadmun, Y. Melnichenko, G.D. Wignall, W.A. Van Hook, *Physica B*, **1998**, 241-243, 1035-1037.

[94] V. Najdanovic-Visak,, J.M.S.S. Esperança, L.P.N. Rebelo, M. Nunes da Ponte, H.J.R. Guedes, K.R. Seddon, H.C. de Sousa, J. Szydlowski, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12797-12807.

(Página deixada propositadamente em branco)

Maria Helena Godinho *

III.4 — POLÍMEROS LÍQUIDOS CRISTALINOS DERIVADOS DA CELULOSE

I — INTRODUÇÃO

Já passaram mais de 100 anos desde a data da descoberta [1] dos materiais designados por cristais líquidos (CLs). As aplicações dadas aos CLs são baseadas, essencialmente, na combinação da ordem molecular a longa distância e da mobilidade dos fluidos apresentada por este tipo de material [2]. A sua aplicação nas tecnologias dos mostradores tornou-se importante devido à alteração que pode ser provocada na ordem molecular a longa distância pela aplicação de um campo eléctrico ou magnético.[3, 4]

A fase líquida cristalina, mesofase ou fase mesomorfa (do grego mesos: intermédia) ocorre entre o cristal sólido e o fluido isótropo. Designamos por mesogéneo toda a molécula ou grupo molecular susceptível de dar origem a mesofases e por mesomorfa toda a entidade que já possui um carácter líquido cristalino. As substâncias mesomorfas podem subdividir-se em dois tipos, consoante o modo como se podem obter - as termotrópicas, que apresentam, por intermédio de um processo térmico, uma ou várias mesofases (polimorfismo), e as liotrópicas, que apresentam carácter mesomorfo em solução num solvente apropriado, dentro de uma dada gama de concentrações, pressão e temperatura.

Os cristais líquidos são também caracterizados pela forma geométrica das moléculas constituintes e podem agrupar-se em classes diferentes. Os calamíticos, formados por moléculas alongadas em forma de bastonete. Os poliméricos, constituídos por cadeias em que existe uma unidade (monómero) que se repete. Os discóticos, formados por moléculas planas em forma de disco. Os sanídicos, formados por moléculas em forma de tábua. Os piramídicos

* Departamento de Ciência dos Materiais e CENIMAT, FCT, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Portugal

formados por moléculas em forma de pirâmide. Os plasmídeos, em que a parte central da molécula é alongada e rígida e que possui nas extremidades várias cadeias flexíveis.

Outra classificação possível subdivide os cristais líquidos consoante a estrutura que apresentam. Existem três tipos principais que são os nemáticos (tendo os colestéricos como caso particular), os esméticos e os colunares.
Na fase nemática as moléculas calamíticas estão, em média, alinhadas, com os eixos principais paralelos uns aos outros. Nos discóticos são os eixos normais aos discos moleculares que estão alinhados, em média. A fase nemática é geralmente uniaxial e especificada pelo vector unitário, $\bar{n}$, denominado director. Na fase nemática, não existe correlação a longa distância entre os centros de massa das moléculas.

Na fase esmética as moléculas exibem ordem posicional parcial a longa distância e ordem orientacional. Em relação à fase nemática, os esméticos perdem um grau de liberdade, as moléculas que continuam em média orientadas segundo um director $\bar{n}$, estão distribuídas de um modo que pode ser aleatório dentro de camadas equidistantes (ordem posicional). Conforme a orientação das moléculas dentro das camadas, a distribuição dos respectivos centros de massa e a espessura das camadas, podemos distinguir diferentes tipos de fases esméticas. As mais estudadas são as fases esméticas A(S_A) e C(S_C). Nas primeiras as moléculas dispõem-se perpendicularmente ao plano das camadas e nas segundas as moléculas fazem um ângulo menor que 90° com este plano. As fases esméticas C constituídas por moléculas quirais S_C* são ferroeléctricas [5].

As fases nemáticas quirais são caracterizadas por uma estrutura em hélice que pode ser idealizada através duma sucessão de camadas nemáticas equidistantes que rodam umas em relação às outras de um ângulo α (ver figura 1). É a presença de um ou mais átomos de carbono assimétricos (os centros quirais) que conduz à formação desta estrutura helicoidal. O eixo da hélice é perpendicular ao plano em que se encontra o director nemático de cada uma das camadas. Um colestérico é caracterizado pelo passo da hélice (P) e pelo sentido da sua torção, para a direita ou para a esquerda. A adição de uma substância quiral a um nemático também pode originar a formação de uma estrutura colestérica.

As primeiras mesofases de polímeros líquidos cristalinos (PLCs) foram obtidas por Robinson em 1956 [6] a partir de soluções concentradas de um polipeptídeo sintético, o polibenzil (l-glutamato) (PBLG). O interesse por este tipo de material desenvolveu-se nos anos 60 com a comercialização da fibra Kevlar por Dupont de Nemours. As propriedades mecânicas, equivalentes às do

aço mas com uma densidade seis vezes menor, abriram novas perspectivas no domínio dos PLCs, este tipo de material combina muitas das características dos polímeros clássicos convencionais, com propriedades características dos cristais líquidos constituídos por pequenas moléculas. Exemplos de fibras fabricadas na natureza, a partir de soluções poliméricas líquidas cristalinas, foram recentemente referidas na literatura – os fios da teia da aranha [7] e os fios produzidos pelo bicho da seda [8].

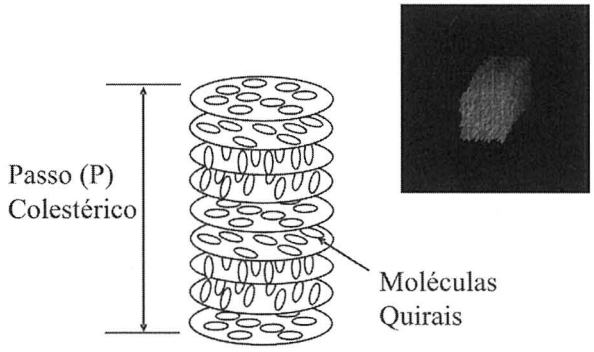


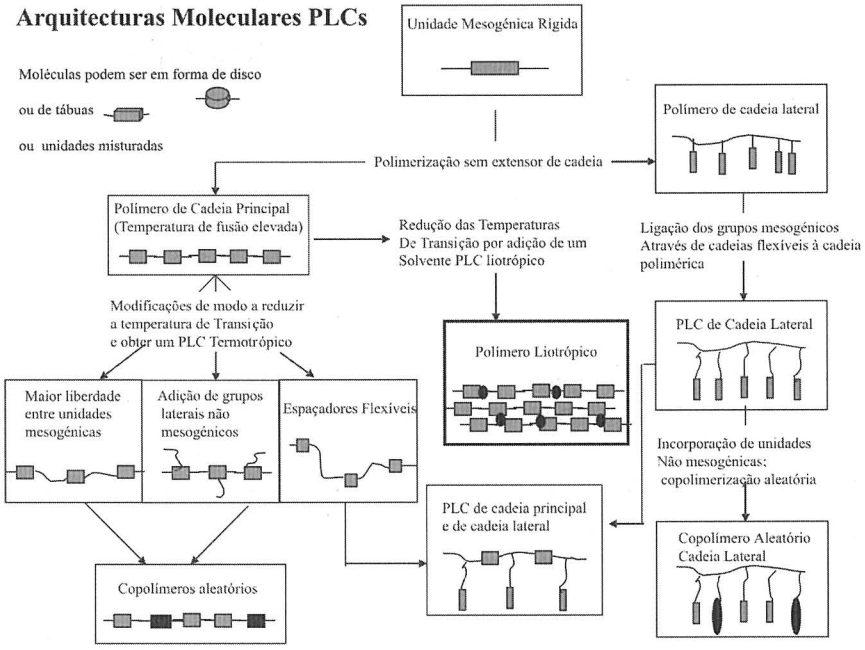
Figura 1 – Representação da estrutura de uma fase nemática quiral.

As cadeias poliméricas podem combinar o carácter líquido cristalino essencialmente de duas formas. A cadeia do polímero pode actuar como elemento mesogénico, como acontece no caso dos polímeros naturais, ou polímeros flexíveis podem ser funcionalizados com unidades mesogénicas de baixo peso molecular. Neste contexto podemos distinguir três famílias de polímeros líquido-cristalinos; os de cadeia lateral mesogénica (ou polímeros em pente) em que os grupos mesogénicos estão ligados à cadeia principal quer directamente quer por intermédio de uma cadeia flexível, alifática, que se denomina espaçador e que é, em geral, formada por grupos metileno, os polímeros de cadeia principal mesogénica (ou polímeros de cadeia linear) que são constituídos por uma sucessão de unidades mesogénicas ligadas directamente umas às outras (polímeros rígidos ou polímeros de cadeias com comprimento de persistência, como sejam os poli-isocianatos ou os derivados celulósicos), ou por intermédio de um espaçador flexível (polímeros semi-flexíveis ou semi-rígidos) e os polímeros mistos, em que se combinam as duas famílias anteriores e que exibem unidades mesogénicas que se repetem na cadeia principal e outras que estão ligadas lateralmente à cadeia principal.

Se tivermos em conta a composição química, é possível distinguir diversas categorias de polímeros mesomorfos sendo os mais estudados os polissacáridos (derivados celulósicos), os poli-isocianatos, os poliuretanos, as poliamidas aromáticas e os poliésteres. A primeira mesofase termotrópice de um polímero sintético, descrita na literatura em 1978 [9], foi obtida a partir de um poliéster aromático de cadeia principal.

Os polímeros mesomorfos apresentam os mesmos tipos de mesofases que os cristais líquidos de baixo peso molecular.

A representação esquemática de arquitecturas moleculares mais significativas dos PLCs é apresentada no esquema I.



Esquema I - Representação de diferentes arquitecturas moleculares de Polímeros Líquidos Cristalinos.

II — MESOFASES DA CELULOSE E DERIVADOS CELULÓSICOS

Entre os polímeros orgânicos lineares que podem originar a formação de fases líquidas cristalinas encontramos a celulose e os seus derivados.

Suspensões orientadas de microfibras de celulose foram referidas na literatura em 1959 [10], no entanto, só em 1976-77 [11-13] foram descobertos sistemas liotrópicos obtidos a partir de soluções concentradas de hidroxipropilcelulose em água. Depois desta data muitas outras fases líquidas cristalinas de derivados celulósicos, em diversos solventes, foram obtidas. Contudo, nem todos os derivados celulósicos/solvente formam sistemas liotrópicos. Algumas soluções são isotrópicas, e outras originam géis também isotrópicos [14]. Para outros sistemas (por exemplo o acetato de celulose em acetona) só se obtêm fases ordenadas quando o sistema é sujeito a um cisalhamento.[13]

A cadeia celulósica em solução não pode ser considerada como um polímero rígido porque os comprimentos de persistência (q), calculados em diferentes tipos de solventes, são muito inferiores aos que são normalmente obtidos para polímeros sintéticos de cadeia principal mesogénica.[15] A influência da rigidez da cadeia polimérica na formação de fases líquidas cristalinas nos derivados celulósicos foi estudada para, por exemplo, o acetato de celulose. Com o objectivo de determinar a relação rigidez/concentração crítica foram estudadas soluções diluídas e os mesmos sistemas em concentrado. Os resultados obtidos para as soluções diluídas foram interpretados tendo em consideração a equação empírica de Mark-Houwink [16] e o modelo de Yamakawa [17]. O modelo desenvolvido por Yamakawa em 1974 considerava um sistema de cadeias monodispersas de comprimento de contorno reduzido, L, tendo sido calculada a viscosidade intrínseca por um método baseado nas ideias de Kirkwood e Riseman [18] para cadeias flexíveis. A viscosidade intrínseca pode ser expressa como uma soma de termos que dependem de coeficientes de fricção de cada segmento individual. No modelo de Yamakawa, a cadeia flexível com uma distribuição Gaussiana é substituída por uma cadeia de comprimento de persistência e o modelo linear discreto é substituído por um contínuo tridimensional por introdução do conceito de diâmetro hidrodinâmico (D).

Com os parâmetros obtidos a partir deste último modelo e considerando os modelos de Flory [19, 20], em que a concentração crítica é dada por, $C^*\left(v/v\right) \approx \frac{8}{x}\left(1-\frac{2}{x}\right)$ em que $C^*\left(v/v\right)$ é a fracção crítica em volume do polímero e x é a relação $2q/D$ (segmento de Kuhn [21]) e modelos para uma cadeia elástica [22] foram feitas previsões teóricas do comportamento de diferentes sistemas de celulósicos/solvente quando em fase liotrópica.

A fracção de volume crítica para o aparecimento da mesofase, para um dado polímero celulósico, varia com a natureza do solvente. Como regra geral,

verificou-se que as soluções em ácidos orgânicos e bases têm carácter anisotrópico para concentrações mais baixas do que em solventes neutros ou menos polares [23].

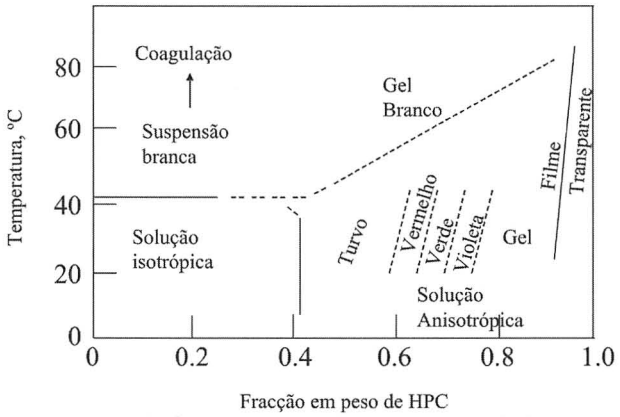


Figura 2 – Diagrama de fases de um derivado celulósico, hidroxipropilcelulose (HPC), em água.

A celulose forma soluções líquidas cristalinas em, por exemplo, misturas de ácido trifluoroacético/hidrocarbonetos clorados [24], dimetilacetamida/cloreto de lítio [25] e N-óxido de N-metilmorfolina/água [26]. Verificou-se que apenas solventes muito agressivos conseguem dissolver a cadeia celulósica para concentrações elevadas de modo a obter fases líquidas cristalinas. A incorporação de cadeias laterais aumenta o número de solventes que conseguem dissolver os polímeros derivados celulósicos. A hidroxipropilcelulose dissolve-se bem em água (ver figura 2) e em muitos solventes orgânicos moderadamente polares.[23]

Um elevado grau de substituição, ou uma substituição não uniforme, também aumenta a solubilidade pois inibe a cristalização. A presença de cadeias laterais leva a pensar que a rigidez da cadeia irá aumentar por impedir a rotação das ligações glicosídicas da cadeia central e por aumentar a dimensão lateral da cadeia polimérica. A formação de uma fase ordenada, a partir de uma solução isotrópica de um polímero semi-flexível com uma elevada massa molecular, também requer que as cadeias possuam uma determinada mobilidade, de modo a poderem desenovelar-se e orientar-se espontaneamente. A presença de muitas cadeias flexíveis e móveis substituídas lateralmente pode ajudar neste processo. A cristalização e a formação de géis podem ser inibidas.

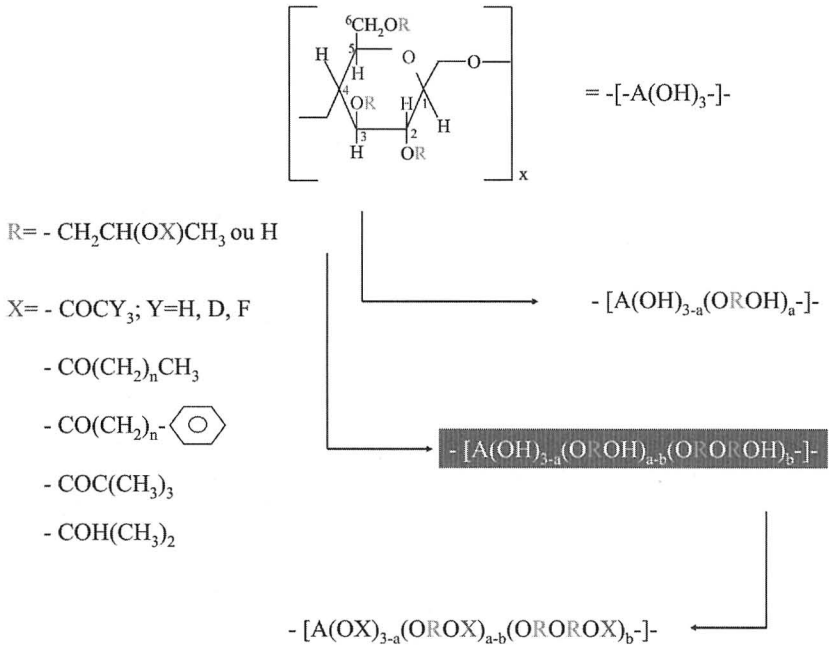


Figura 3 – Esquema de preparação de alguns ésteres e éteres derivados da celulose.

De modo a testar estas hipóteses foram preparados alguns derivados celulósicos, com uma elevada proporção de cadeias laterais, partindo da celulose e das hidroxialquilceluloses.[27] Os primeiros derivados foram obtidos a partir da hidroxipropilcelulose por se considerar um material de partida muito conveniente devido à sua boa solubilidade em muitos solventes. Deste modo, a esterificação homogénea dos grupos laterais hidróxilo da cadeia principal pode ser feita em meio homogéneo (ver figura 3). A hidroxietil celulose também pode ser utilizada como produto de partida mas em meio heterogéneo uma vez que o polímero não é solúvel na maior parte de solventes orgânicos.[23] Todos os derivados com cadeias laterais longas são solúveis numa grande variedade de solventes orgânicos, nos quais formam soluções líquidas cristalinas para elevadas concentrações em polímero. Mas a observação mais surpreendente foi a de que estes materiais também formam fases líquidas cristalinas termotrópicas. Estes polímeros, no estado puro, orientam-se espontaneamente de modo a originarem uma estrutura colestérica. Este facto foi pela primeira vez observado em filmes de acetoxipropilcelulose, que apresenta cores colestéricas de reflexão quando aquecida.[28] O mesmo fenómeno é observado para a hidroxipropilcelulose de

baixa massa molecular a temperaturas elevadas.[29] Por aumento do comprimento das cadeias laterais, o comportamento colestérico pode ser induzido à temperatura ambiente.[30] A diminuição da massa molecular da acetoxipropilcelulose mostrou produzir o mesmo efeito.[31]

Posteriormente, a celulose também foi utilizada como material de partida para a obtenção de polímeros líquidos cristalinos termotrópicos. Para tal foram introduzidos no corpo central substituintes flexíveis apropriados [32]. Depois da descoberta do carácter líquido cristalino termotrópico nos polímeros celulósicos constatou-se que a maioria dos éteres e ésteres sintetizados formam também fases liotrópicas.[23]

É o carácter líquido cristalino destes derivados celulósicos que os torna muito interessantes uma vez que a maioria dos ésteres e éteres da celulose, são amorfos (por exemplo o acetato de celulose), semi-cristalinos (por exemplo a hidroxipropilcelulose) ou cristalinos (por exemplo o tripropanoato de celulose). Todos os derivados celulósicos termotrópicos são predominantemente nemáticos quirais, mas alguns estudos apontam [33] para a existência de ésteres de celulose trisubstituída por cadeias alifáticas muito longas (n>7 até n=18) puderem organizar-se em redes hexagonais.

III — Propriedades Ópticas dos derivados celulósicos

III.1 — Passo da estrutura da fase nemática quiral: inversão do passo

A cadeia celulósica apresenta muitos centros quirais e a estrutura das fases líquidas cristalinas é do tipo colestérico ou nemático quiral (N*), figura 1. Na fase mesomorfa as cadeias celulósicas parecem estar dispostas segundo um arranjo helicoidal com os eixos das cadeias normais ao eixo de torção helicoidal.[11] De modo a caracterizar a estrutura destas fases é necessário calcular o valor do passo da estrutura e o sentido da sua torção. A estrutura colestérica que ocorre nos derivados celulósicos é em geral opticamente uniaxial negativa. Existe um único eixo óptico paralelo ao eixo principal da hélice segundo o qual o índice de refracção do polímero é mínimo, n_e (n_e=índice de refracção extraordinário) e um perpendicular em que o índice de refracção é máximo, n_o (n_o=índice ordinário). A diferença de ambos $\Delta n = n_e - n_o$ denomina-se birrefringência do meio. Para os derivados celulósicos observa-se uma birrefringência elevada [23] superior à observada para alguns sólidos

cristalinos. Por dispersão óptica rotatória o ângulo de rotação θ da luz incidente que atravessa o colestérico é função do comprimento de onda (λ) e é bem descrito pela expressão introduzida por de Vries [34], $\theta = \frac{-\pi(\Delta n)^2 P}{4\lambda^2\left(1-\lambda^2/\lambda_0^2\right)}$ em que Δn é a birrefringência do meio, λ_o o comprimento de onda para a reflexão máxima e P o passo do colestérico.

A teoria desenvolvida por de Vries também possibilita a interpretação das propriedades ópticas apresentadas pelos colestéricos com texturas planares. Esta teoria é baseada num modelo que considera um elevado número de camadas birrefringentes, cada uma com o seu eixo óptico ligeiramente desviado do eixo óptico da camada vizinha de modo a apresentar um arranjo helicoidal, o valor do passo da estrutura nemática quiral é dado por $P = \bar{n}\lambda_o$, em que $\bar{n}$ é o índice de refracção médio do meio e λ_o o comprimento de onda da luz reflectido normalmente pela amostra.

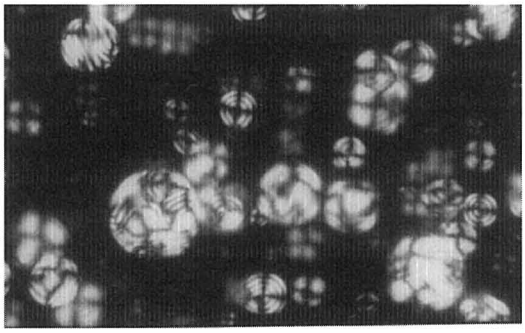


Figura 4 – Gotas anisotrópicas de uma fase nemática quiral de um derivado celulósico observadas ao microscópio óptico entre polarisadores cruzados. O passo da hélice pode ser obtido a partir da medida da distância entre as linhas brancas e negras (ampliação 680×).

A variação do passo da hélice do colestérico é função, para os polímeros celulósicos, da temperatura, da pressão e da concentração do solvente. O passo do colestérico pode ser medido por diferentes técnicas, dependendo do valor do mesmo. A microscopia óptica pode ser utilizada se a textura da amostra polimérica apresentar impressões digitais quando observada ao microscópio entre polarisadores cruzados, facto que ocorre quando o eixo da hélice é perpendicular à direcção de propagação da luz. Observamos então uma alternância de linhas claras e escuras que correspondem aos sítios em que as

moléculas se encontram respectivamente paralelas e perpendiculares em relação ao plano da preparação (ver figura 4). O período observado corresponde a uma torção de 180º das orientações moleculares, isto é, a ½ do passo do colestérico, o qual pode ser medido directamente quando a estratificação é vertical [27]. Por esta técnica tornam-se acessíveis valores do passo numa gama que vai desde 1 μm até 100 μm.

A espectroscopia de ultravioleta e visível, ou a dispersão óptica rotatória, são dois métodos que podem ser utilizados quando o valor do passo da fase nemática quiral se situa no domínio dos comprimentos de onda da luz visível (0.4 a 0.8 μm).

Os ésteres derivados do éter celulósico hidroxipropilcelulose (HPC) possuem, para além do carácter termotrópico, características termocrómicas [30].

Foi desenvolvida uma teoria estatística [35] para a ordem colestérica de soluções de polipeptídeos em que o passo do colestérico é função da temperatura e da concentração e dado pela expressão, $\frac{1}{P}=\frac{12\lambda\Delta}{\pi^2 LD}\phi f(\phi)\left(\frac{T_n}{T}-1\right)$, em que $f(\phi)=\left[1-\left(\phi/3\right)\right]/(1-\phi)^2$, ϕ é a fracção volúmica dos bastonetes de comprimento L e diâmetro D, λ e Δ são factores que caracterizam a forma helicoidal das moléculas, T é a temperatura de medida e T_n é a temperatura para a qual a torção desaparece $(P\rightarrow\infty)$.

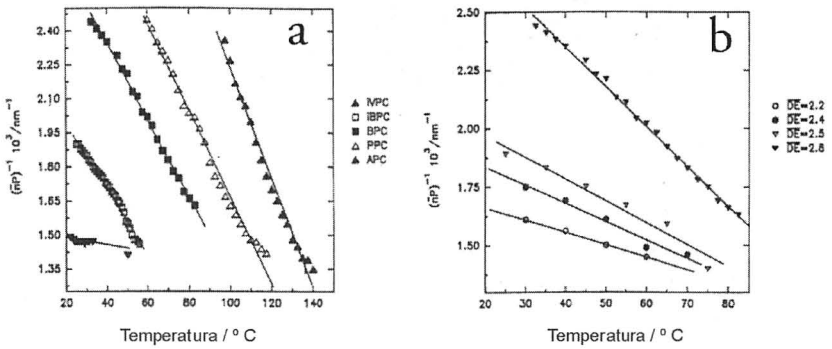


Figura 5 – Variação do passo da hélice colestérica com a temperatura; a) Para diferentes ésteres da hidroxipropilcelulose (HPC) em que APC–acetoxipropilcelulose, PPC-propanoato de HPC, BPC-butirato de HPC, iBPC-isobutirato de HPC e iVPC-isopentanoato de HPC; b) Para o BPC para diferentes valores do grau de esterificação $(\overline{DE})$. Adaptado da referência [30], com autorização de John Wiley & Sons Limited.

O estudo da variação do passo do colestérico é um dos mais interessantes do ponto de vista da modificação química das estruturas celulósicas. A cor, associada à estrutura colestérica, pode ser obtida através da modificação controlada dos substituintes laterais adicionados ao corpo central da celulose (ver figura 5 a) e b)).

O sentido de rotação da hélice do colestérico pode ser invertido, no caso dos derivados celulósicos, de diferentes modos. Para o caso de sistemas liotrópicos foi referida a inversão do passo em soluções líquidas cristalinas de acetato de celulose, com um grau de substituição de 2.4, em ácido trifluoracético.[36] A introdução de grupos trifluoracetato vai alterar o sinal da torção da hélice do colestérico. Outro processo utilizado para inverter o sentido da hélice foi conseguido fazendo variar o grau de substituição na acetiletilcelulose (AEC) e utilizando o clorofórmio como solvente.[37] Para soluções de AEC em clorofórmio verificou-se que variando o grau de acetilação da etilcelulose inicial, para valores de substituição inferiores a 0.18 as soluções apresentavam estruturas helicoidais esquerdas, como as do polímero inicial, no mesmo solvente e para a mesma concentração e que quando o valor do grau de substituição era superior a 0.2 a torção da hélice passava a ser direita. O valor do passo do colestérico pode passar por um valor infinito por variação da temperatura como foi referido para o caso das tri-o-alquil-celuloses termotrópicas.[38]

III.2 — Texturas características das fases nemáticas quirais dos celulósicos

As fases colestéricas dos celulósicos, quando observadas ao microscópio óptico com luz polarisada, apresentam texturas características, três tipos fundamentais de defeitos podem ser observados para este tipo de textura. As texturas planares que apresentam deslocações, texturas poligonais com deslocações e cónicas focais e texturas em leque com disclinações, deslocações e cónicas focais. Nas texturas planares os estratos colestéricos são paralelos aos planos da lâmina e lamela e, podem apresentar estrias oleosas que correspondem à adição de estratos colestéricos suplementares e que são deslocações cunha vistas de cima (ver figura 6). Algumas das fases planares que podem ser observadas são coloridas e as cores persistem quando se faz rodar a platina do microscópio. Estas cores são observadas ao microscópio com luz reflectida pela amostra. O passo do colestérico e o comprimento de onda reflectido são da mesma ordem de grandeza (tal como foi referido III.1). As texturas observadas

com impressões digitais podem possuir muitas disclinações com espirais duplas mais ou menos complexas.

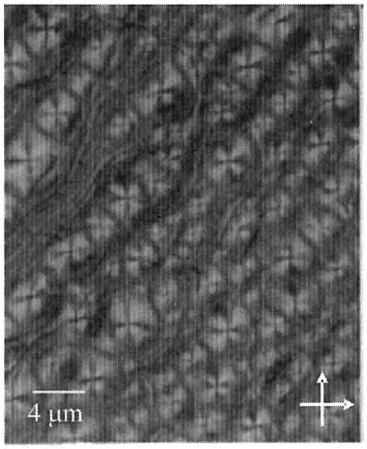


Figura 6 – Textura de uma mesofase nemática quiral de um derivado celulósico com campos poligonais e estrias oleosas, entre polarisadores cruzados (ampliação 680×).

IV — Reologia de Polímeros Líquidos Cristalinos Celulósicos

IV.1 — Cisalhamento simples em regime estacionário

As propriedades reológicas das soluções e dos fundidos dos derivados celulósicos, associadas ao aparecimento da fase mesomorfa, apresentam algumas características peculiares. Por exemplo a primeira diferença de tensões normais $N_1(\dot{\gamma})$ pode mudar de sinal duas vezes à medida que a taxa de cisalhamento aumenta assim como é observado um decréscimo da viscosidade associado à existência da concentração crítica para as soluções liotrópicas.

Alguns modelos teóricos foram propostos de modo a explicar os comportamentos observados, a teoria contínua de Leslie e Ericksen [39, 40], que generaliza as equações de um fluido isótropo de modo a incluir efeitos de orientação, não é capaz de explicar a dupla inversão do sinal associada a $N_1(\dot{\gamma})$. O modelo molecular proposto por Marrucci e Maffettone [41], baseado na teoria de Doi [49] reproduz o comportamento observado mas de uma forma qualitativa assim como os modelos teóricos propostos por Farhoudi e Rey [42],

uma previsão mais quantitativa foi feita com base na teoria proposta por Martins [43].

Com base nesta última teoria proposta [44] é possível interpretar os resultados obtidos para a variação da viscosidade $\eta(\dot{\gamma})$ assim como a variação da primeira diferença de tensões normais $N_1(\dot{\gamma})$ com a taxa de cisalhamento. Os resultados experimentais e os ajustes teóricos obtidos a partir das expressões obtidas por Martins para a variação da primeira diferença de tensões normais,

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_{11} - \sigma_{22} = N_{10} + \dot{\gamma}\left[a_1\left(\tau\dot{\gamma}\right)^2 + b_1\tau\dot{\gamma} + c_1\right].\left[1 + \left(1-\varepsilon^2\right)\tau^2\dot{\gamma}^2\right]^{-1}$$

$$= N_{10} + \left[A_1\dot{\gamma}\left(\dot{\gamma} - r_1\right)\left(\dot{\gamma} - s_1\right)\right].\left[1 + \left(\rho\dot{\gamma}\right)^2\right]^{-1}$$

e para a viscosidade,

$$\eta\left(\dot{\gamma}\right) = \eta_0 \exp\left(-\tau_0\dot{\gamma}\right) + \left[a_0\left(\tau\dot{\gamma}\right)^2 + b_0\tau\dot{\gamma} + c_0\right].\left[1 + \left(\rho\dot{\gamma}\right)^2\right]^{-1}$$

em que N_{10} representa a tensão de Ericksen que pode existir para $\dot{\gamma} = 0$, os coeficientes $a_i, b_i, c_i (i = 0,1)$ são funções conhecidas dos coeficientes de viscosidade de Leslie, $A_1 = a_1\tau^2, \rho^2 = \left(1-\varepsilon^2\right)\tau^2$ e τ_0 estão relacionados com os modos de relaxação de textura [44], são a título de exemplo mostrados figura 7 a) e b), para o sistema HPC em ácido acético, concentração 37% em peso.

A explicação mais fecunda para a forma da curva clássica viscosidade/concentração foi proposta por Doi [45]. Este estendeu ao domínio anisotrópico a teoria de Doi-Edwards [46] que descreve a variação do tempo de relaxação rotacional das moléculas em forma de bastonetes, em solução semidiluída e isótropa. A teoria de Doi não se aplica ao domínio bifásico e tem em linha de conta apenas os sistemas espacialmente uniformes. Esta teoria descreve correctamente a existência de uma viscoelasticidade não linear das fases isótropa e anisotropa, descrita com o mesmo formalismo, assim como a curva $\eta(C)$ e o pico que se observa. A viscosidade η varia segundo,

$$\frac{\eta}{\eta_{máx}} = \left(\frac{C}{C^*}\right)^3 \frac{(1-S)^4(1+S)^2(1+2S)(1+3S/2)}{(1+S/2)^2}$$

em que C^* é a concentração crítica mínima à qual apenas a fase anisotrópica é estável, $\eta_{máx}$ é a viscosidade máxima, no ponto $C = C^*$. O parâmetro de ordem tem uma variação descontínua para a concentração $\left(\frac{8}{9}\right)C^*$,

$$S = 0 \qquad C < C^*$$

$$S = \frac{1}{4} + \frac{3}{4}\left(1 - 8\frac{C^*}{9C}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad C > \left(\frac{8}{9}\right)C^*$$

O parâmetro de ordem S aumenta à medida que a concentração em polímero aumenta. Porém este modelo não prevê o aumento rápido da viscosidade no domínio anisotrópico observado para elevadas concentrações de polímero.[27]

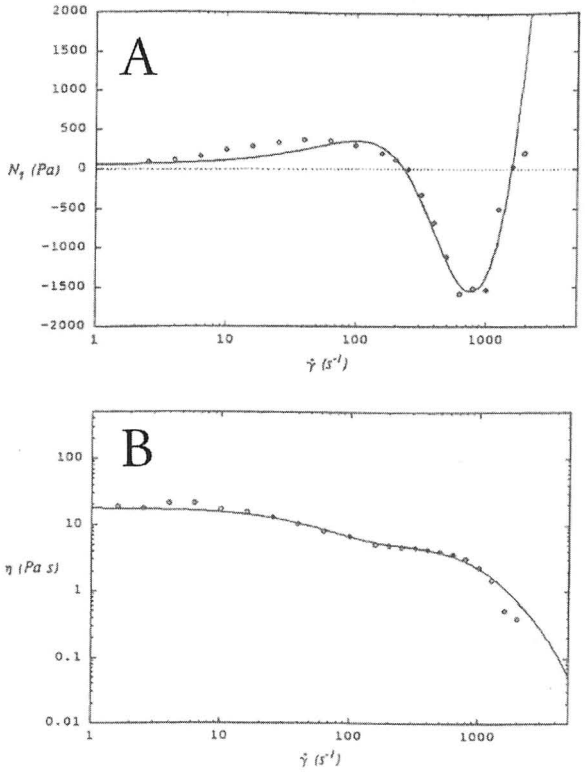


Figura 7 – A, Variação da primeira diferença de tensões normais e B, da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o sistema HPC/ácido acético 37%p/p. Linhas sólidas ajuste modelo teórico. Adaptado da referência [44], com autorização de John Wiley & Sons Limited

IV.2 — Regimes transitórios

A formação de texturas em bandas em filmes finos de amostras de soluções e fundidos de polímeros líquidos cristalinos (PLCs) derivados da celulose, durante e imediatamente após cisalhamento, tem sido referida na literatura desde 1979. Investigação a nível fundamental, neste tipo de sistemas, é particularmente activa devido ao elevado número de interacções físicas envolvidas.[47] Soluções líquidas cristalinas de hidroxipropilcelulose são das mais estudadas no que respeita à formação de texturas com bandas (figura 8). Esta textura periódica pode ser congelada nos filmes sólidos após evaporação do solvente se o tempo de evaporação for inferior ao tempo de relaxação da textura (t_d).

Resultados recentes de microscopia de força atómica mostram que a topografia de filmes, obtidos a partir da fase mesomorfa, pode ser modulada em função das condições de processamento dos filmes e da concentração das soluções percursoras.[48] Estes resultados abrem novas perspectivas de aplicação para a utilização dos PLCs.

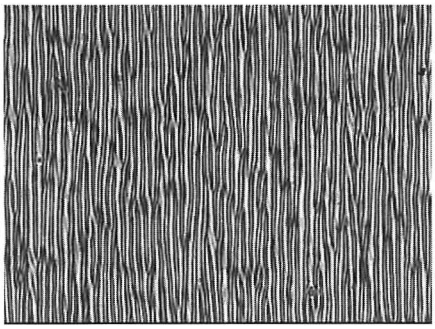


Figura 8 - Textura em bandas observada ao microscópio óptico, entre polarizadores cruzados, para o sistema HPC/água (distância média entre linhas brancas consecutivas 2 μm). Amostra cisalhada no sentido perpendicular às bandas.

Foi demonstrado que a topografia da superfície de filmes, preparados a partir da fase líquida cristalina de soluções com polímeros derivados da celulose, pode apresentar dois tipos de estruturas periódicas, um que consiste em bandas perpendiculares em relação à direcção do cisalhamento – bandas principais - e outro com bandas secundárias -, mais estreitas, ligeiramente inclinadas em relação àquela direcção. Na figura 9 apresenta-se a variação da topografia para três filmes sólidos obtidos a partir de uma solução isotropa (30% p/p) (figura 9

a)) e de duas concentrações anisotropas (50 %p/p e 65 %p/p) (figura 9 b) e c)) para o sistema hidroxipropilcelulose em água, para a mesma velocidade de deposição dos filmes (v=5 mm/s).

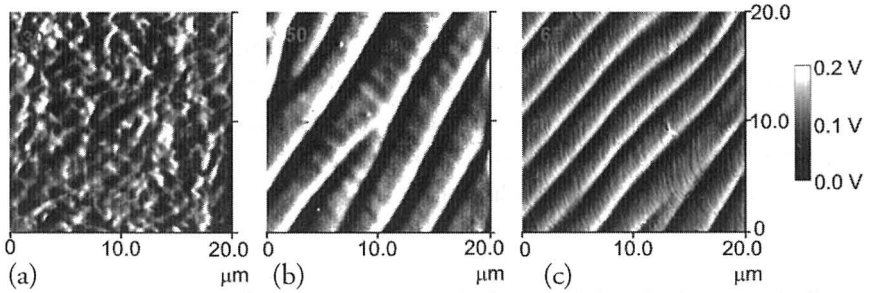


Figura 9 - Topografia de três amostras de filmes sólidos obtidos a partir do sistema HPC/água, velocidade de deposição dos filmes v=5mm/s, para diferentes concentrações em peso; (a) 30% p/p, (b) 50% p/p e (c) 65% p/p. Adaptado da referência [48] com autorização de ACS.

Como se pode verificar pela figura 9 as características topográficas podem ser ajustadas em função das concentrações das soluções precursoras. A superfície do filme preparado a partir da solução isotropa não apresenta nenhuma periodicidade. Para os filmes obtidos a partir das soluções na fase líquida cristalina, para valores superiores à concentração crítica, com o aumento da concentração em polímero a periodicidade entre as bandas principais (Δl_1) diminui (Δl_1= 4.68 μm e Δl_1=2.97 μm para 50% p/p e 65%p/p, respectivamente) enquanto que a sua amplitude (h_1) apresenta um valor constante (h_1=70-100 nm). A periodicidade das bandas secundárias (Δl_2) mostra uma tendência para diminuir com o aumento da concentração em polímero, tal como o valor do passo da estrutura colestérica das soluções líquidas cristalinas precursoras (Δl_1 =1.52 μm para 50%p/p e Δl_1 =0.493 μm para 65%p/p) e a sua amplitude (h_2) varia entre 2-5 nm. As bandas secundárias formam com a direcção de cisalhamento um ângulo $\Delta\theta_1$ que tende a aumentar à medida que a concentração em polímero aumenta ($\Delta\theta_1$=8° para 50%p/p e $\Delta\theta_1$=26° para 65%p/p). Foi também referida uma variação sinusoidal da orientação das moléculas que não ocorre no plano de cisalhamento mas que faz com este um ângulo, $\theta_p = \text{atn}\left(\frac{h_1}{\Delta l_3}\right)$, em que Δl_3 é a distância horizontal entre a linha que une as coordenadas de dois vales consecutivos de uma banda secundária e o ponto obtido pela projecção do pico da banda no plano horizontal [48], este

ângulo, que varia entre 9º e 13º, apresenta uma tendência para diminuir com a diminuição da concentração em polímero na solução precursora.

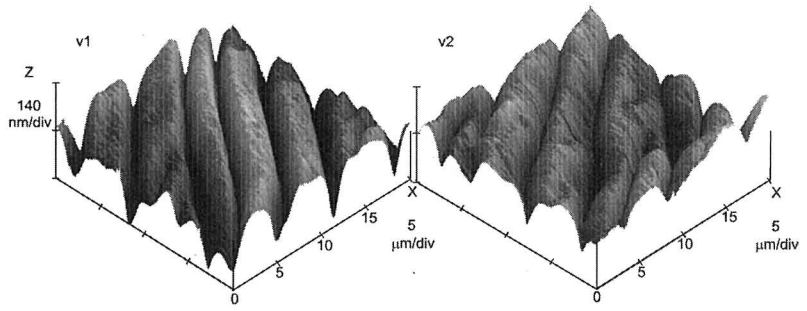


Figura 10 – Variação da topografia de filmes sólidos de um celulósico obtidos a partir da mesma solução mas para diferentes taxas de cisalhamento, v1=5 mm/s e v2=10 mm/s. Adaptado da referência [48] com autorização de ACS.

A topografia dos filmes sólidos dos derivados celulósicos também pode ser controlada através da variação da velocidade de deposição dos mesmos para a mesma concentração da solução precursora. A figura 10 mostra a superfície de filmes sólidos, representação 3D, obtidos a partir da mesma solução de derivado celulósico (55%p/p) mas para duas velocidades diferentes de deposição dos filmes (v_1=5mm/s e v_2=10mm/s), a estrutura em bandas é bem definida em ambas as superfícies. O aumento da velocidade não parece ter influência no espaçamento entre as bandas principais. No entanto, as superfícies são mais irregulares para maiores velocidades de deposição dos filmes sólidos.

Outro aspecto interessante dos PLCs de derivados celulósicos é o facto de apresentarem alguns comportamentos específicos que parecem não estar presentes nos PLCs em geral. Foi referido na literatura que a estrutura do sistema HPC/H_2O, para soluções de 50% p/p, após paragem do cisalhamento, pode evoluir para dois estados de equilíbrio diferentes que dependem da taxa de cisalhamento inicial. Estes dois estados de equilíbrio apresentam valores de viscosidade dinâmica final muito diferentes e foram designados por estados de módulo "elevado" e módulo "baixo". Estes valores foram reproduzidos por diferentes grupos mas, a sua distinção através de técnicas de difusão de luz para pequenos ângulos, difusão de raios X e birrefringência não foi conseguida. Mais recentemente foi feita uma correlação qualitativa entre os resultados de reologia clássica encontrados na literatura e resultados obtidos por uma nova técnica de medida que combina a reologia com a ressonância magnética nuclear (Reo-RMN), figura 11.[49]

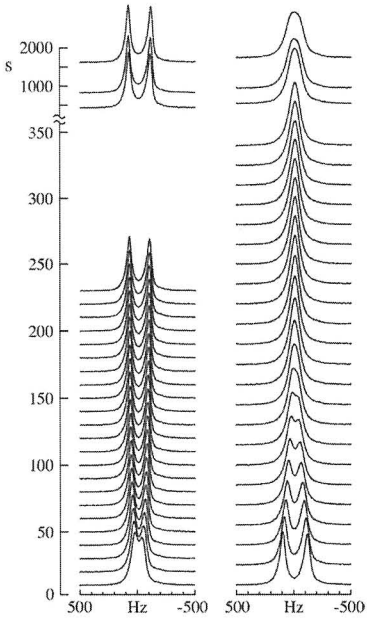


Figura 11 – Evolução no tempo (debaixo para cima) do espectro de ^{2}H RMN após paragem do cisalhamento (coluna da esquerda corresponde a $\dot{\gamma} = 0.5\ s^{-1}$ e a coluna da direita $\dot{\gamma} = 5\ s^{-1}$) para o sistema HPC/D_2O, 50%p/p. A parte inferior do lado esquerdo da figura corresponde a espectros tirados para intervalos de 10s; a parte inferior do lado direito corresponde a espectros tirados para intervalos de 15s. Notar a quebra na escala do tempo, como se mostra no eixo das coordenadas, para os últimos três espectros para cada uma das colunas. Adaptado da referência [49] com autorização de IOP Publishing Limited.

V — Dispositivos electro-ópticos a cristal líquido com matrizes celulósicas

Os derivados celulósicos também podem ser utilizados em sistemas compósitos com cristais líquidos de baixo peso molecular, formando materiais com propriedades electro-ópticas que permitem um controlo eléctrico da birrefringência. Verificou-se que filmes sólidos, isótropos, transparentes e finos (40-100 μm) de derivados celulósicos podiam ser utilizados como matrizes poliméricas de modo a serem produzidos sistemas com propriedades macroscópicas semelhantes aos correntemente designados pela sigla PDLC, do inglês "Polymer Dispersed Liquid Crystal" com aplicação, por exemplo, no fabrico de janelas de transparência regulável.

Os PDLC são predominantemente preparados a partir da dispersão de um cristal líquido (CL) de baixo peso molecular numa matriz polimérica formando o CL pequenas gotas (2-5 μm) uniformemente distribuídas na matriz. A separação de fases pode ser induzida quer pelo processo de polimerização ou por variação de temperatura. As gotas de CL também podem ser obtidas numa emulsão que depois é dispersa na matriz polimérica.[50] As características deste tipo de dispositivos são determinadas pela inter-relação da birrefringência do cristal líquido e da orientação do seu eixo óptico dentro das micro gotas com o campo externo aplicado.[51] Em oposição aos dispositivos utilizados nos mostradores a CL em que a estrutura nemática se encontra torcida ou super torcida e em que a modulação da luz é conseguida através do controle da luz polarizada que atravessa o cristal líquido, nos PDLCs a modulação da luz é conseguida através da dispersão da luz que ocorre devido à existência das pequenas cavidades com CL na matriz polimérica (figura 13 a.1) e b.1)).

A não existência de polarisadores e de camadas de alinhamento e o facto de se conseguirem obter matrizes poliméricas flexíveis vocaciona este tipo de material compósito para a construção de dispositivos com uma grande área.

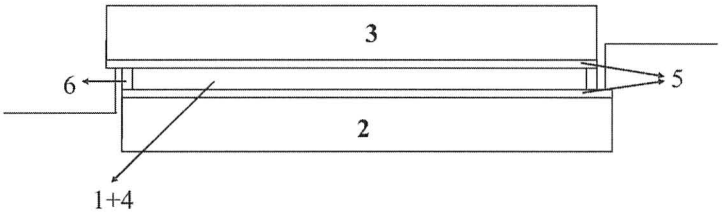


Figura 12 - Representação esquemática de uma célula electro-óptica construída a partir de um cristal líquido e de um filme polimérico derivado da celulose. 1+4- Filme celulósico com cristal líquido; 2 e 3- substractos transparentes; 5- camada condutora; 6- espaçadores.

Os compósitos celulósicos para aplicações em electro-óptica designados pela sigla CPDLC, do inglês "Cellulose based Polymer Dispersed Liquid Crystal", são formados por um filme rugoso de um derivado celulósico sob o qual é depositada uma fina camada de cristal líquido. Este material é então colocado entre películas finas condutoras (eléctrodos) depositadas sobre substratos transparentes que podem ser rígidos ou flexíveis. O filme polimérico celulósico, para este tipo de aplicações é em geral, translúcido ou transparente, obtido a partir de soluções isotrópicas do polímero em solventes isotropos (por exemplo acetona ou dimetilacetamida) [52] em que pode ou não ser introduzido um

agente reticulante (p.ex. com diisocianatos com diferentes cadeias alifáticas), figura 12 [53].

Uma lâmina de CPDLC descrita na literatura [54] apresenta-se, na ausência de tensão aplicada aos eléctrodos, translúcida, não permite ver através dela mas deixa passar parte da luz incidente. Este facto é devido à forte dispersão da luz provocada pela camada de cristal líquido nemática cujo eixo óptico varia por se encontrar em contacto com a superfície rugosa do polímero (figura 13 a.2)). Quando se aplica uma tensão aos eléctrodos, as moléculas do cristal líquido (com $\Delta\varepsilon>0$) são alinhadas pelo campo eléctrico de modo que a luz atravessa o meio segundo o eixo óptico do nemático, como o material celulósico e o cristal líquido escolhidos possuem o mesmo índice de refracção ordinário, o compósito fica transparente (figura 13 b.2)).

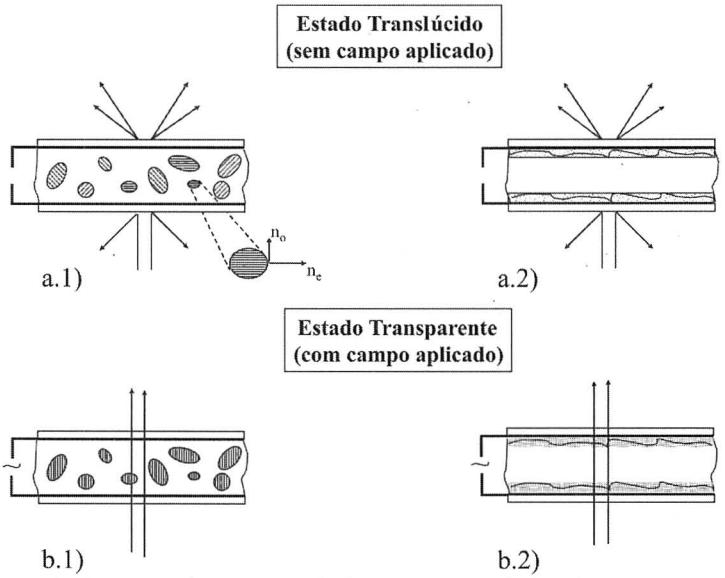
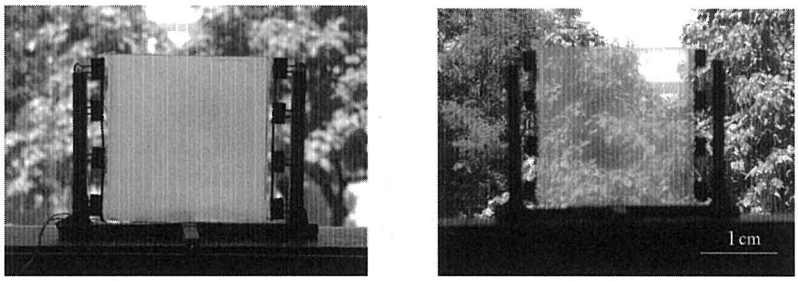


Figura 13 - Esquema do principio de funcionamento de um dispositivo electro-óptico a.1) e b.1) Tipo PDLC "Polymer Dispersed Liquid Crystal" e a.2) e b.2) Com uma matriz celulósica tipo CPDLC "Cellulose based Polymer Dispersed Liquid Crystal".

O primeiro sensor a ser descrito na literatura em 1982 [55] com um material compósito de matriz celulósica e cristal líquido não exibia um bom contraste e a tensão de comutação era elevada. Desde 1996 que este tipo de material tem vindo a ser estudado e a sua optimização a ser elaborada em função dos

diferentes parâmetros que determinam o seu comportamento electroóptico [56] (figura 14).



A B

Figura 14 - Protótipo de uma janela de transparência regulável obtida a partir de uma matriz celulósica e de um cristal líquido nemático de baixo peso molecular: A- sem campo aplicado; B- com campo aplicado. Adaptado da referência [56] com autorização de Marcel Dekker Inc..

AGRADECIMENTOS

A preparação e montagem final das figuras devem-se à preciosa colaboração da Prof. Maria João Moreno e da Mestre Ana Catarina Trindade, por me encontrar no estrangeiro.

VI — BIBLIOGRAFIA

[1] F.Reinitzer, Monatsh. Chem., **1988**, 9, 421.

[2] P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press, Clarendon, London , **1974**.

[3] E. Kaneko, Liquid Crystals TV Displays (KTK Scientific Publishers), Tokyo, **1987**.

[4] M.H. Godinho, A.F. Martins, J.L. Figueirinhas, Liquid Crystals, **1996**, 20, 373.

[5] N.A. Clark, M.A. Handsahy, S.T. Lagenwall, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1983**, 94, 213.

[6] C. Robinson, Trans. Faraday Soc., **1956**, 52, 571.

[7] A.H. Simmons, C.A. Michal, L.W. Jelinski, Science, **1996**, 271, 84.

[8] A. Lazaris, S. Arcidiacono, Y. Huang, J.-F. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E.A. Welsh, J.W. Soares, C.N. Karatzas, Science, **2002**, 295 (5554), 472.

[9] A. Blumstein, ed. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media. A CSD Symposium Series 74. ACS, Washington. DC, **1978**.

[10] L. Segal, Text. Res., **1959**, 29, 786.

[11] R.S. Werbowyj, D.G. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst. (lett.), **1976**, 34, 97.

[12] J. Maeno, Fed. Rep. of Germany, Pat. Appl. 2.704.776, 1977; Chem. Abstr., 87.14000u, **1977**.

[13] M. Panar, O.B. Willcox, Belg. Pat. Appl. 656.359, 1976; Fr. Pat. Appl. 2.340.344, 1977; Fed. Rep. of Germany Pat. Appl. 2.705.382, **1977**.

[14] M. Edge, N.S. Allen, T.S. Jewitt, Polym. Deg. Stab., **1989**, 26, 221.

[15] H. Stegemeyer, ed. Liquid Crystals, Springer, New York, **1994**.

[16] R.J. Houwink, Pract. Chem., **1940**, 157, 15.

[17] H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, **1974**, 7, 128.

[18] J.G. Kirkwood, J.J. Riseman, Chem. Phys., **1948**, 16, 565.

[19] P.J. Flory, Proc. R. Soc. London, **1956**, 73(9), 234.

[20] P.J. Flory, Macromolecules, **1978**, 11(6), 1141.

[21] W. Kuhn, Kolloid-Z, **1936**, 76, 258; **1939**, 87, 3.

[22] M.H. Godinho, M.J. Seurin, P. Maissa, P. Sixou, Liquid Crystals, **1989**, 5(6), 1711.

[23] P. Sixou, J.M. Gilli, A.T. Bosch, F. Fried, P. Maissa, L. Varichon, M.H. Godinho, Physica Scripta, **1991**, T35, 47.

[24] E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, A. Tealdi, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **1989**, 27, 1477.

[25] D.L. Patel, R.D. Gilbert, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., **1981**, 19, 1231.

[26] H. Chanzy, A. Peguy, S. Chaunis, P. Monzie, J. Polym. Sci.: Polm. Phys. Ed., **1980**, 18, 1137.

[27] M.H. Godinho, Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, **1992**.

[28] S.-T. Tseng, A. Valente, D.G. Gray, Macromolecules, **1981**, 14, 715.

[29] K. Shimamura, J.L. White, J.F. Fellers, J.Appl. Polym. Sci., **1981**, 26, 2165.

[30] I. Rusig, M.H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, J. Dedier, C. Filliatre, A.F. Martins, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **1994**, 32, 1907.

[31] I. Rusig, J. Dedier, C. Filliatre, M.H. Godinho, L. Varichon, P. Sixou, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **1992**, 30, 895.

[32] T.-A. Yamagishi, F. Guittard, M.H. Godinho, A.F. Martins, A. Cambon, P. Sixou, Polymer Bulletin, **1994**, 32, 47..

[33] G.A. Jeffrey, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1984**, 110, 221.

[34] H.I. de Vries, Acta Crystallogr., **1951**, 4, 219.

[35] H. Kimura, M. Hodino, H. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn., **1982**, 51, 1584.

[36] A.M. Ritcey, K.R. Holme, D.G. Gray, Macromolecules, **1988**, 21, 2914.

[37] J.X. Guo, D.G. Gray, Macromolecules, **1989**, 22, 2086.

[38] T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, Polymer Bulletin, **1988**, 20, 373.

[39] F.M. Leslie, Arch. Rat. Mech. Anal., **1968**, 28, 265.

[40] J.L. Ericksen, Trans. Soc. Rheol., **1961**, 5, 23.

[41] G. Marrucci, P.L. Maffettone, Macromolecules, **1989**, 22, 4076.

[42] Y. Farhoudi, A.D. Rey, J. Rheology, **1993**, 2, 37.

[43] A.F. Martins, Liquid Crystalline Polymers, C. Carfagna, Ed., Pergamon Press, U.K., **1994**.

[44] F. Fried, C.R. Leal, M.H. Godinho, A.F. Martins, Polymers for Advanced Technologies, **1994**, 5, 596.

[45] M. Doi, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.: **1981**, 19, 229.

[46] M. Doi, S.F. Edwards, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, **1978**, 74, 568.

[47] J.B. Riti, M.T. Cidade, M.H. Godinho, A.F. Martins, P. Navard, Journal of Rheology, **1997**, 41, 1247.

[48] M.H. Godinho, J.G. Fonseca, A.C. Ribeiro, L.V. Melo, P. Brogueira, Macromolecules, **2002**, 35(15), 5932.

[49] M.H. Godinho, J.J. van der Klink, A.F. Martins, J. Phys.: Condens. Matter, **2003**, 15, 5461.

[50] J.W. Doane, Liquid Crystals – Applications ans Uses, ed. B. Bahadur, World Scientific Publishing, 1990.

[51] A.F. Martins, Colóquio/Ciências, Fundação Calouste Gulbenkian, **1991**, 7, 3.

[52] P.L. Almeida, G. Lavareda, C.N. de Carvalho, A. Amaral, M.H. Godinho, M.T. Cidade, J.L. Figueirinhas, Liquid Crystals, **2002**, 29(3), 475.

[53] M.H. Godinho, A.F. Martins, J.L. Figueirinhas, Optical Materials, **1998**, 9, 226.

[54] M.H. Godinho, C. Costa, J.L. Figueirinhas, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **1999**, 331, 173.

[55] H.V. Craighead, J. Cheng, S. Hackwood, Appl. Phys. Lett., **1982**, 40, 22.

[56] J.L. Figueirinhas, P.L. Almeida, M.H. Godinho, Polysacharides: Structural Diversity and Functional Versatility: second Edition, Revised and Expanded, ed. S. Dumitriu, Marcel Dekker, 2004.

(Página deixada propositadamente em branco)

José António P. Martins [a]
José Joaquim C. Cruz Pinto *[b]

III.5 — AVANÇOS RECENTES E PROBLEMAS PERSISTENTES EM CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

I — INTRODUÇÃO

No domínio do comportamento físico dos polímeros, a cristalização assumiu desde sempre enorme relevância teórica e prática. A cristalização é um domínio onde assumem papel determinante os principais conceitos e formalismos teóricos sobre transições estruturais e a dinâmica macromolecular subjacente, para além da sua óbvia relevância prática na determinação e controlo da estrutura final dos polímeros cristalizáveis após o processamento, e das suas propriedades físicas finais – térmicas e mecânicas, principalmente, mas não exclusivamente.

Esta contribuição não pretende rever os conhecimentos incontroversamente adquiridos, mas, de acordo aliás com o seu título, discutir alguns dos desenvolvimentos mais recentes e (numa óptica necessariamente subjectiva) mais importantes, mesmo que nalguns casos ainda algo controversos. A fundamentação física destes últimos será, necessariamente, particularmente cuidada, para que o leitor possa avaliar a relevância dos desenvolvimentos e conceitos expostos e das correspondentes interpretações e metodologias.

Abordaremos, sucessivamente, problemas específicos (1) de execução e de interpretação experimentais, (2) de modelação teórica e de quantificação de parâmetros, concluindo com (3) muito breves referências a duas novas áreas específicas de investigação activa.

II — PROBLEMAS EXPERIMENTAIS

Porventura a mais importante e utilizada técnica de estudo experimental da cristalização de polímeros tem sido a calorimetria diferencial de varrimento

[a] Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal
[b] Departamento de Química / CICECO, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

(DSC), especialmente na sua versão verdadeiramente quantitativa de compensação de potência, ou na ainda mais popular (mas, claramente, menos quantitativa) análise térmica diferencial (DTA) calorimétrica, pleonasticamente também designada por DSC de fluxo de calor. Complementarmente, para estudos simultâneos ou paralelos de caracterização estrutural, têm assumido merecida relevância as microscopias óptica de luz polarizada e electrónica e, muito mais recentemente, a microscopia de força atómica (AFM), para além das de difracção de raios-X e de neutrões. Na investigação da cinética da cristalização através da variação de outros tipos de resposta física (distintos dos efeitos térmicos), têm esporadicamente sido utilizadas técnicas de espectrometria mecânica (DMA/DMTA) e de relaxação dielétrica (DEA/DETA) dinâmicas e, no estudo ainda embrionário mas de relevância inquestionável da cristalização sob esforços de corte, tornou-se incontornável o recurso a técnicas de reometria de fundidos, combinadas mais modernamente com as de DTA ou DSC.

Nas secções seguintes, concentramo-nos em problemas experimentais, muito frequentemente ignorados ou deficientemente tratados, comuns às técnicas de análise térmica (DTA e DSC), mas igualmente presentes sempre que a resposta térmica da amostra seja objecto principal de estudo ou influa significativamente nos resultados ou observações. Uma parte dos contributos dos presentes autores para a cristalização de polímeros tem incidido sobre esta temática [1-7].

II.1 — Tempo de indução

É de certo modo surpreendente, mas com muita frequência os autores de estudos experimentais ou mistos, em que uma técnica experimental (normalmente, térmica) é utilizada para o estudo cinético da cristalização de polímeros, usam e abusam da definição de tempos de indução em função da detecção de um sinal de medida distinguível de uma linha de base de referência (p. ex. de fluxo de calor, cuja dinâmica é reconhecidamente lenta, particularmente em maus condutores térmicos), para marcar uma suposta origem dos tempos no processo em estudo. É como se, no estudo da cinética de uma reacção química lenta e de mecanismo complexo, se convencionasse referir o tempo à detecção dos primeiros vestígios de um determinado produto, usando um detector de sensibilidade, não só limitada mas, sobretudo, variável de estudo para estudo, consoante a sofisticação e qualidade da instrumentação utilizada. Mas o pior é que, ignorando a arbitrariedade e reduzida fundamentação física

de tais tempos de indução, a quantificação matemática e a interpretação do comportamento é, assim, deles tornada totalmente dependente. São, no mínimo, curiosas, algumas das controvérsias por vezes assim geradas na literatura da especialidade, onde se encontram modelos e interpretações para quase todos os gostos [8-11]. O tempo de indução adquire mesmo o estatuto de parâmetro físico fundamental (ajustável a circunstâncias e resultados).

As referências [1,2,12], entre outras, ilustram com um exemplo da cristalização de um poli(óxido de metileno) a incongruência física e a variabilidade dos resultados e interpretações que resultam da adopção daquele conceito, que inevitavelmente compromete e deturpa uma descrição cinética mecanística quantitativa. Como em [1,2] e noutras referências se justifica, com todo o rigor, o início do processo de cristalização deve ser tomado como o instante em que o material (localmente) atinge o seu ponto de fusão termodinâmico (em arrefecimento) ou a sua temperatura de transição vítrea, T_g (em aquecimento), independentemente das condições de cristalização (isotérmica ou não).

II.2 — Calibração de temperaturas

II.2.1 — Aquecimentos

A calibração das temperaturas de qualquer técnica térmica quantitativa é, em aquecimento, tema já muito estudado [13]. Consoante a qualidade do analisador, e a gama de temperaturas em que as medidas são efectuadas, assim se utilizam dois ou mais padrões de natureza adequada, com temperaturas de transição (de 1ª ordem) conhecidas com exactidão tão grande quanto possível. Por estranho que possa parecer, atendendo às bases mais elementares da Transferência de Calor (lei de Fourier da condução térmica), muitos investigadores obtêm e publicam resultados de calibrações e de análises térmicas, mecânicas ou reológicas em aquecimento (quase sempre em células de medida de dimensão e massa apreciáveis) sem referência à velocidade de varrimento a que foram obtidos (e a que exclusivamente se aplicam), ou usam-nos para corrigir resultados de varrimentos a velocidades diversas! A boa e quantitativa manipulação destes conceitos é também essencial à calibração de temperaturas em situações mais complexas, para as quais não existem padrões minimamente adequados, como no caso de arrefecimentos (cf. II.2.3).

II.2.2 — Processos isotérmicos

No caso de processos isotérmicos, como é evidente, a melhor calibração possível é, desejavelmente, uma que se realize em condições isotérmicas ou quase isotérmicas (p.ex. pequenos aquecimentos pulsados de um conjunto de padrões adequados na gama desejada de temperaturas, na vizinhança das suas temperaturas de transição) ou, no mínimo, a obtida em aquecimento à velocidade mais reduzida permitida pelo analisador, com a condição de o sinal (que em DSC/DTA é proporcional à velocidade de varrimento) ser mensurável com suficiente exactidão. Tipicamente, em DSC, as únicas alternativas aos aquecimentos pulsados são a utilização de velocidades de 0.1 ou 0.2 °C/min e/ou a extrapolação para 0 °C/min de calibrações a diferentes velocidades.

II.2.3 — Arrefecimentos

Contrariamente a algumas convicções infundadas, ou apenas aproximadas, sobre graus de sobre-arrefecimento nulos em certas transformações de fase (como transições mesomórficas de cristais líquidos), a crua verdade é que não se conhecem padrões exactos para calibrações em arrefecimento. A generalidade das transformações de fase em arrefecimento, incluindo as mesomórficas, ao implicarem a génese de zonas ou superfícies de descontinuidade entre diferentes fases, implicam graus de sobre-arrefecimento não nulos, por pequenos que sejam, a menos que a transformação se processe a velocidade praticamente nula, i.e. se esteja em condições (quase) isotérmicas. Um dos objectivos das teorias da nucleação é, aliás, precisamente, quantificar esse grau de sobre-arrefecimento, em função das variáveis operatórias importantes, designadamente da velocidade de arrefecimento. Não é, assim, de estranhar que, a par de algum recurso residual a cristais líquidos [13-15], se tenha recentemente intensificado a actividade total ou parcialmente centrada no desenvolvimento deste tipo de calibrações térmicas [2-7,13-15].

Se os sensores de temperatura da célula de um DSC fossem perfeitos (erro nulo em condições isotérmicas), a correcção de temperatura para uma amostra de muito elevada condutividade térmica (resistência térmica nula) seria apenas função da velocidade de varrimento, tanto em aquecimento como em arrefecimento. Em aquecimento, mesmo que os sensores não sejam perfeitos, a correcção (no domínio linear, que poderá só aplicar-se num intervalo de temperaturas não muito dilatado) é, como convencionalmente, feita através de uma relação do tipo

$$T_v^+ = a^+ T_m + b^+ , \qquad (1)$$

onde T_m e T_v^+ são, respectivamente, as temperaturas medidas (do sensor) e verdadeira (da amostra), com a^+ muito próximo de 1 num DSC de compensação de potência mas, em arrefecimento, é necessário considerar a quase exacta simetria dos diferenciais de temperatura entre o sensor e a amostra naqueles dois tipos de varrimento. Desvios àquela simetria, potencialmente importantes em varrimentos rápidos, poderão no futuro também ser considerados, mas exigirão tratamento mais avançado dos perfis de temperatura gerados nas próprias células de medida, o que só muito recentemente começou a ser abordado (p. ex. em [6]). Estando a amostra, em aquecimentos, a temperatura inferior ao sensor e, em arrefecimentos, a temperatura superior, sob a hipótese daquela simetria, ter-se-á para os correspondentes diferenciais de temperatura, ΔT^+ e ΔT^- [3,4], à mesma velocidade absoluta de varrimento,

$$\Delta T^+ = -\Delta T^- \Leftrightarrow \left(T_v^+ - T_m\right) = -\left(T_v^- - T_m\right), \qquad (2)$$

que, por substituição da Equação (1), dá

$$T_v^- = \left(2 - a^+\right) T_m + b^- , \qquad (3)$$

com $b^- = -b^+$. No caso de os sensores apresentarem um erro isotérmico sistemático, $\Delta T_0 = T_m - T_{sensor}$, não nulo, estimável por extrapolação para velocidade de varrimento nula, será $b^- = -b^+ - 2\ \Delta T_0$, se ΔT_0 for constante. No caso mais geral em que ΔT_0 varia linearmente com a temperatura verdadeira do sensor, T_{sensor}, tal que $\Delta T_0 = a_0\ T_{sensor} + b_0$, vem

$$T_v^- = a^- T_m + b^-$$

$$a^- = 2 - a^+ - \frac{2\ a_0}{1 - a_0} \quad ; \quad b^- = -b^+ - \frac{2\ b_0}{1 - a_0} \cdot \qquad (4)$$

Na referência [5], desenvolve-se uma outra alternativa possível, em que o diferencial de temperatura é tomado relativamente a uma mesma temperatura da amostra, em aquecimentos e arrefecimentos, com resultados quase indistinguíveis dos anteriores (exactamente iguais quando $a^+ = 1$). No entanto, a primeira alternativa – Equações (1) e (3) ou (4) – é a que melhor garante as

condições de validade da simetria dos diferenciais de temperatura ΔT^{+} e ΔT^{-}, a qual exige condições invariantes (entre aquecimentos e arrefecimentos) da temperatura do sensor e dos restantes componentes da célula, com excepção da amostra, evidentemente.

II.3 — Temperatura de início de cristalização em cristalização não isotérmica

O essencial foi já exposto em II.1, a propósito da definição do início da cristalização e da existência ou não de tempos de indução. A tomada do início do processo como o instante em que a temperatura verdadeira (cf. secção seguinte) do material efectivamente atinge T_g (em aquecimento) ou T_f^0 (em arrefecimento) justifica-se por ser apenas entre aquelas duas temperaturas que tanto a nucleação como o crescimento cristalino são fisicamente possíveis. Em futuras teorias mais aperfeiçoadas (presentemente, de utilidade ainda marginal), T_g deverá ser, na nossa opinião, substituída pela por vezes chamada temperatura inicial de ergodicidade ("ergodicity-making temperature", T_{EM}), limite inferior do intervalo da transição vítrea [16].

II.4 — Temperatura verdadeira da amostra

As Equações (1), (3) e (4) só dão a temperatura verdadeira de uma amostra de resistência térmica desprezável, como as pequenas massas de padrões metálicos frequentemente utilizadas nas calibrações de células de DSC/DTA. Para a generalidade das amostras, contudo, torna-se necessário ter em conta a sua resistência térmica e a possível absorpção ou libertação de calor latente durante transições de fase.

A resistência térmica da amostra é facilmente quantificada a partir da diferença entre os inversos dos declives da face dianteira dos picos de fusão em DSC de um pequeno padrão de In fixo à superfície superior da amostra a caracterizar, e isolado, respectivamente, método que não é tão exactamente extensível às técnicas da família DTA. A razoabilidade deste método foi comprovada por ensaios em amostras com polímeros de espessura controlada (mas não muito próxima da profundidade das cápsulas), combinados com simulações numéricas dos perfis de temperatura no seio das mesmas com condições fronteiras apropriadas [4].

Uma primeira estimativa razoável da temperatura média verdadeira de uma amostra fina (desprezando gradientes de temperatura segundo a espessura) pode

ser obtida do próprio traço experimental de DSC, por meio de um balanço térmico simples, igualando o fluxo de calor sensível recebido pela amostra (1º membro da Equação (5)) à diferença entre o fluxo de calor libertado no seio da amostra durante a transformação sofrida e o fluxo perdido para a célula e medido pelo sensor [2,4,7],

$$mc_p \frac{dT_v}{dt} = \left|\Delta \dot{Q}\right| - \frac{1}{R_a}(T_v - T_m), \qquad (5)$$

onde m, c_p e R_a são, respectivamente, a massa, o calor específico e a resistência térmica da amostra. Esta equação integra-se numericamente sem dificuldade, para obter T_v em função do tempo, juntamente com a variação experimental da fracção mássica transformada, X, até ao instante t (distinta do, e normalmente superior ao, grau efectivo de cristalinidade). No caso de uma cristalização, $\left|\Delta \dot{Q}\right| = m \left|\Delta h_c\right| (dX/dt)$, em que Δh_c é a entalpia final de cristalização por unidade de massa. Apenas se desprezou a resistência térmica das cápsulas de alumínio, sendo a equação válida em quaisquer condições de cristalização – isotérmica ou não. Opcionalmente, é mesmo aplicável aos dados térmicos brutos, desde que referidos a uma linha de base apropriada do pico de cristalização.

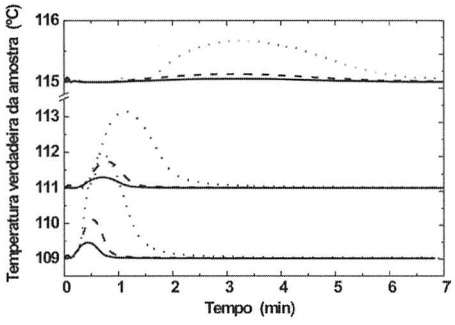


Figura 1 – Efeito da massa (ou espessura) da amostra no aumento de temperatura durante a cristalização isotérmica do MDPE às temperaturas indicadas. (—): m = 5.968 mg, R = 10.82 K/W, espessura = 0.14 mm; (---): m = 10.313 mg, R = 26.30 K/W, espessura = 0.39 mm; (···): m = 32.03 mg, R = 40.53 K/W, espessura = 0.55 mm. A área de contacto amostra/cápsula foi aproximadamente a mesma para todas as amostras.

As figuras 1 a 5 ilustram a importância destes efeitos para um polietileno de média densidade, MDPE, um poli(óxido de metileno), POM, um

polipropileno (PP) e um polietileno linear de baixa densidade, LLDPE. Para igual área de contacto com o fundo da cápsula, o aumento de temperatura sofrido pela amostra aumenta significativamente com a sua massa (figura 1), assim como com a redução da temperatura de cristalização isotérmica, em virtude da mais elevada velocidade de cristalização. A figura 2 ilustra o comportamento de uma amostra de POM a duas temperaturas, juntamente com a evolução de $X(t)$.

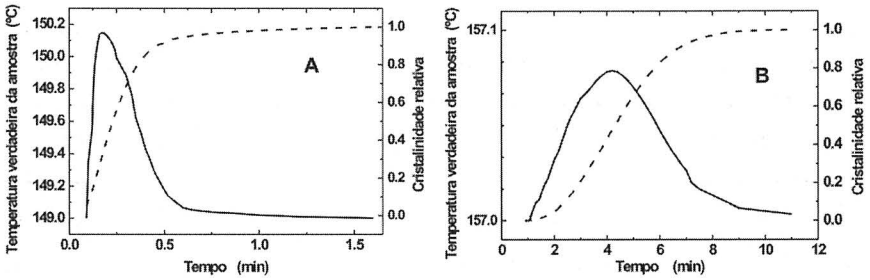


Figura 2 – Cristalização isotérmica do POM, m = 4.328 mg, a 149 °C (*esq*[a]) e 157 °C (*dir*[a]). A linha a cheio representa o aumento da temperatura durante a cristalização isotérmica. A linha a tracejado representa o grau de conversão da fase líquida na fase sólida.

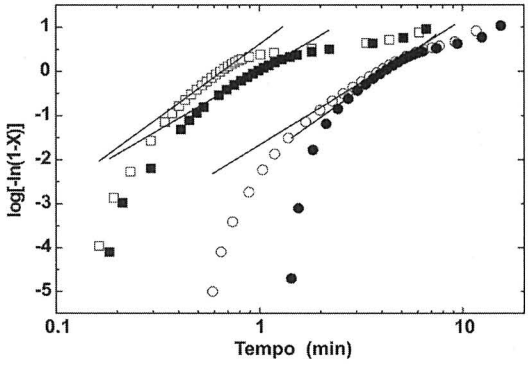


Figura 3 - Efeito da massa da amostra durante a cristalização isotérmica do MDPE ás temperaturas de 109 °C (■ – m = 32.03 mg, □ – m = 10.313 mg) e 115 °C (● – m = 32.03 mg, ○ – m = 10.313 mg). As linhas a cheio representam os ajustes da equação de Avrami aos resultados experimentais.

Consequentemente, cristalizações estritamente isotérmicas são praticamente inexistentes, a não ser próximo de T_f^0 (ou de T_g), o que só reforça a

generalidade e importância dos estudos de cristalização não isotérmica (cf. III.4). O efeito no andamento real da fracção transformada, $X(t)$, assim como na sua interpretação teórica, não pode ser desprezado, como se ilustra nas figuras 3 (para um MDPE) e 4 (para um polipropileno, PP). Nesta última, pode verificar-se que o maior efeito é, no entanto, o do sentido negativo do varrimento (arrefecimento), que nunca pode ser ignorado.

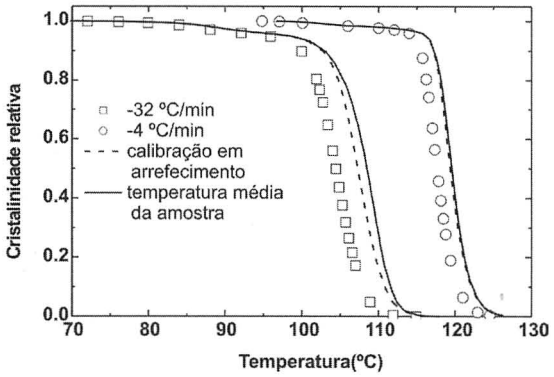


Figura 4 – Cristalização não isotérmica do polipropileno a (o) – 4 °C/min e (□) –32 °C/min. As linhas a tracejado são as correcções para a calibração em arrefecimento ás velocidades de arrefecimento indicadas. As linhas a cheio são as correcções para a resistência térmica da amostra e libertação do calor latente de cristalização. Adaptado da referência [4] com a autorização da Elsevier.

Os efeitos são, aliás, notórios nos próprios traços de DSC, intensificando-se com a velocidade de varrimento, independentemente de quaisquer interpretações mecanísticas e cinéticas, como a figura 5 ilustra para um LLDPE. São tratamentos de resultados deste tipo, em que todos os efeitos térmicos são cuidadosamente quantificados, que poderão permitir modelações teóricas e interpretações físicas consistentes. Repare-se como o início do pico de cristalização se vai assimptoticamente aproximando do que será o ponto de fusão termodinâmico do material, T_f^0, à medida que a velocidade de arrefecimento (e de cristalização, naturalmente) se vai reduzindo.

Se nos lembrarmos que, por vezes, ainda se publicam resultados de DSC em arrefecimento sem qualquer calibração de temperaturas ou, pior, com uma calibração obtida em aquecimento, melhor se compreenderá a grande disparidade de resultados e interpretações teóricas.

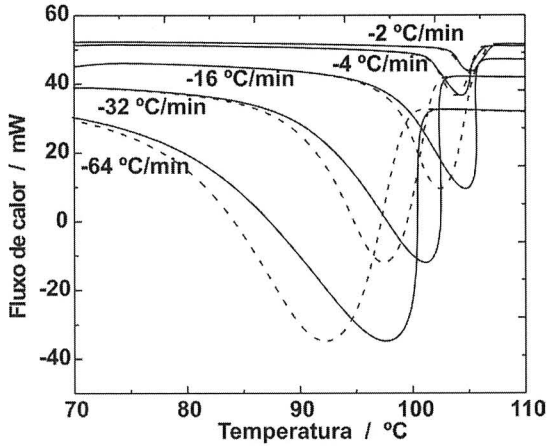


Figura 5 – Traços de DSC de experiências de cristalização não isotérmica de um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), às velocidades de arrefecimento indicadas. As linhas tracejadas são resultados que incluem a calibração em arrefecimento, com uma correcção isotérmica dependente da temperatura. As linhas cheias são resultados que têm em conta o efeito, sobre a temperatura verdadeira da amostra, da sua resistência térmica e do calor de cristalização.

II.5 — Resumo e conclusões gerais

A obtenção de resultados experimentais fiáveis de cristalização de polímeros e outros materiais (particularmente, se maus condutores do calor) exige cuidados e calibrações térmicas específicas, por melhor que seja a instrumentação, para além de um balanço térmico minimamente exacto sobre a amostra, durante as transformações sofridas. Os efeitos sobre a interpretação mecanística e cinética dos resultados são significativos (cf. secções seguintes).

III — Modelação da cinética global e quantificação e interpretação de parâmetros

III.1 — Processos simples

Resumindo os desenvolvimentos teóricos mais conhecidos, para processos simples de cristalização (bem definidos mecanística e geometricamente), sem interferência de quaisquer outros processos simultâneos ou de cristalização

secundária, há essencialmente dois formalismos, sendo o primeiro o mais conhecido e usado: (1) o mais frequentemente designado por modelo de Avrami [17-20], em que a fracção mássica transformada, $X(t)$, tem uma variação da forma

$$X(t)=1-e^{-Kt^n}, \tag{6}$$

e (2) o modelo de Tobin [21], em que a forma adoptada é

$$X(t)=\frac{Kt^n}{1+Kt^n}, \tag{7}$$

dependendo a expressão de K (em função da velocidade de crescimento cristalino, densidade ou velocidade de nucleação, e propriedades físicas do sistema) do tipo de nucleação (heterogénea instantânea vs. homogénea esporádica, por exemplo). No caso da morfologia esferulítica típica da cristalização quiescente de polímeros a partir de um fundido, ter-se-ia n = 3 ou 4, respectivamente, para aqueles dois tipos de nucleação, salvo nos casos em que se manifestam efeitos difusionais (expoentes não inteiros) ou a geometria se afasta da esférica. A realidade, porém, quase nunca é tão simples, sendo muito raras as situações em que qualquer dos modelos, muito particularmente o primeiro, se ajustam minimamente ao comportamento experimental (cf. p. ex. figuras 6 e 7). Expedientes como a definição de tempos de indução ou a rejeição dos resultados correspondentes aos tempos mais curtos e mais longos melhoram os ajustes na aparência mas, em regra, comprometem a interpretação física detalhada dos valores dos parâmetros obtidos.

A diferenciação e justificação destes dois modelos alternativos foram sempre geradoras de grande controvérsia [12,22], prevalecendo ainda a ideia de que o primeiro se apresenta como o formalmente mais correcto (se bem que, geralmente, também o menos ajustado ao comportamento experimental). Apesar das análises expendidas [1,2,12,22], só recentemente [23] se tornaram mais claras as condições estritas de validade dos dois modelos: esferulites compactas, impenetráveis a fibrilas de esferulites vizinhas, no caso do modelo de Avrami, e esferulites não compactas, permitindo a coexistência de fibrilas oriundas de diferentes esferulites, no de Tobin (cf. III.3).

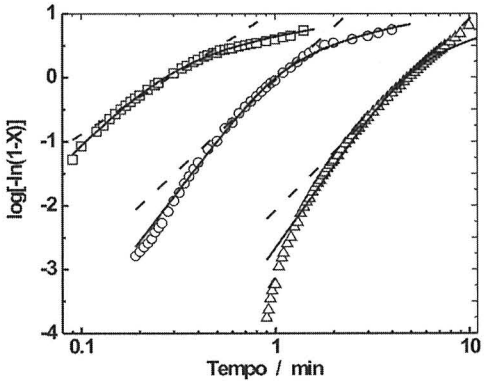


Figura 6 – Cristalização isotérmica do POM a □ - 149 °C, ○- 153 °C e △ - 157 °C. A linha a tracejado é o ajuste obtido com a equação de Avrami e a linha a cheio é o ajuste obtido com a equação de Tobin. Massa da amostra = 4.328 mg. Adaptado da referência [42] com a autorização da Elsevier.

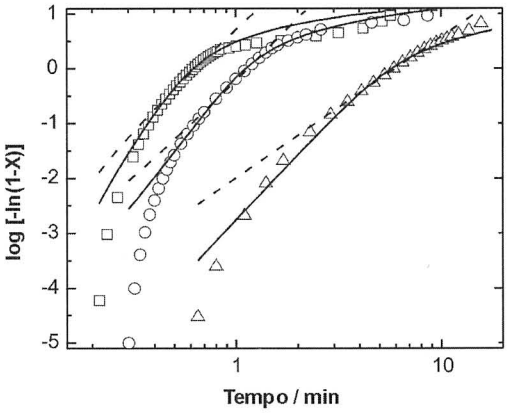


Figura 7 – Cristalização isotérmica do MDPE a □ - 115 °C, ○ - 121 °C e △ - 125 °C. A linha a tracejado é o ajuste obtido com a equação de Avrami; a linha a cheio é o ajuste obtido com a equação de Tobin. Massa da amostra = 10.313 mg. Adaptado da referência [42] com a autorização da Elsevier.

III.2 — Processos complexos

A forma mais simples de modelar processos de cristalização mais complexos é por meio de combinações em série e em paralelo de mecanismos distintos. Apesar de estas formulações poderem proporcionar boas descrições [1] do comportamento experimental (à custa, contudo, de um número por vezes

exagerado de parâmetros difíceis de interpretar), este tipo de análise não é o mais fecundo e não será aqui prosseguido, pois são fisicamente pouco prováveis tais associações estritas, do ponto de vista de uma dada massa (macroscópica) de material sob cristalização. É possível um outro tipo de formulação, desenvolvido em primeiro lugar por autores como Hillier [24] e aperfeiçoado e generalizado pelos autores [1,2,12,22], em que se supõe que qualquer fracção elementar, $dX_\alpha(\tau)$, de material acabada de sofrer cristalização primária (α) entre τ e $\tau + d\tau$ inicia de imediato a sua transformação pelo mecanismo secundário (β), de tal modo que

$$X(t) = X_\alpha(t) + \int_0^t X_\beta(t-\tau)\, dX_\alpha(\tau), \tag{8}$$

em que $X_\beta(t-\tau)$ pode ser obtido pelo modelo escolhido para descrever o processo β. Assim, ambos os mecanismos, embora sucessivos do ponto de vista de uma dada massa infinitesimal de material, operam de facto simultaneamente numa dada massa macroscópica do mesmo. Esta formulação pode provar-se ser física e matematicamente equivalente à de Hillier, evitando os seus problemas sérios de convergência dos cálculos na vizinhança de $\tau = t$, quando n_β se torna próximo de 1 [2]. Assim, consoante se adopte o modelo básico de Avrami ou o de Tobin, as expressões finais que se obtêm, são, respectivamente [2,12,22]

$$\begin{aligned} X(t) &= X_{\alpha m}\left[1-\exp\left(-K_\alpha t^{n_\alpha}\right)\right] \\ &+ X_{\beta m} K_\alpha n_\alpha \int_0^t \tau^{n_\alpha - 1} \exp\left(-K_\alpha \tau^{n_\alpha}\right)\left\{1-\exp\left[-K_\beta (t-\tau)^{n_\beta}\right]\right\} d\tau \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} X(t) &= X_{\alpha m}\frac{K_\alpha t^{n_\alpha}}{1+K_\alpha t^{n_\alpha}} \\ &+ X_{\beta m} K_\alpha K_\beta n_\alpha \int_0^t \frac{\tau^{n_\alpha - 1}}{\left[1+K_\alpha \tau^{n_\alpha}\right]^2} \cdot \frac{(t-\tau)^{n_\beta}}{1+K_\beta (t-\tau)^{n_\beta}} d\tau \end{aligned} \tag{10}$$

Qualquer destas equações tem 5 parâmetros físicos ajustáveis mas, de facto, 4 parâmetros bastam, pois a análise de resultados de cristalizações isotérmicas (figura 8) mostrou que se pode tomar $n_\beta = n_\alpha$, sendo possível atribuir um

significado físico preciso a todos eles e relacionar X_{α_m} com a microestrutura interna das esferulites [2,22].

Este formalismo modificado de Hillier pode também ser aplicado a casos em que o processo secundário é um espessamento lamelar típico, proporcional a um logaritmo do tempo [2].

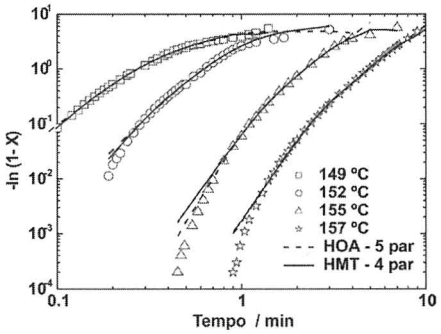


Figura 8 – Cristalização istoérmica do POM – Comparação entre os formalismos originais (modelo de Avrami, tracejado) e modificado (modelo de Tobin, cheio) de Hillier.

III.3 — Simulações de monte carlo

São quase inexistentes na literatura as simulações de Monte Carlo de processos de cristalização, designadamente de polímeros. As dúvidas e controvérsias à volta do modelo formalmente mais correcto para processos simples (de um só mecanismo) originaram alguns estudos de simulação, a que um dos autores também se não furtou [23], com o objectivo de simular o crescimento tridimensional, após nucleação instantânea (no caso mais simples) de esferulites compactas, ou não compactas, compostas por um arranjo de fibrilas, como as que se formam em polímeros e outros compostos cristalizáveis. No caso das esferulites não compactas, a principal característica é a possibilidade de fibrilas de uma esferulite crescerem lado a lado, em direcções arbitrárias, com fibrilas oriundas de esferulites vizinhas, de modo a atingir-se um determinado grau de cristalinidade, que poderá ser uniforme.

O programa de simulação foi escrito em ambiente Matlab©, para aproveitar o respectivo gerador de números aleatórios, bem como as funções de representação gráfica. São parâmetros da simulação o inverso da velocidade de crescimento relativa à aresta de um cubo de volume unitário, o número de núcleos instantâneos, uma estimativa por excesso do número de passos de

tempo necessário até à conclusão do processo, o número de pontos aleatórios do cubo unitário sorteados em cada intervalo de tempo, um número de subdivisões de cada intervalo de tempo (sem afectar o valor da velocidade de crescimento) para uma descretização mais fina, o grau de cristalinidade real no fim do processo e, finalmente, uma estimativa da cumulante, N_{X_n}, do número total de pontos aleatórios que, ao longo do processo, irão caindo no material efectivamente transformado (fibrilas). O programa terá de ser corrido mais que uma vez, até se obter convergência para N_{X_n}. A obtenção de convergência para as previsões de um modelo, e não para as de outros, será significativa em si mesma, dado que se não antecipa a forma da solução final.

Do ponto de vista físico, e para o caso das esferulites não compactas, a hipótese principal implícita no algoritmo é a de que cada esferulite cresce com uma densidade própria de material cristalino (fibrilas oriundas do seu centro ou suas ramificações) que decresce linearmente com o andamento do processo, i.e. proporcional a (1- X), sendo X o grau de avanço da transformação na sua globalidade, definido pelo quociente entre o grau de cristalinidade em cada instante e o seu valor final, χ_s. A justificação física para este eventual comportamento é que as fibrilas principais têm orientação predominante radial (e, assim, divergente), esperando-se também que a frequência das sua ramificação venha afectada desfavoravelmente pela presença nas proximidades de material cristalino da mesma ou de outras esferulites, atendendo a que a múltipla solicitação de material macromolecular por várias superfícies cristalinas concorrentes limita a sua efectiva deposição. Para além disto, o algoritmo permite o livre crescimento das esferulites, com a única restrição de que não mais que uma, e só uma, fibrila atinja qualquer ponto do interior do cubo. É, assim, expressamente tida em conta a possibilidade de as esferulites não serem compactas nem homogéneas desde o início do seu crescimento, embora seja (computacionalmente) possível deixá-las evoluir até um grau de cristalinidade final de 100%, aliás nunca atingido no caso dos polímeros.

Em cada intervalo de tempo, e para cada um dos N pontos aleatórios sorteados (através das suas coordenadas x, y e z no cubo unitário), varrem-se os núcleos iniciais (previamente gerados do mesmo modo) um a um, determinando-se se o seu crescimento poderia ou não *a priori* ter atingido o ponto considerado dentro dos limites do intervalo de tempo corrente. Se sim, determina-se se o foi de facto, gerando um novo número aleatório que, para tal, terá que ser menor que a fracção cristalina intrínseca local da esferulite considerada, i.e. que χ_s (1- X); neste caso, o ponto é contabilizado no contador

dos pontos efectivamente transformados, e o varrimento dos núcleos é interrompido, para não permitir que o mesmo ponto seja de novo atingido por material cristalino. Se o ponto não tiver sido atingido de facto pelo crescimento desse núcleo, prossegue-se com o varrimento dos restantes.

Se, no entanto, o ponto sorteado não puder ter sido atingido pelo crescimento do núcleo considerado no intervalo de tempo corrente, mas sim num dos anteriores, é determinado em qual desses intervalos de tempo anteriores o pode ter sido (por ter caído no interior da coroa esférica correspondente), decidindo-se se o foi de facto exactamente pelo processo referido no parágrafo anterior. Se o tiver sido, o ponto não é contabilizado no intervalo de tempo corrente, mas o varrimento dos núcleos é interrompido, pois o ponto pertence de facto a material que já tinha anteriormente cristalizado; se, no entanto, o ponto não tiver sido atingido, então prossegue-se com o varrimento dos restantes núcleos, pois admite-se que fibrilas de outras esferulites possam (ou não) atingi-lo no intervalo de tempo corrente.

O grau de avanço da transformação, ou fracção transformada, X, é dado em cada instante pelo quociente entre o valor do contador dos pontos atingidos e o seu valor final efectivo, só conhecido no final da própria simulação, o qual deverá convergir para o valor tomado inicialmente. O final da simulação surge espontaneamente, quando se esgota o número total arbitrado (desejavelmente, por excesso) de intervalos de tempo, sem que se verifique qualquer aumento adicional daquele contador.

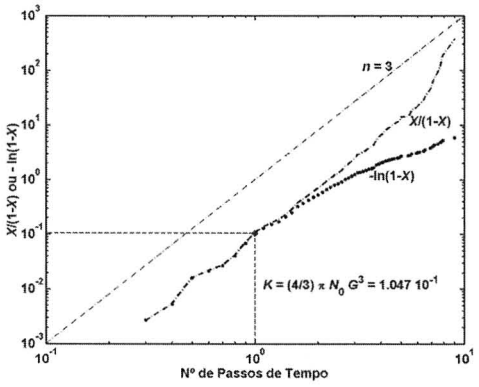


Figura 9 – Resultados de uma simulação de Monte Carlo de cristalização esferulítica (n =3) não compacta, a partir de N_0 = 25 núcleos instantâneos por unidade de volume, com uma velocidade de crescimento G = 0.1 · unidade de comprimento por passo de tempo.

Os resultados destas simulações [23] comprovam que a formação de esferulites compactas (muito mais fácil de simular) é exactamente descrita pelo modelo de Avrami, mas a de esferulites não compactas só pode ser descrita pelo modelo de Tobin (cf. figura 9). Estes resultados poderiam ficar, indefinidamente, como meras curiosidades de reduzido interesse, não fosse o caso de se terem multiplicado muito recentemente as observações directas, por microscopia de força atómica (AFM) de esferulites interpenetrantes [25-28]. É certo que as observações dizem todas respeito a misturas de polímeros e de copolímeros miscíveis, onde tal observação foi possível/mais fácil, mas podemos interrogarmo-nos sobre se o mesmo mecanismo não será também possível em estruturas macromoleculares homogéneas.

III.4 — Cristalização não isotérmica

Como é evidente, este é um modo de cristalização muito mais próximo do real, se bem que aí a velocidade de arrefecimento normalmente não seja constante, como na quase totalidade dos estudos laboratoriais. O grande (e, ao que parece, eterno) debate tem sido sobre a aplicabilidade de dados e formalismos de cristalização isotérmica à cristalização não isotérmica [1,2,29-41]. Mais uma vez, a dúvida é semelhante à de se não saber se podem ou não ser utilizados dados e modelos básicos de cinética química isotérmica (a melhor forma de estudar quantitativamente a cinética, teórica e experimentalmente) na descrição e modelação de reacções não isotérmicas. Pode parecer estranho, mas a dúvida existe. A contribuição dos autores para a dissipação da dúvida (pelo menos a sua) encontra-se, entre outras, nas referências [38,39]. A possibilidade de se prever com razoável aproximação a cinética de cristalizações não isotérmicas a partir de dados isotérmicos de cinética global de cristalização (obtidos por DSC) e de crescimento cristalino (obtidos por microscopia óptica de luz polarizada) parece garantida; a modelação do processo, as calibrações e a quantificação dos efeitos térmicos relevantes têm, no entanto, que ser cuidadas. Estamos, contudo, ainda muito longe de conseguirmos arrefecimentos controlados tão rápidos quanto representativos de muitas cristalizações reais, bem como de modelações suficientemente exactas desses processos.

O modelo teórico mais utilizado na literatura é a formulação do modelo de Avrami para a cristalização não isotérmica introduzida por Nakamura *et al.* [30], mediante uma integração em temperatura da equação diferencial básica do modelo de Avrami. Como os resultados obtidos têm sido pouco satisfatórios,

alguns autores [33,34] chegaram a adoptar formulações semi-empíricas baseadas na equação de Nakamura/Avrami. Contudo, mesmo assim, os resultados obtidos só são satisfatórios em situações pontuais; os parâmetros semi-empíricos têm de ser ajustados para cada material e situação particular de processamento [34], podendo-se questionar a base teórica das formulações em causa. Outros modelos utilizados foram os de Ozawa [29] e Malkin [32]. O primeiro precedeu mas não se distingue da equação de Nakamura quando a nucleação é instantânea, requerendo uma correcção (não antes detectada [2]) para se aplicar à nucleação esporádica, e o segundo faz uso de nada menos que 5 parâmetros (de difícil interpretação, segundo o próprio autor [32]), para um processo de mecanismo único.

Como se mostrou em [2], não é necessária a hipótese isocinética (valor relativo constante das velocidades de crescimento e de nucleação), para se chegar à equação de Nakamura. Aquela hipótese só é mesmo válida para uma nucleação instantânea, ou para uma nucleação esporádica nos estágios embrionários do seu crescimento.

No caso de uma nucleação instantânea, é fácil exprimir o crescimento livre das esferulites em função da temperatura (ou do tempo) [2], e depois corrigi-lo por um dos modelos alternativos possíveis (p. ex. de Avrami ou de Tobin), vindo a variação da fracção transformada, X, com a temperatura, T, expressa, respectivamente, por

$$\int_0^X \frac{dX}{1-X} = \frac{4\pi\rho_s N_0}{\rho_l} F(T); \quad F(T) = \int_{T_f^0}^{T} \frac{1}{\dot{T}} r^2 G(T') dT' \tag{11}$$

ou,

$$\frac{X(T)}{1-X(T)} = \frac{4\pi\rho_s N_0}{\rho_l} \; F(T), \tag{12}$$

onde N_0 é o número de núcleos por unidade de volume de material não transformado e ρ_l e ρ_s são as massas volúmicas do fundido e do material esferulítico, respectivamente, supostas constantes. Nos ensaios comuns de cristalização não isotérmica num DSC, a velocidade de variação da temperatura, $\dot{T}$, (negativa em arrefecimento) é constante, o que simplifica o cálculo, vindo então

$$F(T) = \frac{r^3}{3}; \quad r(T) = \frac{T - T_f^0}{\dot{T}} \overline{G}(T), \tag{13}$$

em que $\overline{G}\ (T)$ é o valor médio da velocidade de crescimento radial das esferulites, no intervalo entre T_f^0 e T. A introdução de (13) em (11) e a resolução do integral da 1ª equação (11) dá, para o modelo de Avrami,

$$-\ln\left[1-X(T)\right]=\frac{4\pi\rho_s N_0}{3\rho_l \dot{T}^3}\left[\overline{G}(T)\right]^3\left(T_f^0-T\right)^3, \qquad (14)$$

que é a equação de Nakamura. A sua forma geral, válida mesmo que $\dot{T}$ não seja constante, e onde n é o expoente de Avrami, é

$$X(T)=1-\exp\left\{-\left[\int_{T_f^0}^{T} Z(T')\frac{1}{\dot{T}}dT'\right]^n\right\}, \qquad (15)$$

onde (com nucleação instantânea) se tem $Z(T)=\left[K(T)\right]^{1/n}$, sendo $K(T)$ a constante cinética da equação de Avrami. No caso da formulação de Tobin, é imediata a modificação que resulta [2].

Nos cálculos de cristalização não isotérmica efectuados pelos autores, a forma da função $Z(T)$ utilizada foi

$$Z(T)=C\exp\left[-\frac{C_1C_2}{C_2+T-T_g}\right]\cdot\exp\left[-\frac{K_g}{T(\Delta T)f}\right] \qquad (16)$$

onde C, C_1 e C_2 são constantes (sendo C_1 e C_2 aproximadamente universais e iguais a 25 [sem unidades] e 30 K, respectivamente), K_g é um parâmetro de nucleação, função das energias das superfícies laterais e de dobras das cadeias e que pode ser obtido de medidas por microscopia óptica de luz polarizada da velocidade, G, de crescimento radial das esferulites a diferentes temperaturas [2, 39], e $f = 2T/(T_f^0+T)$ é um factor que quantifica o decréscimo da entalpia de fusão com a temperatura. Esta formulação permitiu modelar com razoável exactidão o comportamento experimental em cristalizações não isotérmicas com apenas 2 parâmetros – C e n.

Na referência [2], é igualmente desenvolvido o caso da cristalização não isotérmica com nucleação homogénea esporádica a velocidade $\dot{N}(T)=$ constante, mostrando-se que o resultado geral (numa aproximação de 1ª ordem) para o modelo de Avrami é

$$X(T)=1-\exp\left\{-\int_{T_i^0}^{T}\left[\int_{T'}^{T} Z(T'')dT''\right]^{n-1}\frac{\dot{N}(T')}{\dot{T}^n}dT'\right\}, \qquad (17)$$

sendo também imediata a modificação para o caso do modelo de Tobin. A referência [2] também esboça a extensão do formalismo de Hillier (cf. III.2) à cristalização não isotérmica, para os casos em que o material sofra processos de cristalização secundária.

As Figuras 10-12 ilustram a qualidade dos resultados experimentais e das previsões teóricas [40] com amostras de POM, PE e poli(éter-éter-cetona), PEEK. As mesmas figuras quantificam também um dos efeitos térmicos anteriormente discutidos. Em [41], são apresentados resultados para um PP.

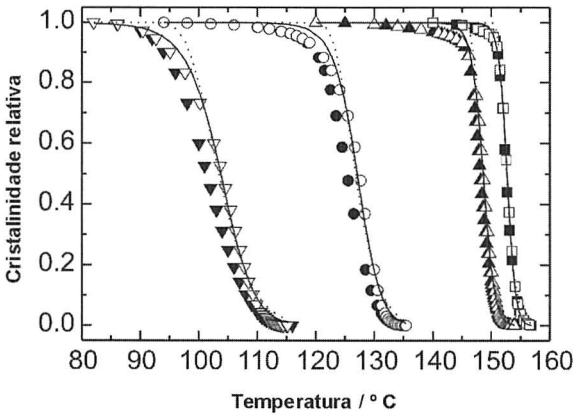


Figura 10 – Cristalização não isotérmica do POM ás velocidades de varrimento de -1 (□), -5 (△), -50 (○) e -100 K/min (▽). Os símbolos a cheio são resultados não corrigidos e os restantes são para resultados corrigidos com a resistência térmica da amostra (24.72 K/W). Massa da amostra = 4.328 mg. A linha a tracejado é o ajuste obtido com a equação de Nakamura. A linha a cheio é o ajuste obtido com a formulação não isotérmica de Tobin. Os ajustes representados foram efectuados sobre dados com a temperatura devidamente corrigida. Adaptado da referência [40] com a autorização da Elsevier.

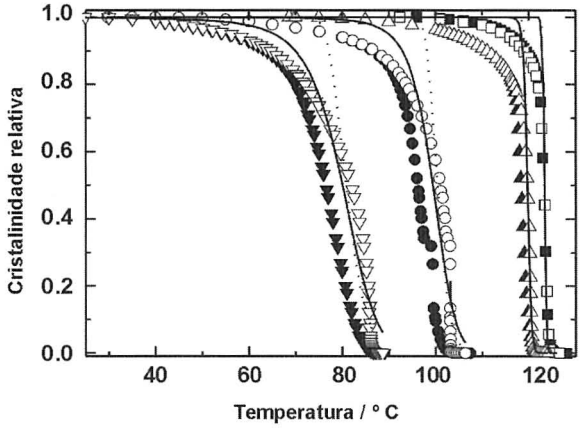


Figura 11 – Cristalização não isotérmica do PE às velocidades de arrefecimento de -1 (□), -5 (△), -50 (○) e -100 K/min (▽).Os símbolos a cheio são resultados não corrigidos e os restantes são para resultados corrigidos com a resistência térmica da amostra (11.5 K/W). Massa da amostra = 6.078 mg. A linha a tracejado é o ajuste obtido com a equação original de Nakamura. A linha a cheio é o ajuste obtido com a formulação não isotérmica de Tobin. Os ajustes representados foram efectuados sobre dados com a temperatura devidamente corrigida. Adaptado da referência [40] com a autorização da Elsevier.

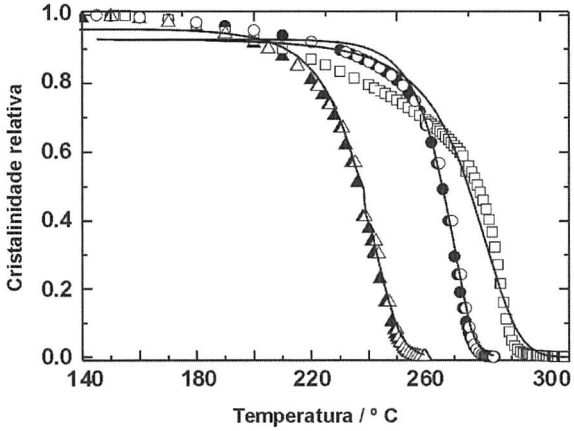


Figura 12 – Cristalização não isotérmica do PEEK às velocidades de arrefecimento de –5 (□), -50 (○) e –100 K/min (△).Os símbolos a cheio são resultados não corrigidos e os restantes são para resultados corrigidos com a resistência térmica da amostra (32.45 K/W). Massa da amostra = 9.987 mg. A linha a cheio é o ajuste obtido com a formulação não isotérmica de Tobin aplicada sobre dados com a temperatura devidamente corrigida. Adaptado da referência [40] com a autorização da Elsevier.

III.5 — Velocidade de crescimento cristalino e densidade de nucleação

A secção anterior e as referências [2,39,42,43] discutem detalhadamente as relações estreitas entre as dependências da velocidade de crescimento radial das esferulites e do tempo de meia cristalização relativamente à temperatura. A principal conclusão é que as linhas representativas da variação de $1/t_{50\%}$ (medidos por DSC e directamente relacionáveis com os valores teóricos de K, cf. figura 13) e de G têm quase o mesmo declive, estando deslocadas (numa escala logarítmica) de um valor (cf. figuras 14 e 15) do qual se pode calcular [42,43] a densidade de nucleação (N_0, para uma nucleação instantânea),

$$N_0 \propto \exp\left[3\ln\left(\frac{1/t_{50\%}}{G}\right)\right] \qquad (18)$$

para a qual se consegue detectar um aumento gradual à medida que a temperatura de cristalização diminui. Estes cálculos foram confrontados, com bons resultados, com medições por microscopia óptica de luz polarizada em secções de amostras cristalizadas em condições controladas (num DSC) [42,44] e processadas por moldação rotacional [43], tendo na devida conta a correcção das contagens de esferulites numa secção plana para uma amostra tridimensional [45-48].

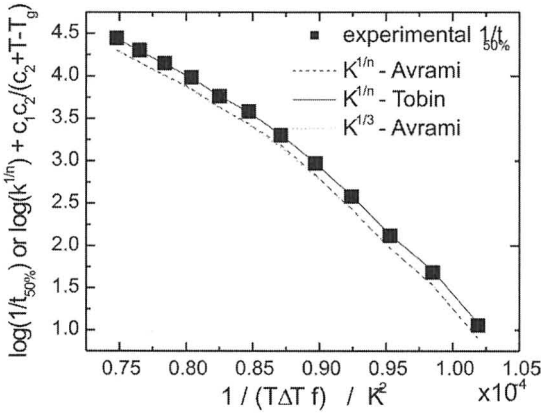


Figura 13 – Valores do logaritmo do inverso do tempo de meiacristalização obtidos a partir de ensaios de DSC de cristalização isotérmica do MDPE e valores de $\ln(k)^{1/n}$ obtidos a partir do ajuste aos resultados experimentais das equações de Avrami e de Tobin. Para $\ln(K)^{1/3}$ só estão representados os valores obtidos com a equação de Avrami. Todos os resultados estão representados em função de $1/(T\Delta T f)$. Tempo em minutos. Adaptado da referência [42] com a autorização da Elsevier.

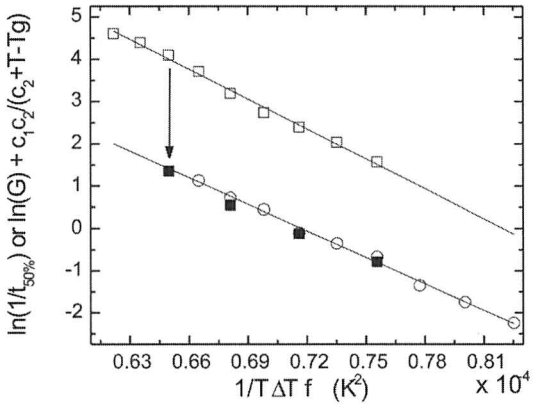


Figura 14 – Comparação dos valores do logaritmo do inverso do tempo de semicristalização (□) com os valores do logaritmo da velocidade de crescimento (○) para a cristalização isotérmica do POM. O gráfico do tempo de semicristalização, subtraído da contribuição do número médio de núcleos, fica coincidente com o gráfico da velocidade de crescimento (■). Os valores experimentais da densidade de núcleos foram medidos para as temperaturas de 151 °C, 153 °C, 155°C e 157 °C. Tempo em minutos e *G* em mm/min. Adaptado da referência [42] com a autorização da Elsevier.

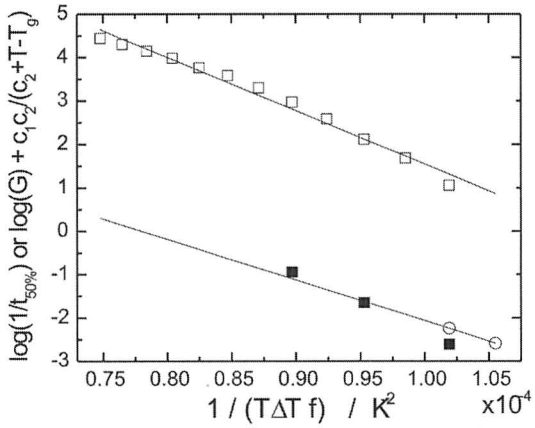


Figura 15 – Comparação dos valores do logaritmo do tempo de meiacristalização (□) com os valores do logaritmo da velocidade de crescimento (○) para a cristalização isotérmica do MDPE. O gráfico do tempo de semicristalização, subtraído da contribuição do número médio de núcleos, fica coincidente com o gráfico da velocidade de crescimento (■). Os valores experimentais da densidade de núcleos foram medidos para as temperaturas de 113 °C, 115 °C e 117 °C. Tempo em minutos e *G* em mm/min. Adaptado da referência [42] com a autorização da Elsevier.

Na referência [43], mostrou-se mesmo ser possível prever, a partir de um conjunto de experiências simples e do tratamento conveniente dos resultados obtidos, a dimensão média das esferulites formadas na secção de uma peça espessa cristalizada em condições quiescentes e com um gradiente térmico constante.

III.6 — Resumo e conclusões gerais

A modelação cinética global de processos de cristalização de polímeros tem avançado consideravelmente nos últimos anos, sendo cada vez mais detalhadas e fisicamente consistentes as descrições matemáticas dos processos, embora ainda muito longe de uma descrição exacta. Está demonstrada a necessidade de a modelação não descurar os efeitos térmicos específicos próprios de um processo exotérmico no seio de materiais maus condutores de calor, bem como a potencialidade da aplicação simultânea de técnicas de análise térmica e de observação microscópica dos materiais.

IV — Duas novas áreas de investigação activa

No reduzido espaço ainda disponível, não é possível ser-se exaustivo numa enumeração e apresentação, mesmo sucinta, das áreas de investigação que mais atenção atraem presentemente. As duas a seguir referidas foram eleitas pelos próprios autores, assim como por muitos outros investigadores.

IV.1 — Cristalização sob esforços de corte

O desenvolvimento recente de aparelhos dedicados tem potenciado um conjunto de trabalhos com informação relevante para o estudo da cristalização de polímeros induzida por esforços de corte [49,50]. Estes estudos têm estado essencialmente limitados à análise do efeito da memória de esforços de corte (induzida em polímeros fundidos a uma temperatura superior à temperatura de fusão) na cinética de nucleação e crescimento em condições nominalmente isotérmicas e para graus de sobrearrefecimento baixos. Os resultados obtidos apontam para um mecanismo de nucleação activado reologicamente. O suporte para esta conclusão é a existência de estruturas percursoras de estruturas

semicristalinas a temperaturas superiores à temperatura de fusão termodinâmica [51].

Paralelamente, os reómetros de pratos paralelos e de cone e prato têm também sido utilizados [52]. Os trabalhos publicados têm-se cingido à cristalização isotérmica, tendo problemas experimentais importantes como a calibração térmica dos aparelhos e a avaliação da temperatura real da amostra sido desprezados, o que limita a validade e alcance das suas conclusões. De facto, mostrou-se recentemente que a contabilização destes factores é importante para a análise do efeito que pequenas deformações (~2%) impostas por esforços de corte têm na cristalização de polímeros [53,54].

O registo experimental e avaliação do efeito de esforços de corte controlados na solidificação de polímeros é um assunto que tem interessado os autores desta contribuição, perspectivando-se a curto prazo a utilização de um "shear-DSC", especialmente concebido, para obter informação quantitativa sobre o efeito da intensidade e duração de esforços de corte na cristalização isotérmica e não isotérmica de polímeros [55].

IV.2 — Cristalização em nanocompósitos

Os materiais compósitos de base polimérica (normalmente na matriz) desde há muito que atraem interesse industrial/comercial e científico, por apresentarem propriedades (não apenas mecânicas) especiais, que possibilitam a sua aplicação como materiais retardadores de chama, membranas, ou nas indústrias opto-electrónicas [56,57]. Nos últimos anos, começaram a ser activamente investigados materiais nanocompósitos de matriz polimérica com cargas inorgânicas de dimensões nanométricas [58], cujas propriedades revelam uma grande dependência da dimensão, forma, composição e estado de aglomeração da carga, para além do grau de adesão interfacial [59]. Nestes casos, a utilização de nanocargas confere propriedades por vezes peculiares e que não podem ser facilmente compreendidas ou previstas utilizando as convencionais regras ou leis de mistura referidas aos componentes presentes, em virtude das interacções interfaciais desempenharem um papel ainda mais determinante sobre as propriedades macroscópicas do material.

Recentemente, no domínio dos nanocompósitos de matriz polimérica semi-cristalina, vários nanocompósitos à base de poliamidas têm vindo a ser preparados (p. ex. por polimerização *in situ*) e estudados, com cargas de vários tipos, designadamente de SiO_2. Nestes estudos, assume agora cada vez maior

relevância a compreensão e quantificação da influência das cargas sobre o comportamento térmico dos materiais, avultando como principal observação e conclusão que cargas de dimensões nanométricas, geradoras de interfaces de área muitíssimo elevada, têm um efeito verdadeiramente volúmico, e muito intenso, sobre todos o tipos de comportamento térmico, desde a transição vítrea à cristalização. No primeiro aspecto, parece poder deduzir-se que a presença das nanocargas tem reflexos, provavelmente não apenas topológicos, sobre a mobilidade macromolecular da matriz e, no segundo, a sua influência inclui uma intensificação significativa da nucleação e consequente aceleração da cinética da cristalização [60,61], para concentrações não muito elevadas da carga inorgânica.

V — Bibliografia

[1] J. A. Martins, Cristalização Isotérmica e Não Isotérmica de Polímeros de Engenharia, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, **1991**.

[2] J. A. Martins, Cristalização de Polímeros: Estudo Experimental e Modelação Teórica, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, **1996**.

[3] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *Thermochim. Acta.* **1999**, *332*, 179.

[4] J. A. Martins, M. J. A. Malheiro, J. C. Teixeira, J. J. C. Cruz Pinto, *Thermochim. Acta.* **2002**, *391*, 97.

[5] M. J. A. Malheiro, J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, no prelo, *Thermochim. Acta.*

[6] M. J. A. Malheiro, J. A. Martins, J. C. Teixeira, *6th Mediterranean* Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, **2003**, Poster P6-2, 165.

[7] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91* (1), 125.

[8] S. A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29*, 1259.

[9] H. Johnson *et al.*, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1041.

[10] J. M. Kenny, A. Maffezzoli, *Polym. Eng. Sci.* **1991**, *31*, 607.

[11] Y. Mubarak *et al.*, *Polymer.* **2001**, *42*, 3171.

[12] J. J. C. Cruz Pinto, J. A. Martins, M. J. Oliveira, *Colloid & Polym. Sci.* **1994**, *272*, 1.

[13] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd Ed., Springer, Berlin, **2003**.

[14] J. D. Menczel, T. M. Leslie, *J. Thermal Anal.* **1993**, *40*, 957.

[15] J. D. Menczel, *J. Thermal Anal.* **1997**, *49*. 193.

[16] C. A. Angell, Curr. Opin. Solid State & Mat. Sci. **1996**, 1, 578.

[17] A. N. Kolmogoroff, Izvest. Akad. Nauk. SSR., Ser. Math. **1937**, 1, 335.

[18] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. AIME.* **1939**, *135*, 416.

[19] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103 ; **1940**, *8*, 212 ; **1941**, *9*, 177.

[20] U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1945**, *41*, 365.

[21] M. C. Tobin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12*, 399 ; **1976**, *14*, 2253 ; **1977**, *15*, 2269.

[22] J. J. C. Cruz Pinto, J. A. Martins, *Crystallization of Polymers* (Nato ASI - Ed. M. Dosière), 257, Kluwer Academic Publishers, **1993**.

[23] J. J. C. Cruz Pinto, Notas sobre a Simulação de Cristalização Esferulítica Tridimensional, Relatório Interno, Universidade de Aveiro, **1998**.

[24] I. H. Hillier, *J. Polym. Sci.Part A.* **1965**, *3*, 3067.

[25] D. A. Ivanov, B. Nysten, A. M. Jonas, *Polymer.* **1999**, *40*, 5899.

[26] T. Ikehara, T. Nishi, *Polym. J.* **2000**, *32* (8), 683.

[27] Y. Terada, T. Ikehara, T. Nishi, *Polym. J.* **2000**, *32* (10), 900.

[28] T. Ikehara, Y. Nishikawa, T. Nishi, *Polymer.* **2003**, *44*, 6657.

[29] T. Ozawa, *Polymer.* **1971**, *12*, 150.

[30] K. Nakamura *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, *16*, 1077 ; **1973**, *17*, 1031 ; **1974**, *18*, 615.

[31] J. N. Hay, *Crystallization from the Melt* (Ed. R. L. Miller), 69, Gordon & Breach Ltd., **1979**.

[32] A. Malkin *et al.*, *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 1402.

[33] B. Monasse, J. M. Haudin, *Colloid & Polym. Sci.* **1986**, *264*, 117.

[34] N. Billon. P. Barq, J. M. Haudin, *Int. Polymer Processing.* **1991**, *VI*, 348.

[35] R. M. Patel, J. E. Spruiell, *Polym .Eng. Sci.***1991**, *31*, 730.

[36] C.F. Friedl, N. J. McCaffrey, *SPE ANTEC*, 330, **1991**.

[37] T. W. Chan, A. I. Isayev, *SPE ANTEC*, 1148, **1992**.

[38] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *J. Thermal Anal.***1993**, *40*, 621.

[39] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, M. J. Oliveira, *J. Thermal Anal.* **1993**, *40*, 629.

[40] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *Polymer.* **2000**, *41*, 6875.

[41] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *J. Macromol. Sci. Phys.* **2000**, *B39* (5&6), 711.

[42] J. A. Martins, J. J. C. Cruz Pinto, *Polymer.* **2002**, *43*, 3999.

[43] J. A. Martins, M. C. Cramez, M. J. Oliveira, R. J. Crawford, *J. Macromol. Sci. Phys.* **2003**, *B42* (2), 367.

[44] S. Chew, J. R. Griffiths, Z. K. Stachurski, *Polymer.* **1989**, *30*, 874.

[45] E. N. Gilbert, *Ann. Math. Stat.* **1962**, *33*, 958.

[46] R. E. Miles, *Auppl. Adv. Appl. Probab.* **1972**, 243.

[47] J. Møller, *Adv. Appl. Probab.* **1989**, *21*, 37.

[48] R. van de Weygaert, *Astron. Astrophys.* **1994**, *283*, 361.

[49] S. Liedauer, G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, *Int. Polym. Process.* **1995**, *10*, 243.

[50] G. Kumaraswamy, R. K. Verna, J. A. Kornfield, *Rev. Sci. Inst.* **1999**, *70*, 2097.

[51] J. A. Kornfield, G. Kumaraswamy, A. M. Issaian, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 6383.

[52] E. Koshner, R. Fulchiron, *Polymer.* **2002**, *43*, 6931.

[53] J. A. Martins, W. Zhang, V. Carvalho, A. M. Brito, F. O. Soares, *Polymer.* **2003**, *44*, 8071.

[54] W. Zhang, J. A. Martins, *Termochim. Acta.* **2004** (*in press*).

[55] J. A. Martins, A. M. Brito, W. Zhang, Bienal Meeting of the Institute of Physics – Polymer Physics Group, Reading, U. K., **2003**, Poster #2, p. 15.

[56] R. B. Seymour, *Polymer Composites - New Concepts in Polymer Science*, VSP Ultecht, Netherlands, **1990**.

[57] B. Z. Yang, *Advanced Polymer Composites : Properties and Applications*, ASM International: Materials Park (OH), **1994**.

[58] SpecialEdition: Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, Chem. Mater. **2001**, 13 (10).

[59] R. E. Shalim, *Polymer Matrix Composites*, Chapman & Hall, **1995**.

[60] T. D. Fornes, D. R. Paul, *Polymer.* **2003**, *44*, 3945.

[61] A. C. C. Esteves *et al.*, submetido, *Composites Eng. B.*

Fernando B. Dias [a]
João C. Lima [b]
Inés F. Piérola [c]
Arturo Horta [c]
António L. Maçanita *[d]

III.6 — DINÂMICA DE POLISILOXANOS

I — INTRODUÇÃO

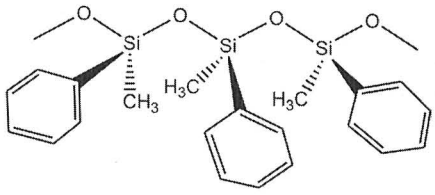
As cadeias de siloxano constituem a base de muitos materiais elastómeros devido às suas excelentes propriedades elásticas que se mantêm, mesmo a baixas temperaturas, próximas da transição vítrea do polímero linear.[1] O polímero de siloxano mais usado é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS), cuja temperatura de transição vítrea é – 123 °C para cadeias de alto peso molecular.

Outras propriedades como a sua hidrofobicidade, a alta permeabilidade ao oxigénio e a sua baixa tensão superficial, justificam a aplicação dos siloxanos em áreas tão diversas como a cosmética, a utilização como vedantes ou em juntas de dilatação, e ainda como materiais biomédicos.

Entre os vários siloxanos há diferenças que dependem da natureza dos substituintes laterais, mas a sua característica comum de serem elastómeros pode atribuir-se à natureza da sua "cadeia principal" (*backbone*). As propriedades elásticas dos silicones provêm da estrutura Si-O, que é muito mais "flexível" do que a estrutura C-C, típica de muitos outros polímeros, entre os quais os vinílicos. A flexibilidade resulta de um conjunto de características destas moléculas. Em primeiro lugar, as barreiras torsionais das ligações Si-O são baixas, de apenas algumas décimas de kcal, quando comparadas com várias kcal no caso das ligações C-C.[2] Devido a estas baixas barreiras torsionais, os estados torsionais (rotâmeros) não são claramente definidos, ou seja, a superfície conformacional da cadeia é quase plana, tanto no caso do PDMS, [2] como no

[a] Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, Portugal
[b] Departamento de Química, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Portugal
[c] Dept. Fisicoquímica, Universidad a Distancia, (UNED), Madrid, Espanha
[d] Centro de Química Estrutural, Departamento de Engenharia Química, IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

de outros dialquil-polisiloxanos.[3-7] Em segundo lugar, os impedimentos estereoquímicos entre grupos laterais, que numa cadeia principal do tipo C-C limitam os movimentos internos da cadeia, são no caso das cadeias Si-O muito menores.[2] Isto resulta, por um lado, dos grupos laterais estarem mais distantes da cadeia principal (as ligações Si-C são mais longas do que as C-C), e, por outro, destes grupos laterais distarem mais uns dos outros (a ligação Si-O é mais longa do que a C-C, e o ângulo de ligação Si-O-Si é mais aberto do que o tetraédrico). Em terceiro lugar, para as distâncias que habitualmente separam os grupos laterais, as interacções entre eles são mais atractivas do que repulsivas.[2] Esta atracção é especialmente importante quando o substituinte é um grupo fenilo.[8,9] Assim, no poli(metilfenilsiloxano) (PMPS), ver Esquema I, a interacção dominante que determina as propriedades conformacionais desta cadeia é a atracção entre grupos fenilo consecutivos.[8,9] Sendo a atracção entre os anéis fenilo mais forte do que as outras interacções, a superfície conformacional da cadeia de PMPS não é tão plana como a de PDMS, apresentando um vale mais ou menos profundo (c.a., 3 kcal/mol), que corresponde aos estados conformacionais nos quais os dois anéis fenilo consecutivos estão a curta distância.[9] No entanto, uma barreira de 3 kcal/mol, ainda que muito maior que as do PDMS, é ainda pequena quando comparada com as barreiras das cadeias C-C. Por isso, para o PMPS é ainda válido o que se disse para o PDMS, que os estados rotacionais não estão claramente definidos. Assim, nos mapas de energia conformacional correspondentes às díadas (duas unidades monoméricas consecutivas) de PMPS observa-se que, em amplos intervalos dos ângulos torsionais, as variações de energia são inferiores a 0,5 kcal/mol.[9] Finalmente,



Esquema I – Estrutura da tríada isotática.

a estrutura siloxânica é flexível, não só pela sua facilidade de torção, mas também pela sua possibilidade de "dobragem", dado que o ângulo Si-O-Si sofre flutuações tão grandes que pode inverter-se. Por isso, os modelos moleculares que são rígidos com respeito aos ângulos de ligação não são realistas. É necessário considerar estruturas relaxáveis que, além dos saltos torsionais,

incluam distorções (pequenas) das distâncias e ângulos de ligação.[4-7,9] Esta estrutura flexível permite também que ocorram certas sequências de estados torsionais, cuja estabilidade é determinada mais pelo acoplamento, ou interacção, entre os grupos laterais da sequência do que pela estabilidade dos estados rotacionais da cadeia principal propriamente ditos (os quais nem sequer são bem definidos). Desta forma, ocorrem conformações de tríadas (três unidades monoméricas consecutivas), que no caso do PMPS são particularmente estáveis devido às interacções entre os anéis fenilo, [9] e conformações de tétradas e sequências ainda mais longas nos poli(di-alquil siloxanos), cuja estabilidade é determinada por acoplamentos estereoquímicos entre os grupos alquilo laterais.[6,7]

A flexibilidade das cadeias de siloxano é tal que é necessária resolução temporal na gama dos picosegundos para que seja possível estudar a sua dinâmica. O substituinte fenilo do PMPS tem o interesse acrescentado de ser um cromóforo que permite estudar o polímero com ferramentas fotofísicas [10,11] e, por isso, a emissão de fluorescência do PMPS (figura 1) tem recentemente recebido bastante atenção.[12-25] Como o cromóforo está ligado directamente à cadeia principal, o estado e o movimento dos grupos fenilo que se detectam por fluorescência é consequência dos estados conformacionais e dinâmica da mesma cadeia. A formação de excímeros, por pares de anéis fenilo, depende assim da distribuição de estados conformacionais no equilíbrio ou da dinâmica das transições entre estes estados, consoante o tempo de vida do cromóforo excitado seja mais curto ou mais longo do que o tempo médio requerido para a inter-conversão de estados conformacionais.

Para que entre dois cromóforos se forme um excímero, as ligações da cadeia principal têm de rodar de modo que os dois anéis fenilo se situem a uma distância curta na conformação "tipo sanduíche" típica dos excímeros. Devido à grande abertura do ângulo Si-O-Si, os planos de dois anéis fenilo consecutivos no PMPS não atingem um paralelismo perfeito quando adoptam a conformação "tipo sanduíche".[12] Igualmente, dois anéis fenilo consecutivos do PMPS conservam uma certa liberdade rotacional na dita conformação "tipo sanduíche".[26] Ambos os efeitos são opostos ao que sucede numa cadeia de C-C, como por exemplo o poliestireno, no qual os planos dos dois anéis fenilo consecutivos são paralelos e a sua rotação é drasticamente impedida. Modelizar a cadeia de polímero através de uma estrutura relaxável, em vez de fixa, deverá ser especialmente necessário para a análise das conformações que formam excímero. Nestas conformações, as distâncias entre anéis fenilo são muito

curtas, de modo que pequenos deslocamentos em relação aos comprimentos de ligação fixos, ângulos de ligação fixos, e isómeros rotacionais determinados devem ser importantes para a sua estabilidade relativa. Por isso adoptaremos aqui um modelo de estrutura relaxável com o objectivo de analisar as conformações que intervêm na formação de excímeros no PMPS.

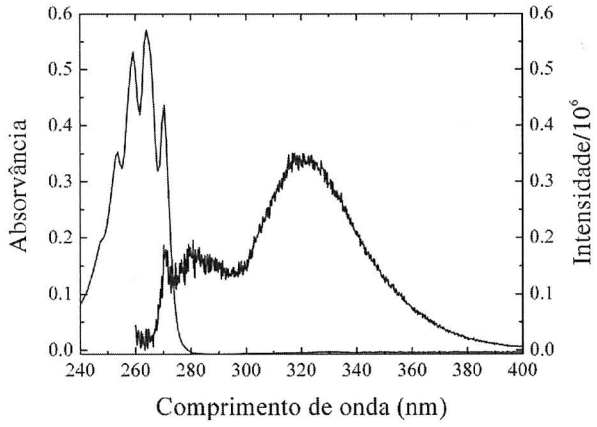


Figura 1 – Espectros de absorção e de fluorescência do PMPS25 em metilciclohexano (MCH) a 20°C. A emissão do fenilo apresenta um máximo a 282 nm e a do excímero a 321 nm.

A caracterização da cinética do processo pelo qual a cadeia de PMPS entra numa dessas conformações, adequadas à formação de excímero, foi o objectivo principal do estudo descrito nesta contribuição. O estudo consiste, por um lado, na determinação experimental de decaimentos de fluorescência na escala de picosegundos e sua interpretação com base em esquemas cinéticos que permitam obter as constantes de velocidade do processo. Consiste, por outro, na análise destes resultados através de simulação molecular que permita obter uma visão estrutural do referido processo. Nesta análise utilizámos a dinâmica molecular (DM) para obter a frequência de transições entre os estados conformacionais.

O cálculo destas frequências não é tão directo nestes sistemas como o é em cadeias C-C, porque, não estando delimitados estados conformacionais estáveis nos siloxanos, não há "saltos" claros entre estados conformacionais que permitam definir as mesmas transições. No estudo da distribuição dos ângulos rotacionais das ligações da cadeia principal do PMPS observou-se que todos os valores do ângulo rotacional têm uma probabilidade apreciável.[27,28] Ainda

que a distribuição tenha máximos próximos dos tradicionais estados t, g^+, g^-, os vales intermédios mantêm uma altura considerável.[27,28] Esta dificuldade na definição das transições entre estados pode, no entanto, ser resolvida mediante uma análise adequada das trajectórias de DM, como mais tarde veremos.

A cinética de formação de excímero, entre dois cromóforos consecutivos (díada), pode analisar-se considerando a rotação de uma ligação da cadeia principal com início numa conformação não excimérica para outra que dê excímero. De facto, no PMPS, as duas ligações O-Si-O da díada rodam de um modo concertado, tal que os grupos laterais não se deslocam, um em relação ao outro, à mesma velocidade a que roda cada uma das ligações individuais.[27,28] O tempo decorrido na rotação de uma ligação é quase uma ordem de grandeza mais curto do que o tempo requerido para que dois fenilos se aproximem até a uma conformação de excímero.[27,28] Isto representa uma dificuldade acrescida para a análise das transições de DM.

A primeira parte desta contribuição é dedicada ao estudo da dinâmica das cadeias de siloxano utilizando fluorescência com resolução temporal de picosegundos. Apresentam-se dados para a díada individual (PMPS2), para ciclos de siloxano (CPMPS3), e para polímeros de diferentes comprimentos de cadeia (PMPSN, N = 25, 82, 1285), descrevendo-se também a análise cinética dos dados para estes sistemas. Mostra-se assim que os decaimentos multi-exponenciais observados contêm informação valiosa, que se pode traduzir em parâmetros com significado para a dinâmica molecular, tais como constantes de velocidade e energias de activação para a formação de excímeros entre grupos fenilo vizinhos não impedidos e impedidos.

Na segunda parte da contribuição, analisamos em primeiro lugar, com ajuda de DM, os movimentos da cadeia principal e dos grupos laterais que conduzem à formação e dissociação das conformações adequadas para o excímero. Procuraremos com esta análise responder a várias perguntas. Primeira, que parâmetros moleculares são necessários para definir a referida formação e dissociação? Basta definir a distância escalar entre os centros de massa dos dois grupos fenilo, ou é necessário definir também o ângulo que formam os planos de ambos os anéis? Que combinações especiais dos dois ângulos rotacionais de uma díada da cadeia principal conduzem à formação e dissociação da conformação adequada para o excímero? Há outras combinações particulares de ângulos rotacionais em sequências mais longas, tríada, tétrada, etc, que possam contribuir apreciavelmente para conformações de excímero não incluídas nas díadas? O segundo aspecto que tratamos é o de estimar, mediante DM, alguns

dos parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente. Nestes sistemas poliméricos, os decaimentos de monómero e excímero, determinados experimentalmente com resolução temporal na gama dos picosegundos, mostram que a contribuição mais importante para a formação de excímero é cinética, resultante de uma transição conformacional monómero → excímero, mas que há também uma contribuição apreciável de monómeros que não podem efectuar a mesma transição conformacional durante o tempo de vida do cromóforo (monómeros isolados), e que há também uma contribuição estática, devida à excitação directa de parelhas de monómeros associados no estado fundamental (dímeros pré-formados). As questões a responder são: é possível identificar estas contribuições nas trajectórias de DM? Se sim, podemos obter estimativas para a constante de velocidade de formação de excímero, assim como para a proporção de monómeros isolados e a proporção de dímeros pré-formados, para comparar com os valores experimentais destas mesmas grandezas? Iremos desenvolvendo as respostas possíveis a estas perguntas ao longo da contribuição.

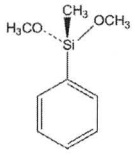
II — Fluorescência resolvida no Tempo de fenilsiloxanos

A dependência temporal da fluorescência de cromóforos covalentemente ligados a cadeias de polímero, pode ser utilizada com grande potencial, como observável das propriedades dinâmicas que ocorrem na gama temporal do picosegundo ao nanosegundo, desde que a correlação existente entre as propriedades fotofísicas e as características dinâmicas da cadeia possa ser traduzida em parâmetros com significado físico.[29]

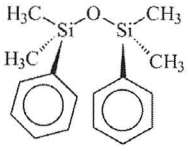
Uma das metodologias mais utilizadas, consiste no estudo da formação de excímero intramolecular, na qual a aproximação dos dois cromóforos está directamente ligada à dinâmica da cadeia. Os processos dinâmicos que permitem a aproximação física dos cromóforos, podem ser directamente quantificados através da emissão de fluorescência do monómero e do excímero, desde que um modelo físico adequado possa ser aplicado para descrever a dependência temporal da concentração das espécies no estado excitado, uma vez que a fluorescência é directamente proporcional à concentração de estado excitado de cada uma das espécies.

O problema fundamental na aplicação desta metodologia, reside na complexidade dos decaimentos de fluorescência em macromoléculas,

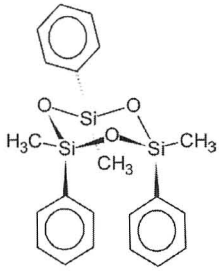
revelando-se de extrema utilidade o estudo de compostos modelo (oligómeros), por possuírem decaimentos de fluorescência mais facilmente racionalizáveis.[17] No caso dos PMPS, o ajuste dos decaimentos fluorescência, medidos quer na emissão do monómero quer na emissão do excímero, exige a utilização de somas de três exponenciais, obtendo-se assim dos mesmos nove parâmetros (três tempos de decaimento e seis factores pré-exponenciais), que são funções complexas das constantes de velocidade intervenientes na cinética e directamente ligadas à dinâmica da cadeia.[21-25] A complexidade evidenciada, levou por isso ao estudo prévio de compostos modelo, o monómero (MS) [17], a díada (PMPS2) [18] e a tríada (CMPS3) [23], que permitiram o desenvolvimento dos modelos físicos adequados à racionalização dos dados acima referidos. Nas secções seguintes iremos descrever em maior detalhe o estudo destes compostos.



MS



PMPS2



trans-CMPS3

Esquema II

II.1 — Dinâmica de uma díada simples (PMPS2) [18]

A díada (PMPS2), contendo apenas dois cromóforos, é o mais simples oligómero das cadeias de polisiloxano com a capacidade de formar excímero. Na figura 2, encontra-se representada a análise global dos decaimentos da díada em metilciclohexano (monómero e excímero), obtidos a 20 °C.

Ambos os decaimentos são bi-exponenciais, com uma componente rápida (110 ps) que aparece como um tempo de decaimento no monómero e como um tempo de formação no excímero, estando por isso directamente ligada ao processo de formação de excímero, e por uma componente mais lenta (10.75 ns) que surge como tempo de decaimento em ambas as espécies.

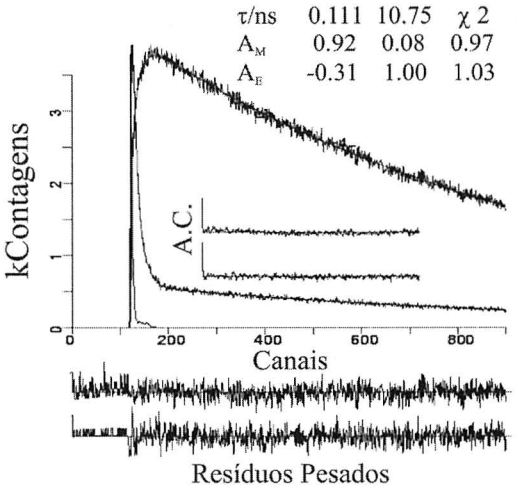
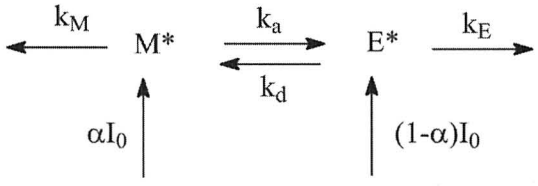


Figura 2 - Análise global dos decaimentos de fluorescência do PMPS2 em metilciclohexano, a 20 °C, medidos aos comprimentos de onda de emissão do monómero e do excímero.

Neste caso, os dados recolhidos, são facilmente racionalizáveis através de um modelo físico bastante simples (Esquema III). Após a absorção de um fotão (αI_o), o monómero no estado excitado (M*), poderá decair para o estado fundamental (k_M), ou, em alternativa, e após a aproximação de um outro monómero no estado fundamental (k_a), dar origem a um excímero (E*). Este, por sua vez, poderá decair para o estado fundamental (k_E), ou reverter, por dissociação (k_d), para o monómero no estado excitado. No Esquema III, para além dos processos descritos, considera-se ainda a possibilidade da formação de excímero ocorrer através da absorção directa de um fotão por uma fracção 1-α de dímeros pré-formados (D).[18]



Esquema III

A dependência temporal das concentrações de monómero e excímero no estado excitado pode ser descrita através da equação 1.

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} M^* \\ E^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_M + k_a) & k_d \\ k_a & -(k_d + k_E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M^* \\ E^* \end{bmatrix} \quad (1)$$

de cuja integração se obtém,

$$\begin{bmatrix} M^* \\ E^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} \\ e^{-\lambda_2 t} \end{bmatrix} \quad (2)$$

onde, λ_1 e λ_2, representam os valores próprios da matriz de transformação (eq. 1), e os factores pré-exponenciais a_{ij} (i,j = 1,2), representam os coeficientes da combinação linear de M* e E* quando escritos na base dos vectores próprios, devendo obedecer às condições iniciais de normalização:

$$a_{11} + a_{12} = \alpha \quad (3)$$

$$a_{21} + a_{22} = 1 - \alpha \quad (4)$$

Os valores próprios são as raízes da equação característica da matriz de transformação,

$$\lambda^2 + \lambda(X + Y) + XY - k_a k_d = 0 \quad (5)$$

onde,

$$X = k_a + k_M ; \quad Y = k_d + k_E \quad (6)$$

Os factores pré-exponenciais a_{ij}, podem também ser escritos em função de k_a, k_d, k_M, k_E e α, sendo as respectivas expressões obtidas através da resolução da igualdade (7).

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{13} & a_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\lambda_1 & 0 \\ 0 & -\lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_M + k_a) & k_d \\ k_a & -(k_d + k_E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{13} & a_{14} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Da equação 2, verifica-se que no sistema em causa, os decaimentos de fluorescência deverão ser descritos por somas de duas funções exponenciais, obtendo-se deste modo seis parâmetros experimentais: os dois tempos de decaimento ($\tau_1 = 1/\lambda_1$ e $\tau_2 = 1/\lambda_2$) e os quatro factores pré-exponenciais (a_{ij}). Utilizando os resultados experimentais, as equações (5) a (7), as condições de normalização (3) e (4) ainda medindo o tempo de vida do composto modelo dos monómeros presentes na cadeia de polímero (MS), no qual a formação de excímero não é possível, o modelo cinético pode ser completamente resolvido.

Na Tabela I, são apresentados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos obtidos a partir da análise dos decaimentos do PMPS2 em MCH, em função da temperatura.

II.2 — Dinâmica de um trisiloxano cíclico (CPMPS3) [23]

A tríada (CMPS3) apresenta uma estrutura cíclica, tendo sido identificados por ^{1}H NMR os isómeros cis-CMPS3, em que todos os monómeros podem dar origem a excímero, e trans-CMPS3, no qual um dos monómeros está fisicamente impedido de alcançar a conformação exigida para a formação de excímero com os seus vizinhos, permanecendo por esse motivo, totalmente isolado durante o tempo de vida do cromóforo.[23]

Da análise da estrutura deste composto, tendo por base o decaimento obtido no caso da díada, prevê-se que o seu decaimento de fluorescência seja descrito pela soma de três funções exponenciais, duas ligadas ao processo de formação de excímero, tal como no caso da díada, e uma outra relacionada com o monómero que permanece isolado. Deste modo, um dos parâmetros importantes para validar o modelo a aplicar na análise dos dados, será a fracção de monómeros isolados, uma vez que esta pode ser determinada independentemente por ^{1}H NMR (0.23), e pela análise dos decaimentos de fluorescência.

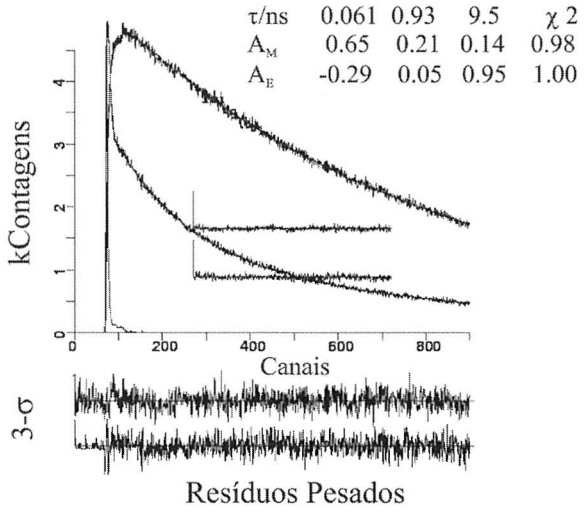


Figura 3 – Análise global dos decaimentos de fluorescência do CMPS3 em metilcilohexano, a 20°C, medidos aos comprimentos de onda de emissão do monómero e do excímero.

Na figura 3, apresenta-se a análise global dos decaimentos de fluorescência do CMPS3 (monómero e excímero), obtidos em metilciclohexano, a 20 °C. Como se previa, os decaimentos são apenas ajustáveis com somas de três exponenciais. Duas das componentes (60 ps e 9.5 ns) apresentam (figura 4) um padrão de variação com a temperatura semelhante ao observado no caso duma díada, devendo por esse motivo estar directamente relacionadas com o processo dinâmico de formação de excímero. A componente intermédia, sendo mais importante no decaimento do monómero, deverá estar ligada à presença neste composto do monómero isolado. No entanto, o facto do tempo de decaimento associado a esta componente (1.93 ns) ser inferior ao tempo de vida do composto modelo (MS), 3.84 ns a 20 °C, revela que o monómero isolado participa de algum modo na cinética de formação de excímero.

Conclusão semelhante pode ser obtida da análise da figura 4, onde se encontram representados os inversos dos tempos de decaimento e os factores pré-exponenciais, obtidos da análise global dos decaimentos do CMPS3 em metilciclohexano em função da temperatura.

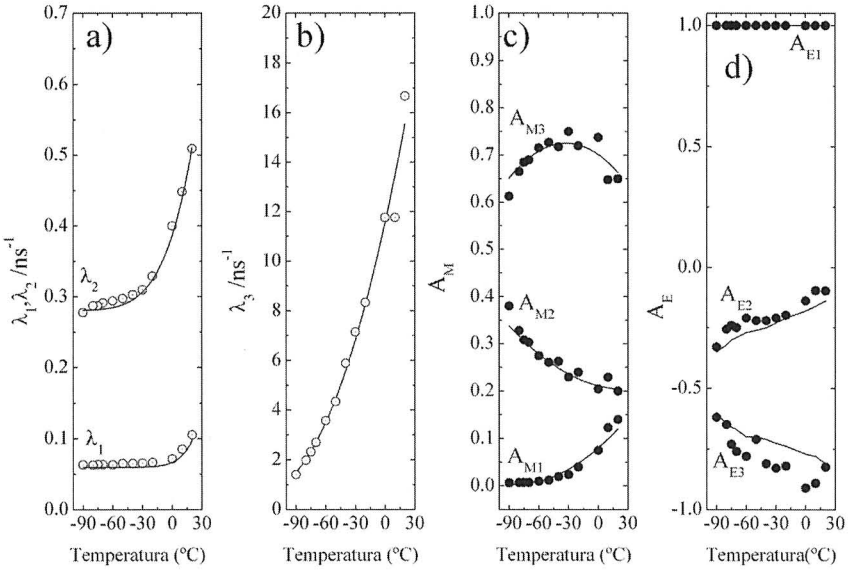
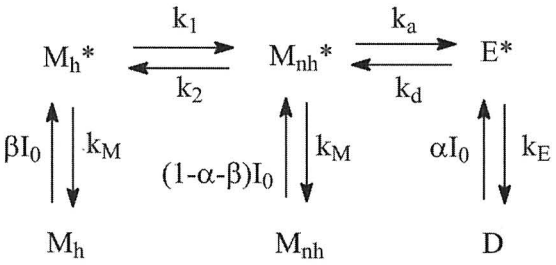


Figura 4 - Representação, em função da temperatura, dos (a e b) inversos dos tempos de decaimento e dos factores pré-exponenciais dos decaimentos (c) do monómero e (d) excímero, obtidos a partir da análise global dos decaimentos de fluorescência do CMPS3.

Em primeiro lugar, note-se que a dependência com a temperatura das componentes curta λ_3 (fig.4b) e longa λ_1 (fig. 4a), bem como dos respectivos factores pré-exponenciais, é a típica de uma cinética monómero-excímero, descrita por uma cinética de Birks já utilizada no caso da díada: λ_3 e λ_1 decrescem com a temperatura, e a baixas temperaturas, o processo lento praticamente desaparece no decaimento do monómero (i.e., $A_{M1} \approx 0$). A razão deste facto é o cancelamento da dissociação do excímero a baixas temperaturas. Relativamente à componente intermédia λ_2, é de realçar a sua importância no decaimento do monómero a todas as temperaturas, aumentando mesmo com decréscimo desta, revelando deste modo a sua associação a uma espécie monomérica, a qual, só pode ser o monómero isolado. A dependência com a temperatura desta componente, é qualitativamente semelhante à encontrada para o tempo de vida do composto modelo (MS). No entanto, quantitativamente, este último, apresenta sempre valores superiores em toda a gama de temperaturas estudada, justificando assim, mais uma vez, a participação do monómero isolado na cinética de formação de excímero. Deste modo, assumindo a incapacidade física deste monómero para formar excímero por um qualquer processo dinâmico, a sua participação no mecanismo de formação de excímero, só poderá ocorrer através da transferência de energia para um dos seus dois vizinhos não isolados, que, posteriormente, dará origem a excímero.

Com base na análise descrita, foi proposto um modelo físico a utilizar na análise dos dados (Esquema IV), que contempla a existência de um monómero impedido de formar excímero por processos dinâmicos (M_h), ligado cineticamente a um monómero livre (M_{nh}), que pode dar origem a excímero (E).



Esquema IV

Após a excitação de um monómero impedido, este pode decair para o estado fundamental (k_M) ou transferir energia (k_1), para um dos seus dois vizinhos não

impedidos. Se a absorção de um fotão se der num dos monómeros livres, este poderá, também, decair para o estado fundamental (k_M), ou reverter para monómero impedido por transferência de energia (k_2), ou ainda, por um processo dinâmico (k_a) dar origem a excímero. Este, por sua vez, poderá decair para o estado fundamental (k_E), ou dissociar-se e reverter para monómero livre (k_d). Tal como no caso da díada, é também prevista a formação de excímero por excitação directa de um dímero no estado fundamental.

As constantes de velocidade k_1 e k_2 estão, no modelo cinético proposto, relacionadas entre si. A primeira, k_1, resulta do produto da constante de velocidade de transferência de energia para um cromóforo vizinho, k_t, pela probabilidade de encontrar um monómero não impedido (1-β),

$$k_1 = 2(1-\beta)k_t \tag{8}$$

e a segunda, associada ao processo inverso, k_2, resulta do produto de k_t pela probabilidade de encontrar um monómero impedido (β).

$$k_2 = 2\beta k_t \tag{9}$$

O factor dois foi introduzido para dar conta do facto de, em cada isómero cis-CMPS3, existirem dois monómeros não impedidos e um monómero impedido, deste modo temos,

$$k_2 = \frac{\beta}{1-\beta} k_1 \tag{10}$$

ou, mais sinteticamente, $k_2 = \beta' k_1$, com $\beta' = \frac{\beta}{1-\beta}$.

A evolução temporal da concentração de estado excitado das espécies envolvidas no modelo proposto pode então ser descrita pela equação seguinte:

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} M_h^* \\ M_{nh}^* \\ E^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_M) & \beta' k_1 & 0 \\ k_1 & -(\beta' k_1 + k_M + k_a) & k_d \\ 0 & k_a & -(k_E + k_d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_h^* \\ M_{nh}^* \\ E^* \end{bmatrix} \tag{11}$$

Da integração de (11) obtém-se (12).

$$\begin{bmatrix} M_h^* \\ M_{nh}^* \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-\lambda_1 t} \\ e^{-\lambda_2 t} \\ e^{-\lambda_3 t} \end{bmatrix} \tag{12}$$

Mais uma vez os λ_i (i = 1,2,3) representam os valores próprios da matriz de transformação e os a_{ij} (i,j = 1,2,3) representam os coeficientes resultantes da escrita do vector das concentrações na base dos vectores próprios, obedecendo às condições de normalização (13), (14) e (15).

$$\sum_{j=1}^{3} a_{1j} = \beta \tag{13}$$

$$\sum_{j=1}^{3} a_{2j} = 1 - \alpha - \beta \tag{14}$$

$$\sum_{j=1}^{3} a_{3j} = \alpha \tag{15}$$

A expressão dos valores próprios (λ_i) da matriz de transformação (11), em termos das constantes de velocidade envolvidas no modelo cinético, pode ser, mais uma vez, encontrada resolvendo a equação característica (16),

$$\lambda^3 - \lambda^2 A + \lambda B + C = 0 \tag{16}$$

onde:

$$A = (\beta' k_1 + k_M + k_a + X + Y) \tag{17}$$

$$B = \left[(X+Y)(\beta' k_1 + k_M + k_a) + XY - k_a k_d - \beta' k_1^2 \right] \tag{18}$$

$$C = X k_a k_d + Y \beta' k_1^2 - XY(\beta' k_1 + k_M + k_a) \tag{19}$$

sendo $X = k_1 + k_M$ e $Y = k_E + k_d$.

Tal como no caso da díada, os coeficientes pré-exponenciais, a_{ij}, podem também ser escritos em função dos parâmetros cinéticos envolvidos no processo, a partir da resolução de uma equação semelhante à obtida no caso da díada, que se obtém por substituição de (12) em (11), e utilizando as condições de normalização (13), (14) e (15).

Passemos agora à análise dos dados experimentais. A intensidade de fluorescência colhida ao comprimento de onda de emissão do monómero, é a soma das emissões dos monómeros M_h e M_{nh}.

$$I_M(t) = I_{M_h}(t) + I_{M_{nh}}(t) = \sum_{j=1}^{3} A_{M_j} e^{-\lambda_j t} \tag{20}$$

A emissão colhida ao comprimento de onda do excímero é dada por (21).

$$I_E(t) = \sum_{j=1}^{3} A_{E_j} e^{-\lambda_j t} \tag{21}$$

As amplitudes experimentais A_{Mi} e A_{Ei} estão relacionadas com os coeficientes pré-exponenciais a_{ij} pelas relações (22) e (23),

$$A_{M_i} = k_{f_M} f_M (a_{1i} + a_{2i}) \tag{22}$$

$$A_{E_i} = k_{f_E} f_E a_{3i} \tag{23}$$

onde k_{fM} e k_{fE} representam as constantes de decaimento radiativo do monómero e do excímero e f_M e f_E são factores instrumentais.

No esquema IV, existem sete incógnitas (k_1, k_a, k_d, k_E, k_M, α e β), sendo por isso necessárias pelo menos sete relações independentes entre os parâmetros a determinar e os oito dados experimentais: λ_1, λ_2, λ_3, A_{M3}/A_{M1}, A_{M3}/A_{M2}, A_{E3}/A_{E2}, A_{E3}/A_{E1} e k_M (tempo de vida do composto modelo). A determinação a cada temperatura dos parâmetros cinéticos, foi efectuada recorrendo a métodos numéricos (rotina "*fmins*", AT-MATLAB *package*) de modo a minimizar os resíduos das sete condições seguintes:

$$\sum_{i=1}^{3} \lambda_i - (\beta' k_1 + k_M + k_a + X + Y) = 0 \tag{24}$$

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ j>1}}^{3} \lambda_i \lambda_j - \left[Y(\beta' k_1 + k_M + k_a) + X(\beta' k_1 + k_M + k_a + Y) - k_a k_d + \beta' k_1^2 \right] = 0 \tag{25}$$

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \left[XY(\beta' k_1 + k_M + k_a) - X k_a k_d - \beta' k_1^2 Y \right] = 0 \tag{26}$$

$$\frac{A_{M3}}{A_{M2}} - \frac{a_{13} + a_{23}}{a_{12} + a_{22}} = 0 \tag{27}$$

$$\frac{A_{M3}}{A_{M1}} - \frac{a_{13} + a_{23}}{a_{11} + a_{21}} = 0 \tag{28}$$

$$\frac{A_{E3}}{A_{E2}} - \frac{a_{33}}{a_{32}} = 0 \tag{29}$$

$$\frac{A_{E3}}{A_{E1}} - \frac{a_{33}}{a_{31}} = 0 \tag{30}$$

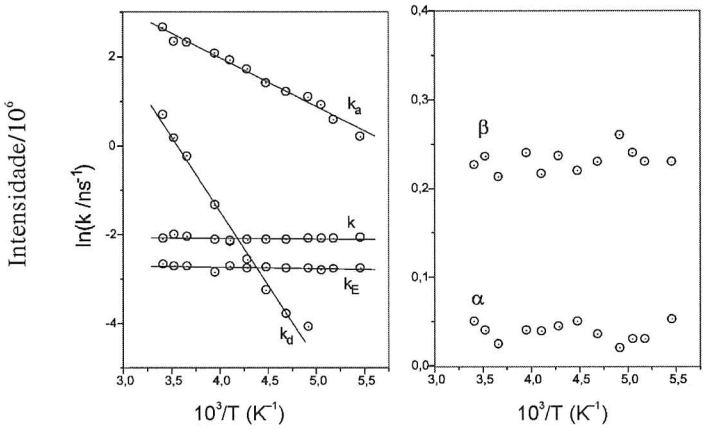


Figura 5 – Representações de Arrhenius das constantes de velocidade envolvidas no esquema cinético adoptado para o estudo do CMPS3. Representação, em função da temperatura, dos parâmetros α e β.

Na figura 5a, apresentam-se as representações de Arrhenius das quatro constantes de velocidade envolvidas no processo (k_a, k_t, k_d e k_E).

Os valores de k_a (Tabela I) são elevados, da ordem dos 10^{10} s^{-1} a 20ºC, com fraca dependência da temperatura (E_a = 2.2 kcal/mol), revelando que a formação de excímero é um processo rápido, e mostrando que mesmo a restrição imposta pela estrutura cíclica do CMPS3, não afecta a elevada mobilidade dos cromóforos presentes nestes compostos. Este facto sugere que apenas a reorientação dos cromóforos poderá ser suficiente para dar origem ao excímero.

Os valores de k_d, são menos elevados que os obtidos para k_a, da ordem dos 10^9 s^{-1}, apresentando uma maior dependência da temperatura, correspondendo a uma maior barreira energética para a dissociação de excímero já que a sua entalpia de ligação é $\Delta H \approx$ - 4.4 kcal/mol.

A constante de velocidade de transferência de energia, k_t, é duas ordens de grandeza menor do que k_a, da ordem dos 10^8 s^{-1}, não apresentando qualquer dependência da temperatura, tal como esperado para um processo de transferência de energia.

A fracção de monómeros impedidos, β, deverá apresentar valores independentes da temperatura, o que é confirmado pelos resultados representados na figura 5b. Além disso, o valor obtido apresenta uma fraca dispersão em torno dos 0.23, valor previamente determinado de forma independente por ^{1}H NMR e de acordo com o valor previsto teoricamente, 0.25.

A fracção de dímeros pré-formados $\alpha \approx 0.04$ (fig. 5b) apresenta valores suficientemente baixos para tornar questionável a existência de dímeros pré-formados. Na Tabela I, encontram-se sumariados os valores obtidos para todos os parâmetros.

Para além da recuperação do valor da fracção de monómeros isolados β, previamente determinado de forma independente, a auto-consistência do modelo foi ainda testada por recurso à simulação dos valores experimentais (λ_i, A_{Mi} e A_{Ei}), a partir dos parâmetros cinéticos, encontrando-se o ajuste obtido representado por linhas na figura 4, e ainda, reproduzindo os valores de I_E/I_M e I_{MS}/I_M (MS, composto modelo dos monómeros presentes na cadeia de polímero) obtidos por fluorescência em estado estacionário.[23]

TABELA I - Valores das Constantes de Velocidade, Energias de Activação e Fracções de Monómeros Impedidos (β) e de Dímeros Pré-formados (α) obtidos para o PMPS2, CMPS3 e PMPS25, em MCH

	PMPS2	CMPS3	PMPS25
$k_a^{20°C}/10^9$ s^{-1}	8.4±0.4	13.7±0.5	14.2±0.5
$k_d^{20°C}/10^9$ s^{-1}	0.66±0.06	1.64±0.4	0.58±0.1
$k_u^{20°C}/10^9$ s^{-1}	-	-	1.21±0.2
$k_t/10^9$ s^{-1}	-	0.13±0.01	0.56±0.1
$k_M^{20°C}/10^9$ s^{-1}	0.267±0.003	0.267±0.003	0.267±0.003
$k_E^{20°C}/10^9$ s^{-1}	0.074±0.006	0.070±0.006	0.068±0.006
E_a /kcal/mol	2.5±0.1	2.2±0.2	2.2±0.2
E_d /kcal/mol	7.4±0.2	6.6±0.3	6.9±0.3
E_u /kcal/mol	-	-	5.6±1.3
α	0	0.04±0.015	0.05±0.02
β	-	0.23±0.02	0.04±0.02

II.3 — Dinâmica de polimetilfenilsiloxanos (PMPS*N*) [22,24]

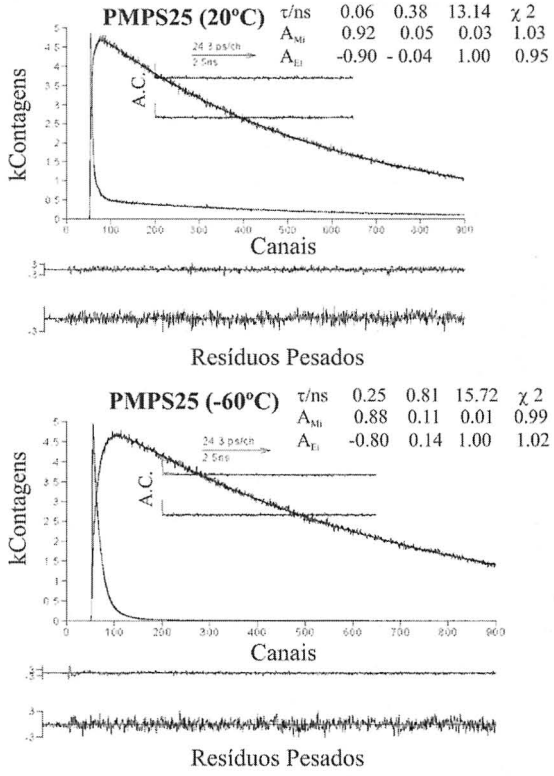


Figura 6 – Análise global dos decaimentos de fluorescência do PMPS25 em metilcilohexano, a 20°C e –60°C, medidos aos comprimentos de onda de emissão do monómero e do excímero.

Estamos agora em condições de passar a analisar o caso mais complexo das cadeias de PMPS*N*. Na figura 6, encontra-se representada a análise global (monómero-excímero) do decaimento de fluorescência obtido com uma cadeia de PMPS de 25 monómeros (PMPS25) a 20°C em metilciclohexano.[22] Os resultados obtidos do ajuste dos decaimentos com somas de três exponenciais, o mínimo necessário para obter um bom ajuste dos decaimentos, mostram dois tempos (60 ps e 13.14 ns), com um padrão muito semelhante ao encontrado na díada e no CMPS3, e uma componente intermédia de 380 ps, que surge como tempo de decaimento no monómero e como tempo de formação no excímero, levantando por isso a hipótese de ser uma espécie com origem no monómero.

A análise global, e também a análise livre, dos decaimentos de fluorescência obtidos em função da temperatura para cadeias de PMPS com diferentes pesos moleculares, medidos aos comprimentos de onda de emissão do monómero e do excímero, revela que o ajuste com somas de três exponenciais é adequado a todas as temperaturas e para os diferentes polímeros, obtendo-se tempos de decaimento semelhantes nas duas espécies.[24]

Na figura 7, encontram-se representados os inversos dos tempos de decaimento e respectivas amplitudes, obtidos em função da temperatura, para o PMPS25. A análise destes dados vem confirmar a origem no monómero da componente intermédia. Com efeito, duas das componentes (λ_1 e λ_3) apresentam um padrão semelhante ao obtido no caso da díada e no CMPS3, revelando por isso estarem ligadas à formação de excímero por um processo dinâmico.

A componente intermédia (λ_2), revela um padrão semelhante ao observado no caso do CMPS3, a baixas temperaturas, quando a dissociação do excímero já não é importante, A_{M2} apresenta valores superiores aos observados a temperatura ambiente e A_{E2} perde importância no decaimento do excímero. Além disso, λ_2 surge como tempo de formação no excímero e como tempo de decaimento no monómero. Deste modo, λ_2 está obrigatoriamente associado ao monómero.

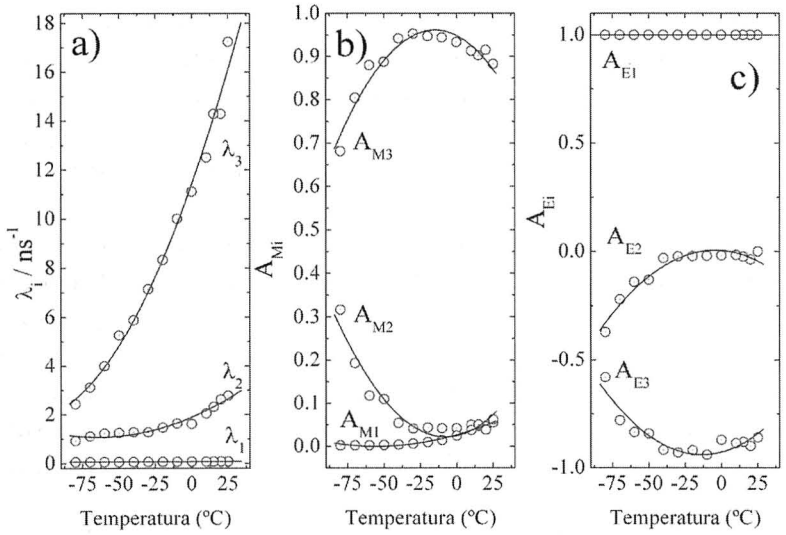


Figura 7 – Representação, em função da temperatura, dos inversos dos tempos de decaimento e factores pré-exponenciais obtidos a partir da análise global dos decaimentos de fluorescência do PMPS25.

Comparando A_{M2} e A_{M3}, mostra-se que A_{M2} representa uma fracção minoritária de monómeros no polímero, pois a razão A_{M3}/A_{M2} apresenta valores elevados. De registar ainda, que λ_2 apresenta valores menores do que os observados no CMPS3 a 20ºC, mas que aumentam com o decréscimo da temperatura até valores próximos dos obtidos naquele composto. Além disso, a amplitude desta componente (A_{M2}) quando comparada com a obtida no caso do CMPS3, mostra valores muito menores do que os obtidos com este último composto, revelando por isso que a componente intermédia embora tenha origem no decaimento do monómero, tal como no caso do composto cíclico, é menos importante no decaimento do polímero. Estamos por isso em presença de uma fracção minoritária de monómeros que decaem mais lentamente.

A falta de evidência na estrutura da cadeia para atribuir significado físico à componente intermédia, contrariamente ao que acontece no caso do CMPS3, levou a procurar a sua origem na dinâmica da própria cadeia, tornando necessário por esse motivo a realização de cálculos de dinâmica molecular que passaremos a analisar na próxima secção.

III — Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM), permite definir as configurações de cadeia e simular a dependência temporal de processos rotacionais que conduzem à aproximação dos monómeros até conformações que podem originar excímero. As trajectórias de DM representam as mudanças conformacionais em função do tempo, e permitem descriminar transições que ocorrem em diferentes escalas temporais.

Os cálculos de DM foram efectuados para a díada isolada, para o ciclo de três unidades, e ainda para dois fragmentos da cadeia de poli(metilfenilsiloxano) com 6 e 14 monómeros, tendo estes fragmentos sido terminados por grupos –OH em ambos os extremos.[27,28] Os parâmetros dinâmicos obtidos nestes cálculos estão de acordo com os resultados obtidos experimentalmente por fluorescência resolvida no tempo (tomando a díada como modelo de PMPS2 e os fragmentos de 6 e 14 unidades como modelos de PMPS*N* de diferente comprimento).

De acordo com as trajectórias de DM (obtidas no estado fundamental), a rotação das ligações (Si-O e O-Si) numa díada (PMPS2) de siloxano ocorrem de forma coordenada. As duas ligações apresentam rotações em sentidos opostos.

Deste modo, olhando para a molécula como um todo, o que realmente roda é o átomo de oxigénio, fazendo-o em torno do eixo definido pelos dois átomos de silício [27].

Além do mais, não se observam saltos claros entre estados bem definidos, as rotações ocorrem quase de modo contínuo, sem transições entre isómeros rotacionais.[27] Como foi dito, no caso dos siloxanos, os isómeros rotacionais clássicos não se encontram bem definidos, pelo que, o ângulo rotacional não pode ser utilizado como variável conformacional para seguir a aproximação de anéis fenilo vizinhos até à conformação ideal para a formação de excímero. A própria distância entre os anéis fenilo, d_{ph}, surge então como a variável conformacional relevante. A aproximação entre os grupos fenilo (medida por d_{ph}) implica o paralelismo entre os planos dos anéis, e também, o paralelismo entre as ligações Si-O [28] – devido à estrutura plana dos anéis fenilo, que são grupos volumosos, não existe margem para conformações não paralelas quando d_{ph} se aproxima dos valores requeridos para a formação de excímero. A evolução das mudanças conformacionais pode assim ser seguida utilizando d_{ph} como única variável. Os resultados obtidos mostram que as conformações que dão origem a excímero ocorrem maioritariamente em díadas, por acoplamento entre um anel fenilo e o seu vizinho. A ocorrência destas conformações em tríadas, por acoplamento 1-3 entre dois fenilos não consecutivos, apresentam apenas uma pequena contribuição, e os acoplamentos 1-4 em tétradas ou em sequências mais longas são mesmo insignificantes.

A constante de velocidade para a formação de excímero, k_a, pode estimar-se por DM a partir de: (a) frequência de transições para a conformação que dá origem ao excímero e (b) o tempo de residência nesta conformação. A frequência de transição, f, dá-nos o número de transições para a conformação onde o excímero se forma que ocorrem por unidade de tempo, e a fracção de tempo de residência, r, dá a fracção do tempo global que os cromóforos passam na conformação de excímero. A constante de velocidade unimolecular pode então ser obtida a partir de: $k_a \sim f/r$. As trajectórias de DM permitem determinar f e r para o PMPS2 e também para os PMPSN, mostrando os resultados obtidos que a constante de velocidade de formação de excímero prevista por simulação para o polímero longo é quase o dobro da prevista para o caso da díada isolada, [28] o que concorda com os resultados obtidos experimentalmente por fluorescência nestes sistemas (Tabela I).[22,24]

Neste cálculo, tal como foi referido anteriormente, foram contadas as transições para a conformação formadora de excímero que ocorrem por unidade

de tempo. Este é um valor global. No entanto, como é a distribuição temporal destas transições? Esta questão é de extrema importância para a interpretação dos resultados da fotofísica porque, para que as transições sejam efectivas, têm que ocorrer durante o tempo de vida do cromóforo. Da análise desta distribuição foram obtidos resultados úteis para interpretar os processos de relaxação rápida e lenta que se observam nos decaimentos de fluorescência. O tempo mais provável para a transição (máximo da distribuição temporal) é aproximadamente o mesmo para todas as moléculas estudadas: díada isolada, tríada, e cadeias de distinto comprimento. Deste modo, este tempo mais provável é típico da estrutura ao nível da díada, o qual se encontra em todas as moléculas. Como a função de distribuição é assimétrica e apresenta uma cauda prolongada, o tempo médio de transição é maior que o mais provável. Este tempo médio de transição é aproximadamente o mesmo só nas moléculas de menor tamanho: díada isolada e tríada. Para as cadeias de polímero, pelo contrário, o tempo médio de transição é notoriamente superior, ocorrendo o valor mais elevado para a cadeia mais longa. No polímero, a cauda da função de distribuição é muito prolongada, havendo mesmo transições que ocorrem em tempos onde já não existe qualquer transição nas moléculas pequenas. O significado físico desta diferença, entre o polímero e a díada isolada, por exemplo, no que se refere aos processos de relaxação, pode ser ilustrado com um exemplo de trajectória de DM.

A figura 8, mostra em detalhe um exemplo da evolução temporal da distância entre fenilos, d_{ph}. Para a díada isolada só existe uma distância d_{ph}, a distância entre um fenilo e o seu vizinho (a), mas para o fragmento de polímero com varias unidades, cada fenilo tem duas distâncias d_{ph}, uma com o seu vizinho anterior e outra com o seu vizinho posterior ao longo da cadeia (b,c). A dependência temporal de d_{ph}, é claramente diferente nos casos da díada e do polímero. No PMPS2 não se observa qualquer preferência por distâncias curtas ou longas. De igual modo, as transições entre distâncias longas e curtas, ou vice-versa, ocorrem de forma regular e em intervalos de tempo semelhantes. No polímero, pelo contrário, estes saltos ocorrem de forma irregular no tempo. No PMPS*N*, o intervalo entre saltos consecutivos é às vezes tão curto como no caso do PMPS2, mas outras vezes é muito mais longo. Nestes casos, o anel fenilo permanece claramente isolado dos seus dois vizinhos. A transição deste anel para uma conformação onde possa dar origem a excímero fica congelada durante aquele intervalo de tempo. Este padrão não se observa nas trajectórias do PMPS2.

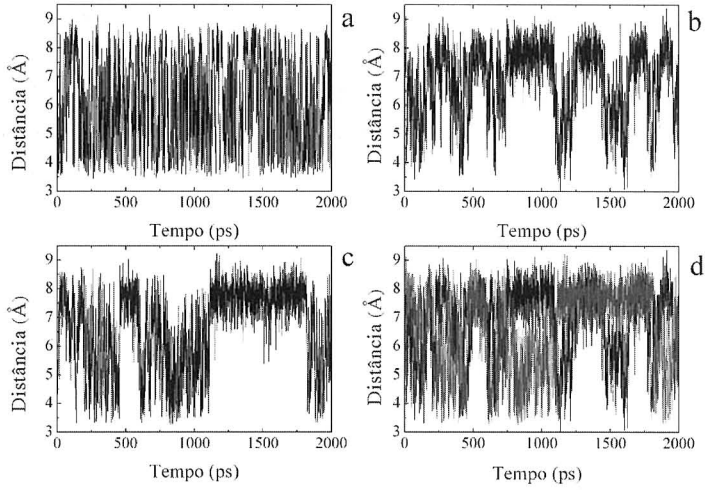


Figura 8 – Distância entre os centros dos anéis fenilo, d_{ph}, em função do tempo, ao longo de uma trajectória de DM: (a) díada no PMPS2, (b) díada 6-7 na cadeia de PMPS*N* com 14 unidades, (c) díada 7-8 na mesma cadeia e (d) sobreposição das díadas 6-7 e 7-8 na mesma cadeia.

Resumindo, a transição de um anel fenilo para uma conformação onde ocorra formação de excímero pode ficar inibida, e o cromóforo pode permanecer isolado dos seus vizinhos, por longos períodos de tempo, se o anel estiver inserido na cadeia de polímero. Este anel fenilo dito isolado, fica com a sua conformação congelada, do ponto de vista da sua distância relativamente aos anéis vizinhos, mas não do ponto de vista da rotação das suas ligações ao tronco da cadeia ao qual está o anel ligado. As ligações continuam a poder rodar durante o período de isolamento do grupo lateral. A manutenção de uma certa distância entre dois anéis fenilo é possível graças à rotação sincronizada das ligações Si-O e O-Si entre cada um dos grupos substituintes. Estas ligações, ao rodarem em sentidos opostos, mantêm a distância entre os dois anéis fenilo praticamente constante.

Uma "janela" que se abre na trajectória do polímero pode permanecer aberta por um período muito longo de tempo, mas o peso estatístico dos anéis fenilos que ficam deste modo isolados é pequeno, porque o número de vezes que aprecem estas janelas é baixo (quando comparado com o número total de transições). A partir da função de distribuição de tempos de transição, referida acima, verifica-se que só 9 de cada 10 transições do polímero ocorrem no intervalo de tempo no qual ocorrem todas as transições do PMPS2. A transição

restante requer tempos muito superiores ao intervalo de tempo total do PMPS2 (quase uma ordem de grandeza superior). Nos tempos mais longos, podemos dizer que os anéis fenilo permanecem isolados ou impedidos (sem sofrer qualquer transição). Assim, esta pequena fracção de unidades impedidas sofre um processo que é quase uma ordem de grandeza mais lento que o processo que ocorre no PMPS2 ou que o processo que ocorre nas outras unidades do polímero.

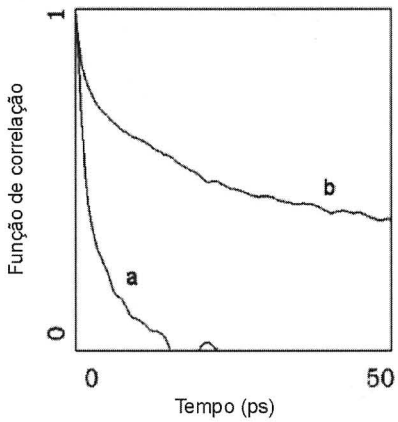


Figura 9 – Função de auto-correlação da distância entre os centros dos anéis fenilo, d_{ph}: (a) díada no PMPS2 e (b) díadas 6-7 e 7-8 (valor médio) na cadeia de PMPS*N* com 14 unidades monoméricas.

Estas duas escalas de tempo também podem ser observadas na análise da função de auto correlação de d_{ph} representada na figura 9. Globalmente, a correlação estende-se até tempos muito mais longos no polímero do que na díada isolada. Além disso, o decaimento da função de auto-correlação apresenta dois regimes no polímero e apenas um no caso da díada isolada. Os tempos de relaxação apresentam valores em torno de 6 e 75 ps para o polímero e em torno de 3.5 ps para a díada. Relativamente ao processo de aproximação dos anéis fenilo para conformações formadoras de excímero, estamos em presença da sobreposição de dois processos. Um é o salto que ocorre entre um estado de fenilos separados e um estado onde os fenilos se encontram juntos. O outro é o atraso que mantém congelado este processo durante tempos longos na cadeia do polímero. A uma transição que ocorre sem atraso podemos chamar "rápida" e a uma transição que ocorre após este atraso podemos chamar-lhe "lenta". As transições rápidas ocorrem em todas as moléculas (díada e polímeros). De facto,

são as únicas que ocorrem no PMPS2. As lentas só ocorrem nas cadeias mais longas de polímero.

Resumindo, as transições para uma conformação de excímero (saltos desde d_{ph} grande para d_{ph} pequeno) sofrem por vezes um certo atraso no caso da cadeia de polímero, ou seja, quando a díada que sofre a transição está ligada a outras díadas em sequência. Este atraso pode ser muito grande, pelo que existem unidades na cadeia que estão realmente impedidas de sofrer estas transições durante aquele período de tempo. No entanto, a frequência destes atrasos na trajectória é baixa, pelo que a fracção de unidades que sofrem o atraso é também pequena. Todas estas características estão de acordo com aquelas que o modelo cinético atribui aos monómeros isolados.

IV — ANÁLISE DE RESULTADOS

Com base nos cálculos de dinâmica molecular, a componente intermédia é atribuída a monómeros que permanecem impedidos de formar excímero por um processo dinâmico durante uma determinada janela temporal, permanecendo isolados nesse intervalo de tempo. A principal diferença, quando comparamos este padrão com o do CMPS3, é que o impedimento destes monómeros no polímero não é conformacional, mas sim dinâmico, ou seja, após algum tempo a própria dinâmica do polímero liberta estes monómeros transformando-os em monómeros livres. Deste modo, as modificações a fazer no modelo físico utilizado no estudo do CMPS3, residem no facto de k_1 e k_2, possuírem agora também uma componente dinâmica; ou seja, a transformação de monómeros impedidos em monómeros livres pode dar-se por transferência de energia, mas também, por um processo dinâmico que envolve a própria cadeia do polímero.

Assim, o esquema IV pode também ser adaptado para descrever os decaimentos de fluorescência no estudo dos polímeros, desde que consideremos que k_1 é a soma da constante de velocidade de desbloqueamento k_u, e da constante de velocidade de transferência de energia k_t. Estando esta última multiplicada pela probabilidade de encontrar um monómero não impedido (1-β), e ainda multiplicada por dois, uma vez que existem dois vizinhos.

$$k_1 = k_u + 2(1-\beta)k_t \qquad (31)$$

A constante de velocidade associada ao processo inverso k_2, tem também, no caso dos polímeros, um termo dinâmico que conduz à transformação de um

monómero não impedido num monómero impedido. Desse modo a sua expressão tem uma forma semelhante à de k_1.

$$k_2 = k_b + 2\beta k_t \tag{32}$$

As constantes de velocidade, k_u e k_b, estão ligadas pela condição de equilíbrio:

$$\frac{k_u}{k_b} = \frac{1-\beta}{\beta} \tag{33}$$

substituindo (33) em (32), obtém-se, $k_2 = k_1(\beta/1\text{-}\beta)$ pelo que de novo vem,

$$k_2 = \beta' k_1 \tag{34}$$

A análise dos dados experimentais segue um tratamento semelhante ao ocorrido no caso do CMPS3, pelo que, a intensidade de fluorescência colhida experimentalmente vem de novo dada pelas equações (20) e (21). A avaliação dos parâmetros cinéticos (k_1, k_a, k_d, k_E, k_M, α e β) foi de novo efectuada por métodos numéricos (rotina "*fmins*", AT-MATLAB *package*) de modo a minimizar os resíduos das condições (24) a (30). A auto-consistência dos resultados foi também igualmente testada por recurso à simulação dos valores experimentais (λ_i, A_{Mi} e A_{Ei}), a partir dos parâmetros cinéticos, encontrando-se o ajuste obtido representado por linhas na figura 6, e ainda, determinando os valores de I_E/I_M e I_{MS}/I_M obtidos por fluorescência em estado estacionário.

Os resultados obtidos na análise dos diversos polímeros encontram-se na Tabela II. Na figura 10, mostram-se as representações de Arrhenius de todas as constantes de velocidade obtidas para o caso do PMPS25, bem como a dependência com a temperatura das fracções de dímeros pré-formados (α) e monómeros temporariamente isolados (β). Representações semelhantes foram obtidas para polímeros com N = 82 e N = 1285 monómeros (figura 11).[24]

Com excepção de k_1, todas as outras constantes de velocidade mostram uma variação linear. A constante de velocidade para a formação de excímero (k_a), apresenta valores similares no caso dos PMPS*N* e do CMPS3, sendo cerca de duas vezes superiores aos obtidos para a díada (Tabela I e II). Estes resultados mostram, mais uma vez, que a formação de excímero nestes sistemas é um processo rápido (10^{10} s^{-1}). A energia de activação para a formação de excímero (E_a) é baixa, tal como no caso do CMPS3, apresentando valores similares aos da energia de activação para o fluxo hidrodinâmico em metilciclohexano (2.4

kcal/mol), mostrando que o efeito de barreiras energéticas, associadas à cadeia, é desprezável no processo de formação de excímero.

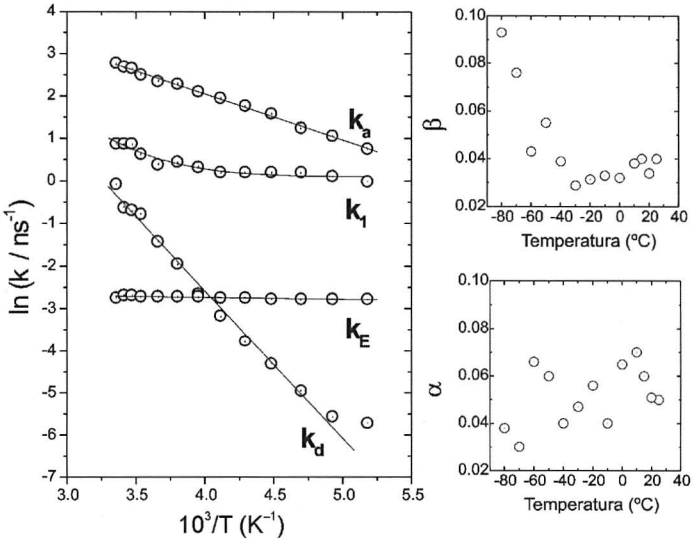


Figura 10 –Representação de Arrhenius das constantes de velocidade envolvidas no esquema cinético adoptado para o estudo do PMPS25 e representação em função da temperatura dos parâmetros α e β para o mesmo polímero.

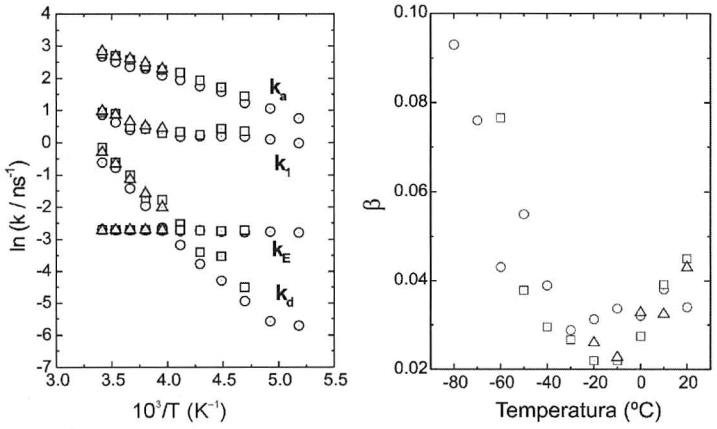


Figura 11 – Representação de Arrhenius das constantes de velocidade obtidas no estudo de duas cadeias de PMPS*N*, *N*=82 (□) e *N*=1285 (Δ), (os resultados obtidos no caso do PMPS25 (○), encontram-se também representados), e dependência com a temperatura da fracção de monómeros temporariamente impedidos (β).

No caso de k_1, a curvatura presente na região de altas temperaturas, coloca em evidência a contribuição do processo activado (k_u) previsto na equação (31). O facto de ambos os regimes, o activado, controlado por k_u, e o não activado, controlado por k_t, estarem presentes na gama de temperaturas estudada, permite a separação dos dois regimes.

Na figura 12, mostram-se as representações de Arrhenius das constantes de velocidade, k_a, do processo rápido associado à formação de excímero, e k_u, do processo lento associado à libertação dos monómeros impedidos. A determinação dos valores de k_u para os três polímeros foi efectuada pelo ajuste global dos dados de k_1 à equação (31), utilizando no ajuste um valor comum para k_t e assumindo uma dependência de Arrhenius para k_u, onde, os factores pré-exponêncial k_u^0 e a barreira de activação E_u, foram os parâmetros de ajuste.

TABELA II - Valores das Constantes de Velocidade, Energias de Activação e Fracções de Monómeros Impedidos (β) e de Dímeros Pré-formados (α) obtidos para o PMPS em MCH.

	PMPS25	PMPS82	PMPS1285
$k_a^{20°C}/10^9\ s^{-1}$	14.2±0.5	16.1±0.8	16.8±0.6
$k_d^{20°C}/10^9\ s^{-1}$	0.58±0.1	0.86±0.2	0.74±0.2
$k_u^{20°C}/10^9\ s^{-1}$	1.21±0.2	1.23±0.2	1.55±0.3
$k_t/10^9\ s^{-1}$	0.58±0.1	0.58±0.15	0.58±0.3
$k_M^{20°C}/10^9\ s^{-1}$	0.267±0.003	0.267±0.003	0.267±0.003
$k_E^{20°C}/10^9\ s^{-1}$	0.068±0.006	0.066±0.007	0.067±0.006
E_a /kcal/mol	2.2±0.2	2.01±0.2	2.03±0.2
E_d /kcal/mol	6.9±0.3	6.6±0.4	6.4±0.3
E_u /kcal/mol	4.73±0.5	5.09±0.51	5.3±0.53
$\alpha^{20°C}$	0.05±0.02	0.07±0.03	0.08±0.02
$\beta^{20°C}$	0.04±0.02	0.03±0.02	0.03±0.02

O valor da constante de velocidade associado ao processo lento a 20°C, (k_u=1.21-1.55×10^9 s^{-1}) é cerca de uma ordem de grandeza menor que o encontrado para o caso do processo rápido (k_a=14.2-16.8×10^9 s^{-1}) em todos os polímeros estudados, sendo a constante de velocidade de transferência de energia (k_t=0.58×10^9 s^{-1}) ainda menor. O valor de k_u parece aumentar com o comprimento da cadeia passando de 1.21 ns^{-1} no caso do PMPS25, para 1.55 ns^{-1} para o PMPS1285. No entanto, a precisão experimental neste parâmetro não permite considerar significativo este aumento. Os valores da energia de activação para a relaxação lenta, E_u, variam entre 4.7 kcal/mol no PMPS25 e 5.3

kcal/mol no PMPS1285, apresentando valores c.a. 3 kcal/mol superiores aos associados à relaxação rápida (E_a varia entre 2.0 a 2.2 kcal/mol) e ao valor da energia de activação para o fluxo hidrodinâmico em metilciclohexano (2.4 kcal/mol).

A fracção de dímeros pré-formados (α), apresenta novamente valores muito baixos em todos os polímeros.

A fracção de monómeros isolados β apresenta também um comportamento semelhante nos três polímeros, diminuindo entre os 20ºC e os -10ºC, e aumentando então para temperaturas inferiores. De notar que, embora a dependência com a temperatura seja semelhante nas três amostras, a temperatura à qual a curva de $\beta(T)$ inverte a sua tendência de variação depende do comprimento da cadeia. Esta temperatura é menor quanto menor é a cadeia (-60ºC no caso do PMPS25 e -40ºC no caso do PMPS1285).

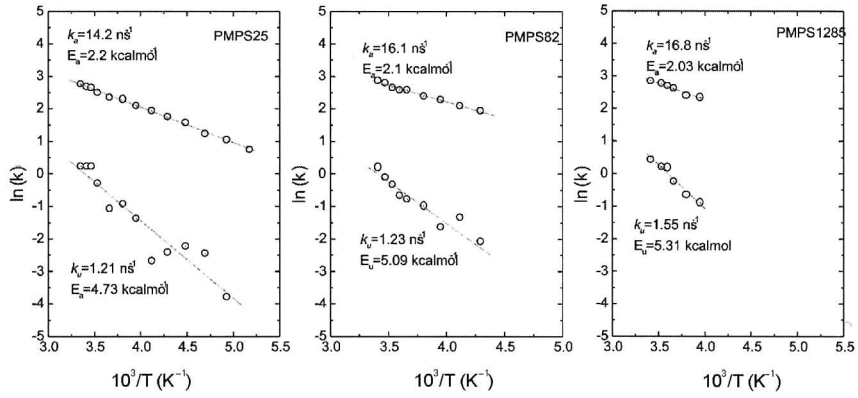


Figura 12 – Representação de Arrhenius de k_a e k_u para o PMPS25, PMPS82 e PMPS1285.

Para tentar interpretar do processo de relaxação lenta das cadeias de PMPS é necessária uma análise conjunta dos resultados obtidos por dinâmica molecular e fluorescência. A análise dos resultados de fluorescência indica a existência de um processo de relaxação (k_u), o qual é cerca de dez vezes mais lento do que a relaxação ao nível da díada, e cuja energia de activação é cerca de 3 kcal/mol superior à do processo rápido. Os resultados de DM revelam a presença de monómeros temporariamente isolados cujo desbloqueamento é controlado por movimentos cooperativos abrangendo troços relativamente grandes da cadeia. A barreira adicional de 3 kcal/mol pode imaginar-se como sendo devida a esses troços de cadeia que são responsáveis pelo congelamento temporal da

conformação dos monómeros impedidos. O valor de 3 kcal/mol coincide com o poço de potencial na superfície de energia calculada para uma díada do polímero no estado eletrónico fundamental, na qual a interacção entre anéis fenilo de unidades contíguas é atractiva (para as distâncias em estudo).[9] Quando os dois anéis de uma díada se aproximam, vindos de uma conformação em que estavam afastados até uma conformação "tipo sanduíche" requerida para que se forme um excímero, a energia conformacional decresce de 3 kcal/mol. Numa cadeia de polímero suficientemente longa existem sempre várias díadas em conformação "tipo sanduíche". Estas conformações estão continuamente a formar-se e a desfazer-se em todas as díadas, dando uma certa fracção média de díadas em conformação apropriada à formação de excímero. Para que um monómero temporariamente isolado se liberte, é então necessário que ocorra alguma redistribuição das conformações nas outras díadas. Em média, uma conformação que pode dar origem a excímero terá que ser desfeita nos restantes troços da cadeia para que se liberte a restrição do monómero temporariamente impedido, e esta perda supõe um gasto para o resto da cadeia de 3 kcal/mol de energia conformacional. A mesma energia é recuperada quando um monómero, antes impedido e já liberto, entra em conformação formadora de excímero, mas este processo do monómero livre faz já parte do processo rápido. É de admitir que este argumento é apenas uma especulação acerca da origem da elevada barreira energética que se obtém para o processo lento.

Em qualquer caso, a combinação de simulação molecular (DM) com o mecanismo cinético proposto, e os dados de fluorescência com resolução nos picosegundos, conduz a um quadro coerente acerca dos processos que têm lugar em moléculas de siloxanos, cujas conformação e dinâmica são bastante interessantes e distintas das moléculas baseadas em estruturas carbonadas.

AGRADECIMENTOS

Fernando Dias, agradece o apoio dado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através de uma bolsa de doutoramento.

V — BIBLIOGRAFIA

[1] S. J. Clarson, J. A. Semlyen, editores. *Siloxane Polymers*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, USA, **1993**.

[2] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publ.: Nueva York, USA, **1969**.

[3] W. L. Mattice, U. W. Suter. *Conformational Theory of Large Molecules*, John Wiley and Sons: Nueva York, USA, **1994**.

[4] I. Bahar, I. Zúñiga, R. Dodge, W. L. Mattice. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 2986.

[5] I. Bahar, R. Dodge, I. Zúñiga, W. L. Mattice. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 2993.

[6] N. Neuburger, I. Bahar, W. L. Mattice. *Macromolecules.* **1992**, *25*, 2447.

[7] I. Bahar, N. Neuburger, W. L. Mattice. *Macromolecules.* **1992**, *25*, 4619.

[8] J. E. Mark, J. H. Ko. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 2221.

[9] J. J. Freire, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **1996**, *29*, 5143.

[10] A. Horta, I. F. Piérola, A. L. Maçanita. *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, editor. Chemical Rubber Co. Press: Boca Ratón, FL, USA, **1996**.

[11] A. L. Maçanita (in collaboration with J. C. Lima, F. B. Dias, P. Campos, A. Horta, I. F. Piérola). *Plenary Lectures of the "III Congreso de Fotoquímica"*. D. Armesto, G. Orellana, I. F. Piérola, editores. UNED: Madrid, Espanha, **1996**.

[12] C. Salom, A. Horta, I. Hernández-Fuentes, I. F. Piérola. *Macromolecules.* **1987**, *20*, 696.

[13] C. Salom, M. R. Gómez-Antón, A. Horta, I. Hernández-Fuentes, I. F. Piérola. *Macromolecules.* **1987**, *20*, 1627.

[14] C. Salom, I. Hernández-Fuentes, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **1989**, *22*, 1874.

[15] A. L. Maçanita, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 2, 1293.

[16] C. Salom, J. A. Semlyen, S. Clarson, I. Hernández-Fuentes, A. L. Maçanita, A. Horta, I. F. Piérola. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 2, 6827.

[17] A. L. Maçanita, P. Danesh, F. Peral, A. Horta, I. F. Piérola. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6548.

[18] A. L. Maçanita, A. Horta, I. F. Piérola. *Macromolecules.* **1994**, *27*, 958.

[19] A. L. Maçanita, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 3797.

[20] A. L. Maçanita, A. Horta, I. F. Piérola. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1994**, *84*, 365.

[21] A. L. Maçanita, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 2, 1293.

[22] F. B. Dias, J. C. Lima, I. F. Piérola, A. Horta, A. L. Maçanita. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 10286.

[23] F. B. Dias, J. C. Lima, A. L. Maçanita, I. F. Piérola, A. Horta. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 17.

[24] F. B. Dias, J. C. Lima, A. Horta, I. F. Piérola, A. L. Maçanita. *Macromolecules.* **2002**, *35*, 7082.

[25] F. B. Dias, J. C. Lima, A. L. Maçanita, S. J. Clarson, I. F. Piérola, A. Horta. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 4772.

[26] A. Horta, I. F. Piérola, A. Rubio, J. J. Freire. *Macromolecules.* **1991**, *24*, 3121.

[27] A. Horta, A. L. Maçanita, J. J. Freire, I. F. Piérola. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 665.

[28] A. Horta, I. F. Piérola, A. L. Maçanita. *Macromolecules.* **2000**, *33*, 1213.

[29] M. A. Winnik. *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*, NATO ASI Series: Dordrecht, Holanda, **1986**.

José Paulo S. Farinha [a]
Susana Piçarra [a,b]
J. M. G. Martinho *[a]

III.7 — FLUORESCÊNCIA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS: DINÂMICA E MORFOLOGIA

I — INTRODUÇÃO

I.1 — Fluorescência de polímeros

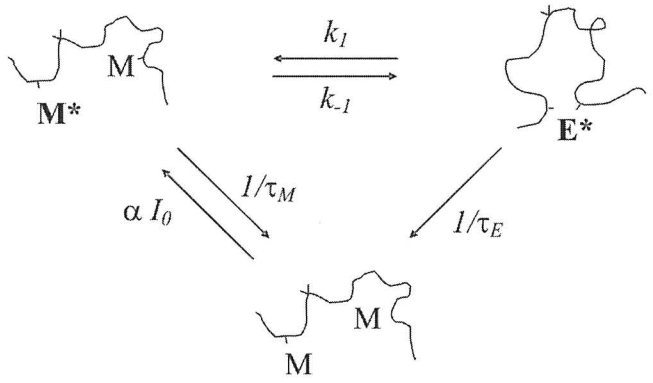
A fluorescência (emissão de luz entre estados electrónicos da mesma multiplicidade) de polímeros pode ser intrínseca (o polímero contém na sua estrutura o grupo fluorescente) ou extrínseca (o polímero é modificado de modo incluir na sua estrutura grupos fluorescentes). A fluorescência extrínseca de polímeros pode ser usada para extrair informação sobre estrutura, dinâmica e morfologia de polímeros em solução, na fase sólida ou adsorvidos em suportes [1,2]. Os fluoróforos a usar para marcação dos polímeros devem ter propriedades adequadas, tais como: i) possibilidade de após excitação electrónica poderem formar um dímero excitado (excímero) no encontro com uma espécie idêntica no estado fundamental; ii) possibilidade de transferir a energia de excitação electrónica para outro fluoróforo idêntico (homotransferência) ou diferente (heterotransferência). A anisotropia de fluorescência, embora relevante, não será tratada neste trabalho.

I.2 — Cinética de formação de excímero

A cinética de formação de excímero intramolecular (E*) a partir da reacção entre um monómero electronicamente excitado (M*) e outro no estado fundamental, M, pertencentes à mesma molécula, pode ser descrita pelo esquema I [3], onde k_i (s^{-1}) é a constante de velocidade para a formação de excímero (para a formação de excímero intermolecular, k_i é igual ao valor da constante de velocidade bimolecular ($M^{-1}s^{-1}$) multiplicada pela concentração de

[a] Centro de Química Física Molecular, IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal
[b] Escola Superior de Tecnologia de Setúbal, Instituto Politécnico de Setúbal, Setubal, Portugal

monómero, [M]), k_{-1} a constante de velocidade do processo de dissociação do excímero e k_M, k_E as constantes de decaimento intrínsecas do monómero e excímero, respectivamente.



Esquema I – Cinética de formação de excímero intramolecular

Para excitação constante e coeficiente de velocidade de formação de excímero independente do tempo, [4-6] a razão de intensidades de fluorescência do excímero e do monómero é dada por:

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_{fE}}{k_{fM}} \times \frac{k_1}{k_E + k_{-1}} \tag{1}$$

onde k_{fE}, k_{fM} são as constantes de velocidade para os processo de emissão do monómero e excímero, respectivamente.

Se o fluoróforo for excitado com um impulso δ de luz que cria a concentração inicial de espécies, $[M^*]_0$, a curva de decaimento do monómero é uma soma de duas exponenciais e a do excímero uma diferença das mesmas exponenciais de acordo com,

$$I_M(t) = \frac{k_{fM}\left[M^*\right]_0}{\lambda_2 - \lambda_1}\left\{(\lambda_2 - A_x)\exp(-\lambda_1 t) + (A_x - \lambda_1)\exp(-\lambda_2 t)\right\} \tag{2}$$

$$I_D(t) = \frac{k_{fE}\left[M^*\right]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} k_1 \left\{\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)\right\} \tag{3}$$

em que

$$\lambda_{1,2} = \frac{\left(A_x + A_y\right) \mp \sqrt{\left(A_x - A_y\right)^2 + 4k_1 k_{-1}}}{2} \tag{4}$$

$$A_x = \left(k_M + k_1\right) \quad ; \qquad A_y = \left(k_E + k_{-1}\right) \tag{5}$$

A partir das constantes de decaimento, $\lambda_{1,2}$, e da razão dos factores pré-exponenciais para o decaimento do monómero, $(\lambda_2 - A_x)/(A_x - \lambda_1)$, podem obter-se todas as constantes cinéticas, desde que seja conhecido o tempo de vida intrínseco do monómero, $\tau_M = 1/k_M$.

I.3 — Transferência de energia

Um fluoróforo excitado no primeiro estado singleto S_1 (doador, D*) pode transferir a sua energia de excitação electrónica para outro no estado fundamental S_0 (aceitante, A) desde que exista sobreposição espectral entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitante. A constante de velocidade de transferência de energia por mecanismo ressonante para um par doador-aceitante separados da distância r é dada pela expressão de Förster {7,8]

$$w(r) = \frac{3}{2}\frac{\kappa^2}{\tau_D}(R_0 / r)^6, \tag{6}$$

em que τ_D é o tempo de vida de fluorescência do doador na ausência de aceitante e r a distância entre doador e aceitante de energia. A constante κ^2 é o factor de orientação (adimensional) entre os momentos dipolares para as transições no doador e aceitante [9] e R_0 é o raio de Förster, que pode ser calculado espectroscopicamente e apresenta valores da ordem de 2 a 6 nm consoante os pares doador-aceitante.

No caso de existirem doadores e aceitantes distribuídos num dado volume V a transferência dá-se entre pares a várias distâncias. As curvas de decaimento do doador e aceitante reflectem não só a geometria (esfera, cilindro, ...) e a dimensão do volume onde ocorre a transferência como ainda a distribuição de doadores e aceitantes nesse volume.

Klafter e Blumen [10], estenderam o formalismo de Förster a sistemas com vários aceitantes e doadores (em posições equivalentes) distribuídos em espaços com dimensão fractal d, tendo obtido para a probabilidade de sobrevivência dos doadores excitados, a expressão

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\exp\left[-P\left(\frac{t}{\tau_D}\right)^{\frac{d}{6}}\right] \qquad (7)$$

onde P é um parâmetro proporcional à concentração local de aceitantes. Esta expressão generaliza ainda as de Förster para transferência em 3 dimensões (d=3), [7-9] e de Hauser *et al.* para uma (d=1) e duas (d=2) dimensões [11]. Posteriormente Klafter *et al.* aplicaram este formalismo a sistemas não fractais mas com geometria restrita [12]. O termo "geometria restrita" refere-se aqui a um domínio em que pelo menos uma das dimensões é da ordem de R_0. O parâmetro d é neste caso empírico, sendo interpretado como uma "dimensão aparente" do domínio em que estão distribuídos os fluoróforos [13-15]. Esta interpretação foi demonstrada em micelas de copolímero de bloco poliisopreno (PI)-polimetilmetacrilato (PMMA) em acetonitrilo, onde se mostrou que a dimensão aparente varia linearmente com a espessura da interface entre a coroa de PMMA e o núcleo de PI numa gama larga de valores [16].

Para sistemas com doadores e aceitantes distribuídos em domínios de geometria restrita, é necessário recorrer a modelos mais complexos, que foram desenvolvidos para os casos em que os perfis de concentração de doadores e aceitantes têm simetria planar [17,18] ou esférica [19,20].

I.4 — Diagrama de fases

Um polímero em solução apresenta várias fases conforme a temperatura e a sua fracção volúmica [21]. Na figura 1 apresenta-se um diagrama de fases do tipo UCST ("Upper Critical Solution Temperature") para uma solução polimérica. Os diagramas de fases de soluções poliméricas podem ser de outro tipo e/ou mais complexos. Uma boa descrição dos vários tipos de diagramas de fase encontra-se em [21].

Para baixas fracções volúmicas (soluções diluídas) as cadeias podem considerar-se isoladas. Existe uma temperatura (chamada temperatura θ) para cada par polímero/solvente à qual uma cadeia infinita (de massa molar muito elevado) tem dimensões ideais ou seja a distribuição da distância entre as extremidades da cadeia é Gaussiana. Para temperaturas superiores à temperatura θ, o polímero assume uma conformação estendida enquanto que para temperaturas inferiores a conformação é mais compacta. A conformação do polímero em solução depende das interacções que os segmentos da cadeia

podem estabelecer entre si ou com as moléculas do solvente [22,23]. O potencial efectivo das interacções binárias entre segmentos da cadeia num dado solvente, *U(r)*, é composto de uma parte repulsiva (positiva) e outra atractiva (negativa), conforme é mostrado no gráfico da figura 2.

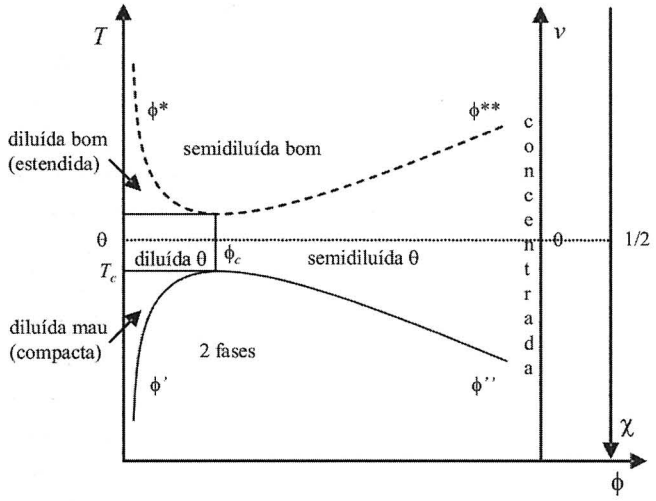


Figura 1 – Diagrama de fases UCST para soluções de polímeros

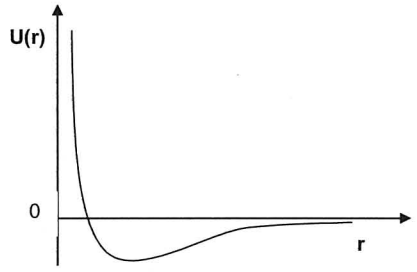


Figura 2 – Potencial de interacção efectivo entre dois segmentos de uma cadeia polimérica num dado solvente.

A parte repulsiva resulta da impossibilidade dos segmentos se poderem sobrepor, enquanto que a parte atractiva resulta das forças de van der Waals [22]. O volume excluído à temperatura T, é definido pelo integral

$$v = -\int \left\{ \exp\left[-U(r)/k_B T \right] - 1 \right\} d^3 r \qquad (8)$$

Onde k_B é a constante de Boltzman. O integral pode ser decomposto numa parte positiva (referente à região repulsiva do potencial) e outra negativa (referente à região atractiva do potencial). Num bom solvente para o polímero, as interacções binárias entre dois segmentos do polímero são ligeiramente mais fortes do que as interacções entre um segmento e uma molécula de solvente e o volume excluído é neste caso positivo (um solvente atérmico é um caso particular de um bom solvente para o qual a região atractiva do potencial é nula) e a cadeia apresenta uma conformação de novelo aleatório estendido. No caso contrário em que as interacções entre segmentos se sobrepõem às interacções entre um segmento do polímero e uma molécula de solvente, a região atractiva do potencial sobrepõe-se à parte repulsiva e o integral do volume excluído é negativo. A cadeia de polímero adopta então uma conformação compacta. No limite de um não solvente a cadeia exclui completamente o solvente e forma um glóbulo compacto. O solvente ideal (solvente θ) é aquele para o qual o volume excluído é nulo, devido à compensação entre as partes atractiva e repulsiva do potencial. Neste solvente a cadeia de polímero adopta a conformação ideal pois não existe qualquer penalização energética para os contactos entre segmentos do polímero. A qualidade do solvente para um polímero depende da temperatura, T, sendo possível obter a relação [22,24]

$$v \approx \frac{T-\theta}{T} v_{seg} \qquad (9)$$

em que o volume excluído à temperatura T se relaciona com o volume de um segmento, v_{seg}, através da temperatura θ. Para temperaturas T>θ, o solvente é bom para o polímero (v>0); para temperaturas T< θ o solvente é pobre para o polímero (v<0), e à temperatura θ o solvente é ideal. A termodinâmica estatística de soluções de polímeros [25,26] permite relacionar o parâmetro de volume excluído com o parâmetro χ de Flory-Huggins que tem em conta as interacções binárias segmento-segmento, solvente-solvente e segmento-solvente,

$$v = (1-2\chi)v_{seg} \qquad (10)$$

Para um solvente θ, tem-se χ=1/2; para um bom solvente, χ<1/2; e para um solvente pobre, χ>1/2.

As cadeias poliméricas em solução adoptam várias conformações, com probabilidades regidas pela lei de Boltzman. O número de conformações é muito elevado pelo que as propriedades médias da cadeia se obtêm recorrendo a

métodos estatísticos. A distância quadrática média entre as extremidades da cadeia $\overline{R}=\left\langle R^2\right\rangle^{1/2}$ depende do comprimento do segmento de Kuhn, b, e do número de segmentos da cadeia N, conforme a temperatura é superior ou inferior à temperatura θ, pelas equações

$$\overline{R}\approx bN^{1/2}\left|Z\right|^{-1/3} \qquad (T<\theta) \tag{11a}$$

$$\overline{R}\approx bN^{1/2}Z^{0.18} \qquad (T>\theta) \tag{11b}$$

em que z é um parâmetro de interacção de volume excluído,

$$Z\approx\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{V}_{\mathrm{seg}}}N^{1/2}\approx\frac{T-\theta}{T}N^{1/2} \tag{12}$$

Para a temperatura θ o volume excluído é nulo (z=0), e a cadeia tem dimensões ideais

$$\overline{R}_{\theta}=N^{1/2}b \tag{13}$$

Atendendo à dependência do parâmetro de interacção z no número de segmentos, obtém-se,

$$\overline{R}_{T>\theta}\propto N^{0.68} \qquad (\text{bons solventes}) \tag{14a}$$

$$\overline{R}_{T<\theta}\propto N^{1/3} \qquad (\text{maus solventes}) \tag{14b}$$

As dependências observadas de $\overline{R}$ com o número de segmentos de Kuhn da cadeia são consequência da função de distribuição das distâncias entre os extremos da cadeia. Na figura 3 representa-se esta função para uma cadeia num solvente θ (cadeia pseudo-ideal) e num bom solvente.

Para cadeias ideais (volume excluído nulo), a função de distribuição é Gaussiana. Num bom solvente (volume excluído positivo) a forma da curva é muito diferente para pequenas distâncias, sendo muito pouco prováveis conformações com as extremidades muito próximas (buraco de correlação, "correlation hole").

Ao aumentar a fracção volúmica, atinge-se um valor, ϕ*, ao qual as cadeias se começam a sobrepor. A partir desta fracção volúmica a solução passa de diluída a semi-diluída até que se atinja uma nova concentração (ϕ**) à qual a densidade de segmentos da cadeia é uniforme em toda solução. A partir de ϕ** a solução denomina-se de concentrada. Na região concentrada as cadeias têm dimensões

ideais, independentemente da natureza do solvente, devido à blindagem do volume excluído imposta pela interacção entre cadeias. Na região semi-diluída as cadeias poliméricas num bom solvente continuam expandidas embora em menor grau do que na região diluída, enquanto que num solvente θ mantêm as dimensões ideais que já tinham na região diluída.

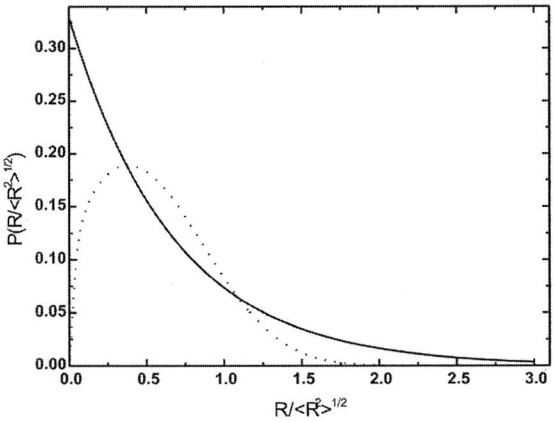


Figura 3 – Função de distribuição da distância entre extremidades de uma cadeia polimérica. (——) Cadeia ideal (solvente θ); (·····) Cadeia num bom solvente.

Ao baixar a temperatura da mistura a qualidade do solvente para a cadeia diminui e pode ocorrer separação de fases. Para cada fracção volúmica existe uma temperatura à qual a separação de fases ocorre. A curva que limita o regime de uma fase homogénea para um sistema de duas fases, é a curva de coexistência. Para um diagrama de fases do tipo do apresentado na figura 1, a curva de coexistência tem um máximo (ponto crítico) caracterizado pela fracção volúmica (ϕ_c) e temperatura (T_c). No ponto crítico coincidem as curvas de decomposição binodal e spinodal que limitam os regimes de decomposição metaestável (entre a curva binodal e a spinodal) e instável (abaixo da curva spinodal). A fracção volúmica crítica, ϕ_c, diminui com o aumento da massa molar do polímero, sendo nula no limite da cadeia infinita. A temperatura crítica é inferior à temperatura θ para cadeias reais e aumenta com o massa molar do polímero, atingindo esta temperatura no limite da cadeia infinita. Existe, para cada polímero num dado solvente, uma transição de conformação novelo aleatório/glóbulo (transição novelo/glóbulo). Abaixo da temperatura de transição formam-se glóbulos que em solução persistem isolados na solução até se atingir a curva de coexistência à qual os glóbulos se juntam formando

agregados que eventualmente precipitam, enquanto que outros permanecem em solução. À concentração crítica ocorre a formação de agregados, simultaneamente com o aparecimento de glóbulos. Para fracções volúmicas próximas da crítica a separação entre glóbulos isolados existe, mas num intervalo muito limitado de temperaturas. Assim, o estudo de glóbulos isolados só pode ser feito em soluções muito diluídas de polímeros de baixo peso molecular em que a concentração crítica tem valores significativos.

No caso de misturas de dois polímeros o diagrama de fase é em tudo semelhante ao apresentado para soluções de polímeros. No entanto, a contribuição do termo entrópico (entropia configuracional) para a energia livre de mistura é muito menor o que leva a que misturas de polímeros sejam em geral incompatíveis a praticamente todas as composições, ocorrendo normalmente separação de fases. A interface que se cria entre os dois polímeros é condicionante das aplicações tecnológicas da mistura como se verá mais adiante.

II — CONFORMAÇÃO E DINÂMICA EM SOLUÇÃO

II.1 — Ciclização

As moléculas do solvente no seu constante movimento aleatório (movimento Browniano) colidem com as cadeias poliméricas alterando constantemente a sua conformação. A distância entre extremidades das cadeias tem uma dinâmica própria que acompanha as alterações conformacionais que as cadeias vão sofrendo no tempo. Neste processo dinâmico as extremidades da cadeia podem tocar-se (ciclização da cadeia). A teoria da ciclização de cadeias foi inicialmente proposta por Wilemski e Fixman [27,28] e posteriormente desenvolvida e adaptada por Doi [29] e Perico e Cuniberti [30,31]. A constante de velocidade para o processo de ciclização toma a forma,

$$k_{cy} = C\frac{6D}{\langle R^2 \rangle} \qquad (15)$$

onde D é o coeficiente de difusão global da cadeia e a constante C tem em conta nomeadamente as interacções hidrodinâmicas. Quando o solvente envolvido no novelo polimérico se desloca conjuntamente com a cadeia (regime de não escoamento, "non-draining") a constante C toma o valor 0.33, enquanto que no outro caso extremo, de o solvente se deslocar livremente no interior do

novelo polimérico (regime de escoamento livre, "free-draining"), toma o valor 2.26 [3,31]. Trabalhos recentes estenderam a teoria para ter em conta a reversibilidade do excímero [32], enquanto que outros [33] analisaram as aproximações envolvidas na teoria de Wilemski e Fixman. Resultados de simulação da dinâmica Browniana da cadeia confirmaram as previsões iniciais e analisaram em pormenor o efeito do volume excluído [34,35].

A expressão da constante de velocidade tem uma interpretação muito simples e intuitiva pois, à parte factores numéricos, mais não é do que o recíproco do tempo médio que a cadeia leva a executar a distância média entre as suas extremidades. O coeficiente de difusão é dado pela equação de Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \tag{16}$$

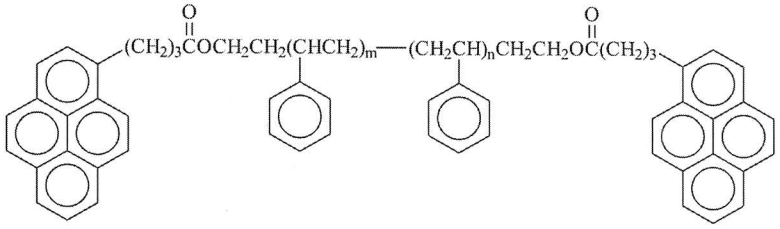
onde k_B é a constante de Boltzman e ζ o coeficiente de fricção que depende do modelo dinâmico adoptado para o polímero (Rouse [36], Zim [37], etc.). Em soluções diluídas o coeficiente de fricção [22]

$$\zeta \propto \eta R_h \tag{17}$$

em que η é a viscosidade do solvente e R_h o raio hidrodinâmico da cadeia.

A constante de velocidade de ciclização pode determinar-se por fluorescência desde que as cadeias poliméricas estejam marcadas nas extremidades com fluoróforos capazes de formar excímeros [38,39]. Nestas condições, e desde que a eficiência de formação de excímero no encontro das extremidades da cadeia seja unitária, a constante de velocidade de formação de excímero, k_1, é a constante de velocidade de ciclização. O pireno é um fluoróforo muito usado para este fim por: i) ter um tempo de vida elevado o que permite a determinação de constantes de ciclização relativamente baixas (cadeias longas); ii) possuir uma excelente separação espectral entre a emissão do monómero e do excímero, permitindo determinar as curvas de decaimento do excímero (monómero) sem interferência da emissão do monómero (excímero) [40-43].

Na grande maioria dos trabalhos experimentais de ciclização de polímeros usaram-se cadeias de poliestireno marcadas nos dois extremos com derivados do pireno (esquema II).



Esquema II – Cadeias de poliestireno marcada nos dois extremos com pireno.

O espectro de fluorescência do pireno de soluções diluídas (~$2x10^{-6}$ M) de cadeias de poliestireno de estrutura II (figuras 4 A, B) é composto de uma banda estruturada no azul atribuída à emissão do monómero e uma outra, não estruturada centrada a 480 nm, devida à emissão do excímero.

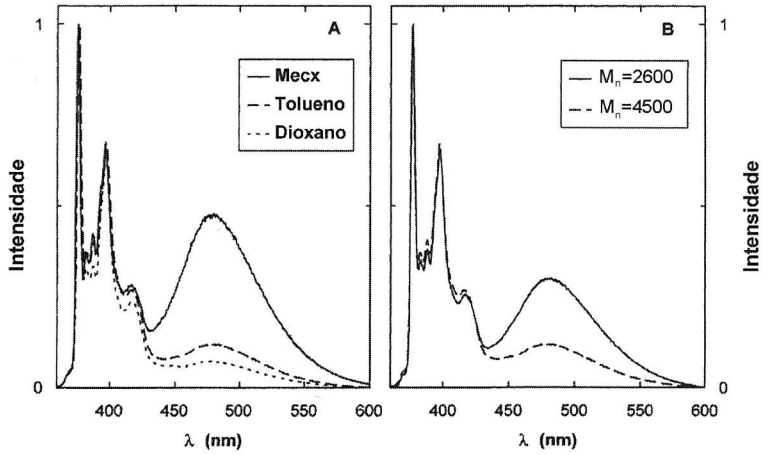


Figura 4 – Espectros de fluorescência de cadeias de poliestireno de estrutura II: A – Cadeia de poliestireno (Mn=4500; Mw/Mn=1.08) em: (——) Metilciclohexano; (– – –) Tolueno; (·····) dioxano.B- Efeito do comprimento da cadeia em tolueno: (——) M_n =2600; (– – –) M_n=4500. Adaptado da referência [47] com a autorização da ACS.

A figura 4 mostra como a intensidades da emissão do excímero relativa à emissão do monómero (normalizada a 1 a 376 nm) é fortemente influenciada pelo solvente (A) e pelo tamanho da cadeia (B). A razão de intensidades excímero/monómero é uma medida da constante de ciclização, já que tanto o tempo de vida do excímero ($1/\tau_E$) como a constante de dissociação do excímero (k_{-1}) são pouco influenciados pelo solvente e comprimento da cadeia. A razão de intensidades excímero/monómero do pireno à temperatura de 25°C em

dioxano e tolueno (bons solventes para o poliestireno) é muito menor do que em metilciclohexano (mau solvente para o poliestireno). Tal explica-se essencialmente pelo efeito de correlação em bons solvente (ver figura 3) [41,42], que suprime as conformações cujas extremidades da cadeia estão próximas (as variações de viscosidade e expansão da cadeia só por si não explicam a diminuição de k_1 ao passar de bons para maus solventes para o polímero). A diminuição da constante de velocidade de ciclização com o aumento do peso molecular num dado solvente reflecte ao aumento da distância média entre extremidades de cadeia e a diminuição do coeficiente de difusão. A dependência com o peso molecular pode ser obtida a partir da eq. 15 sabendo que para cadeias de baixo peso molecular (M_n<100 000) o coeficiente de difusão varia com o peso molecular de acordo com $D \propto M^{0.5}$ [44], e atendendo à dependência de $\langle R^2 \rangle$ no peso molecular (eqs. 13 e 14), obtém-se,

$$k_{cy} \propto M^{-1.5} \text{ (solvente } \theta) \qquad (18a)$$

$$k_{cy} \propto M^{-1.9} \text{ (bom solvente)} \qquad (18b)$$

Estas dependências foram experimentalmente verificadas, tendo-se obtido valores do expoente em solventes θ (ciclopentano a 22°C [42] e ciclohexano a 34.5°C [45]) ~1.5 enquanto que em tolueno a 25 °C (bom solvente), o valor obtido foi ~1.7 [45]. Estes expoentes têm um elevado erro associado devido ao facto de não existir constante de velocidade de ciclização para polímeros de elevado peso molecular.

A dependência da temperatura da constante de ciclização é essencialmente devida à variação do coeficiente de difusão com a viscosidade do solvente [46]. No entanto, em bons solventes e temperaturas elevadas é necessário ter em conta a ciclização devida ao par geminado resultante da dissociação do excímero. A constante de velocidade de ciclização do par geminado é superior à resultante da distribuição de equilíbrio pois as extremidades da cadeia encontram-se muito próximas [47]. Na figura representam-se as constantes de velocidade corrigidas para ter em conta a variação do coeficiente de difusão com a temperatura para duas cadeias de poliestireno (M_n=2600 e M_n=4500) em vários solventes [46,47]. O facto dos valores serem constantes no intervalo de temperaturas estudado indica que as dimensões da cadeia são pouco afectadas pela variação de temperatura.

As constantes de velocidade corrigidas da variação do coeficiente de difusão com a temperatura são menores nos bons solventes (tolueno, dioxano) do que

em metilciclohexano (mau solvente) devido essencialmente ao efeito do buraco de correlação pois a expansão da cadeia ao passar de maus para bons solventes, é muito pequena para cadeias de baixo peso molecular.

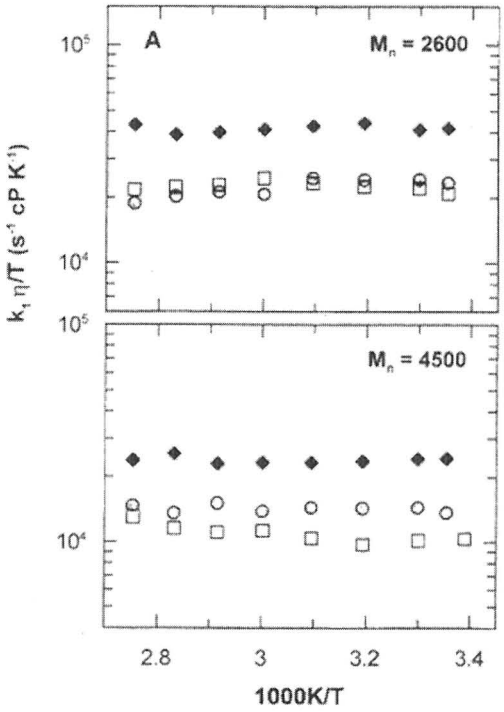


Figura 5 – Constantes de velocidade de ciclização corrigidas da variação do coeficiente de difusão com a temperatura para duas cadeias de poliestireno (M_n= 4500 e M_n= 2600) em: (♦) Metilciclohexano; (o) Dioxano; ()Tolueno. Adaptado da referência [47] com a autorização da ACS.

O aumento da pressão hidrostática do solvente aumenta drasticamente a viscosidade do solvente mas influência simultaneamente a qualidade do solvente para a cadeia [48-50]. As constantes de velocidade de ciclização, corrigidas da variação de viscosidade, aumentam com a pressão em metilciclohexano (solvente pobre para o poliestireno a 22°C) e ciclopentano (solvente θ para o poliestireno a 22 °C), mas não em tolueno (bom solvente para o poliestireno a 22°C). O aumento observado em maus solventes é devido à diminuição da qualidade do solvente para a cadeia com o aumento da pressão. O facto de não se ter observado qualquer alteração da qualidade do solvente com a pressão

hidrostática em tolueno indica que à pressão máxima atingida (~3000 bar) o tolueno continua a ser um bom solvente para o poliestireno.

II.2 — Reacções modelo de polimerização

Os passos de propagação e terminação nas reacções de polimerização radicalar são muito difíceis de isolar, pelo que o seu estudo detalhado se faz recorrendo a reacções modelo. As reacções de propagação e terminação são processos bimoleculares controlados por difusão, com constante de velocidade dependentes do tempo [51,52]

$$k_D(t) = \frac{4\pi(D_1 + D_2)N_{av}pR_e}{1000}\left[1 + \frac{pR_e}{\sqrt{\pi(D_1 + D_2)t}}\right] \qquad (19)$$

em que p é a eficiência de reacção no encontro das espécies reagentes à distância reacional R_e, N_{av} é o número de Avogadro e D_1, D_2 os coeficientes de difusão das espécies reagentes. No caso das reacções de terminação, D_1 e D_2 são os coeficientes de difusão de dois macroradicais enquanto que nas reacções de propagação um coeficiente de difusão corresponde a um macroradical e o outro a um radical monomérico. A reacção de terminação foi simulada usando cadeias de poliestireno monodispersas (M_n=7800; M_n=10400) marcadas numa das extremidades com um derivado de pireno [51,53,54]. A análise das curvas de decaimento usando um novo formalismo que envolve relações de convolução entre os decaimentos do excímero é do monómero [4-6] permite calcular o coeficiente de difusão global, $D=D_1+D_2$ e o raio efectivo de reacção, $R_{ef}= p\ R_e$. Verificou-se que R_{ef} era dependente da temperatura e muito maior em maus solventes (ciclohexano) do que em bons solventes (tolueno) para o poliestireno [53,54]. Este comportamento é devido ao impedimento exercido pelo bom solvente no processo de interpenetração de cadeias necessário para que os pirenos de cadeias distintas se encontrem. Os coeficientes de difusão calculados estão em excelente acordo com os obtidos por dispersão de luz dinâmica [54]. Os gráficos de Arrhenius dos coeficientes de difusão são lineares em tolueno mas não em ciclohexano. Tal deve-se à variação do coeficiente de difusão com a concentração de polímero (soluções diluídas) através de um coeficiente que por sua vez depende da temperatura [26]. Este coeficiente é muito próximo de zero em tolueno (entre 10 e 60°C) mas varia

significativamente com a temperatura em ciclohexano, sendo negativo à temperatura θ (34.5 °C) do poliestireno em ciclohexano.

II.3 — Transição Novelo-Glóbulo

As transições novelo-glóbulo de polímeros têm sido essencialmente estudadas por técnicas sensíveis ao tamanho das cadeias (ex. dispersão de luz e viscosimetria). A baixa sensibilidade destas técnicas exige, com frequência, o recurso a soluções de cadeias de elevadas massas molares (10^6 a 10^7 $gmol^{-1}$) [55], para as quais a composição crítica é muito baixa. Estes constrangimentos dificultam a observação de glóbulos isolados por permitirem a simultânea formação de agregados. A fluorescência, sendo uma técnica muito sensível, permite estender a observação de glóbulos isolados a uma gama alargada de concentrações e temperaturas.

A primeira observação por fluorescência da transição novelo-glóbulo de cadeias isoladas foi feita usando uma solução diluída (10^{-6} M) em THF de uma cadeia de poli(ε-caprolactona) marcada nas duas extremidades com derivados de pireno (M_n = 19 200; M_w/M_n = 1.07) [56]. Na conformação de novelo, a distância entre extremidades da cadeia é demasiado elevada para permitir a sua ciclização durante o tempo de vida do pireno excitado. No entanto, baixando a temperatura para valores inferiores a 0°C, observa-se a formação de excímero dinâmico, devido à diminuição da distância entre extremidades da cadeia, o que sugere a existência de uma alteração conformacional do polímero. Esta temperatura foi, portanto, identificada como a temperatura de transição novelo-glóbulo. Para temperaturas superiores a -30 °C as intensidades de fluorescência mantêm-se constantes durante períodos de tempo muito longos (>50 horas), revelando a existência de glóbulos na ausência de agregação numa larga gama de temperaturas (~30 °C). O estudo de uma solução de cadeias mais curtas de poli(óxido de etileno (M_n = 3 280 e M_w/M_n = 1.05), com dois pirenos terminais (10^{-6} M em tolueno) revelou a existência de glóbulos isolados num intervalo de temperaturas ainda mais largo, de cerca de 50° C [57]. A análise cinética deste sistema permitiu determinar as constantes de velocidade de ciclização e abertura de anel em ambas as conformações de novelo e glóbulo. Verificou-se que as constantes de ciclização são controladas por difusão, nas duas conformações, provando-se que os glóbulos contêm elevadas fracções de solvente (em acordo com os coeficientes de contracção de apenas α~0.7 geralmente referidos na literatura para outros sistemas polímero/solvente) [58,59].

Estes estudos, embora tenham permitido determinar as temperaturas de transição e de coexistência de soluções de polímeros (ver figura 1), não permitem determinar as dimensões moleculares das cadeias durante a transição. Para isso é necessário utilizar cadeias aleatoriamente marcadas numa pequena percentagem de unidades repetitivas. Na análise deste sistema considera-se a cadeia dividida em esferas (*blobs*) de volume V_{blob} (definido pela distância máxima percorrível por um pireno enquanto excitado). O decaimento do monómero do pireno na ausência de reversibilidade do excímero é dado pela equação [60]

$$I_M(t) = a_1 \exp\left\{-\left(a_2 + 1/\tau_M\right)t - a_3\left[1 - \exp\left(a_4 t\right)\right]\right\} + a_5 \exp\left(-t/\tau_M\right) \quad (20)$$

onde τ_M representa o tempo de vida do monómero livre, e

$$a_2 = \langle n \rangle \frac{k_{diff} k_{exc} [blobs]}{k_{diff} + k_{exc} [blobs]} \quad (21)$$

$$a_3 = \langle n \rangle \frac{{k_{diff}}^2}{\left(k_{diff} + k_{exc} [blobs]\right)^2} \quad (22)$$

$$a_4 = k_{diff} + k_{exc} [blobs] \quad (23)$$

Estas equações são semelhantes, às desenvolvidas por Tachiya para a formação de excímero em micelas [61], devido ao facto de ambos os modelos assumirem que a distribuição de pirenos pelas esferas/micelas obedece a uma estatística de Poisson. Nas expressões anteriores $\langle n \rangle$ representa o número médio de pirenos no estado fundamental por esfera, k_{diff} a constante de velocidade de formação de excímero por difusão dentro de cada esfera, k_{exc} a constante de velocidade de troca de pirenos no estado fundamental entre diferentes esferas e $[blobs]$ a concentração local de esferas na cadeia. Considerando que a constante de formação de excímero do pireno no interior de cada esfera é dada pela expressão [62,63]

$$k_{diff} = \frac{2}{3} \frac{k_B T}{\eta V_{blob}} \quad (24)$$

e tendo em conta que o número de esferas por cadeia, N_{blobs}, é dado por $N_{blobs} = n_{py} / \langle n \rangle$ (onde n_{py} representa o número médio de pirenos no estado

fundamental por cadeia), o volume da cadeia é dado por $V_{chain} = N_{blob} V_{blob}$, pelo que [64]

$$R_{chain} = \left(\frac{n_{py} k_B T}{2\pi \langle n \rangle \eta k_{diff}} \right)^{1/3} \qquad (25)$$

Este modelo foi aplicado ao estudo da transição novelo/glóbulo de duas cadeias de poli(dimetilacrilamida) ($M_n = 251\,600$; $M_w/M_n = 2.2$) aleatoriamente marcadas em 1.1% e 0.5% das suas unidades repetitivas com um derivado de pireno, em soluções diluídas (3×10^{-8} M e 8×10^{-8} M) em etanol (PDMA11Py e PDMA05Py, respectivamente).

O elevado peso molecular do polímero permitiu determinar as dimensões das cadeias na conformação de novelo por dispersão de luz. A elevada concentração das soluções, exigida pela dispersão de luz, induziu a separação de fases e precipitação, em simultâneo com a formação de glóbulos, impedindo por isso a determinação do raio das cadeias nesta conformação. Surpreendentemente, os raios médios dos novelos determinados pelas duas técnicas diferem em apenas cerca de 10%: os raios médios determinados por fluorescência são de 14.1 nm e 14.5 nm para PDMA05Py e PDMA11Py, enquanto que o raio hidrodinâmico (determinado por dispersão dinâmica de luz) é de 15.5 nm para as duas amostras.

Na Tabela 1 comparam-se os valores de temperatura de transição novelo/glóbulo para as duas cadeias de poli(dimetilacrilamida) em etanol, determinados por fluorescência em estado estacionário (a partir de razões de intensidades de fluorescência obtidas em diferentes regiões do espectro), pelo *Modelo das Esferas (Blob Model)* e por Dispersão de Luz Dinâmica. A semelhança dos valores é bastante aceitável. De referir que o diferente grau de marcação das cadeias não parece interferir significativamente no valor de temperatura a que se verifica a transição.

TABELA I – Temperaturas de transição novelo-glóbulo para duas soluções 3×10^{-8} M e 8×10^{-8} M de PDMA05Py e PDMA11Py em etanol, determinadas por fluorescência em estado estacionário, a partir das curvas de decaimento pelo Modelo das Esferas e por Dispersão de Luz Dinâmica.

	Fluorescência (estacionária)	Fluorescência (modelo das esferas)	Dispersão de Luz
PDMA05Py	52 ± 6 °C	55 ± 5 °C	~ 55 °C
PDMA11Py	46 ± 7 °C	53 ± 3 °C	~ 47 °C

Os resultados obtidos com uma solução 10^{-8} M de uma cadeia de poli(estireno) (M_w = 113 000 gmol^{-1}, M_w/M_n = 1.03), aleatoriamente marcada com um derivado de pireno em ciclohexano, permitiram mesmo reproduzir várias curvas universais propostas na literatura [65,66] para descrever a contracção de cadeias com a temperatura, abaixo da temperatura θ [67].

II.4 — Separação de Fases em Soluções Poliméricas

Para temperaturas inferiores à temperatura de coexistência, as cadeias agregam iniciando o processo de separação de fases. Krishnamurthy e Bansil foram pioneiros no estudo de separação de fases de soluções poliméricas, verificando grandes assimetrias nas cinéticas seguidas, consoante se tratasse de uma solução maioritariamente constituída por polímero ou por solvente [68]. Foi contudo Hajime Tanaka quem mais contribuiu para a compreensão destes sistemas, já nos anos 90, definindo uma linha de simetria dinâmica no diagrama de fases, imprescindível à compreensão da cinética de separação de fases em sistemas poliméricos [69]. A separação de fases foi principalmente estudada em polímeros de elevado peso molecular e em soluções relativamente concentradas, por dispersão de luz [70] e técnicas de análise de imagem [71]. A fluorescência veio dar um forte contributo para estes trabalhos ao permitir estudar soluções diluídas de polímeros de baixo peso molecular. Polímeros marcados numa extremidade com pireno formam, no agregado, excímeros intermoleculares (entre pirenos de cadeias distintas) e a razão de intensidades de fluorescência do excímero para o monómero vem dada pela expressão [72]

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_{fE}}{k_{fM}} \frac{k_1}{(k_E + k_{-1})} \sum_{i=i_0} \frac{n_i i}{N} \qquad (26)$$

onde n_i é o número de agregados contendo i pirenos e $N = \sum_{i=i_0} n_i$ é o número total de agregados. No caso da densidade volúmica dos agregados, ρ, ser constante, o número de agregação (número de cadeias por agregado) é dado por,

$$i = \frac{V_i \rho N_{av}}{M} \qquad (27)$$

onde M é o peso molecular do polímero, V_i o volume do agregado e N_{av} o número de Avogadro. Introduzindo a eq. 27 na 26 obtém-se,

$$\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_{fE}}{k_{fM}} \frac{k_1}{(k_E + k_{-1})} \frac{\rho N_{av}}{M} \sum_{i=i_0} \frac{n_i V_i}{N} = \frac{k_{fE}}{k_{fM}} \frac{k_1}{(k_E + k_{-1})} \frac{\rho N_{av}}{M} \overline{V} \qquad (28)$$

em que $\overline{V}$ é o volume médio dos agregados.

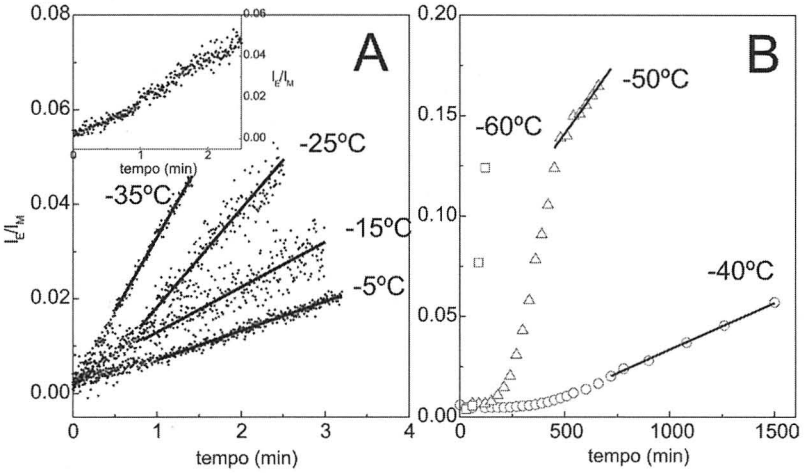


Figura 6 – Variação da razão entre as intensidades de emissão de fluorescência do excímero e do monómero de pireno ao longo do tempo, em função da temperatura, (A) para uma solução 10^{-6} M de PEO marcado com um derivado de pireno terminal em tolueno. Janela: pormenor da curva traçada a –25 °C, (B) numa solução 10^{-6} M de poli(ε-caprolactona) com dois derivados de pireno terminais em THF. Adaptado da referência [72] com a autorização da ACS.

Na figura 6 A representa-se a variação I_E/I_M com o tempo numa solução 10^{-6} M de poli(óxido de etileno) com um grupo 4-pirenilbutil éster terminal (M_n =4600 e M_w/M_n =1.05), em tolueno. A elevada diluição da amostra impede encontros entre pirenos pertencentes a domínios distintos, durante o tempo de vida do seu estado excitado. A formação de excímero, que se observa para temperaturas inferiores a 0 °C, sugere a formação de domínios com mais de uma cadeia, resultantes da separação de fases.

A variação linear de I_E/I_M com o tempo indica que o raio médio dos agregados varia com $\overline{R}_{ag} \propto t^{1/3}$ (ver eq. 28), de acordo com o mecanismo de coalescência por *Difusão–Reacção* [73]. A curta zona não linear que a antecede (ver janela) corresponde aos *estados inicial* e *intermédio* do mecanismo de *Decomposição Spinodal*. A integração numérica das equações cinéticas mostrou que os declives das zonas lineares são proporcionais às constantes de velocidades

de coalescência das gotículas, k_{co} [72]. O aumento de k_{co} com a diminuição da temperatura de arrefecimento, revela que a reacção no encontro é mais eficiente a baixas temperaturas, efeito que se sobrepõe à diminuição do coeficiente de difusão dos agregados. Estes resultados estão de acordo com os resultados de Graham e McHugh [74], obtidos em sistemas situados no extremo oposto do diagrama de fases por dispersão de luz. Na figura 6 B representa-se a variação de I_E/I_M com o tempo para uma solução 10^{-6} M de poli(ε-caprolactona) com duas extremidades 4-pirenilbutil éster (M_n=19600 e M_w/M_n=1.07) em THF [75]. Arrefecimentos a temperaturas inferiores a –30 °C (identificada como a temperatura de coexistência do sistema) revelaram a existência de um atraso de várias horas antes do início da separação.

O longo período inicial (inexistente na figura 6 A) foi atribuído a um *estado congelado*, provocado por *efeitos viscoelásticos*, significativos quando o tempo necessário para estabelecer uma associação entre as duas gotículas, τ_p, se torna maior que o tempo de colisão entre elas, τ_c (neste caso devido à formação de *entrelaçamentos* nos domínios ricos em polímero) [76]. As gotículas comportam-se como corpos elásticos que, embora choquem frequentemente, raramente coalescem. De acordo com a figura 6 B, a possibilidade de coalescência dos domínios de poli(ε-caprolactona) aumenta gradualmente no tempo, à medida que as gotículas crescem. Tal deve-se à diminuição dos efeitos viscoelásticos nas partículas de maiores dimensões, provavelmente resultante do decréscimo da densidade de um domínio polimérico do centro para a periferia, previsto por C. Wu [77]. Esta hipótese justifica que, para tempos suficientemente longos, se recupere a variação linear de I_E/I_M com o tempo (como no sistema da figura 6-A), que indica o completo desaparecimento destes efeitos como foi sugerido por Tanaka [69]. Nas figura 7-A,B representa-se a variação das intensidades de emissão de fluorescência do excímero de pireno, I_E, ao longo de *150 s*, vários instantes após dois arrefecimentos até à mesma temperatura final de –40 °C na mesma solução de poli(ε-caprolactona) em THF: um instantâneo (introdução da amostra num crióstato pré-estabilizado a –40 °C) e um lento (introdução da célula com a amostra num crióstato à temperatura ambiente, seguida de um arrefecimento de 25 min até à temperatura final).

As oscilações verificadas nas figura 7-A,B revelam a presença de heterogeneidades nas soluções e atribuem-se a agregados volumosos que aleatoriamente cruzam o feixe de luz de excitação. Na figura 7-C compara-se o

mesmo efeito da velocidade de arrefecimento na representação de I_E/I_M com o tempo. Tratando-se do mesmo sistema polímero-solvente e da mesma temperatura de arrefecimento, seriam de esperar os mesmos efeitos viscoelásticos em ambas as situações. Tal não acontece porque a duração do arrefecimento lento permite que a maioria das cadeias sofra transição novelo/glóbulo antes do início da separação de fases. Os glóbulos, de reduzidas dimensões, sofrem maiores efeitos viscoelásticos, originando-se um menor número de gotículas em crescimento (menos oscilações na figura 7-B) e numa maior duração do *estado congelado* (figura 7-C). A conformação inicial das cadeias revela-se, portanto, determinante na cinética da separação.

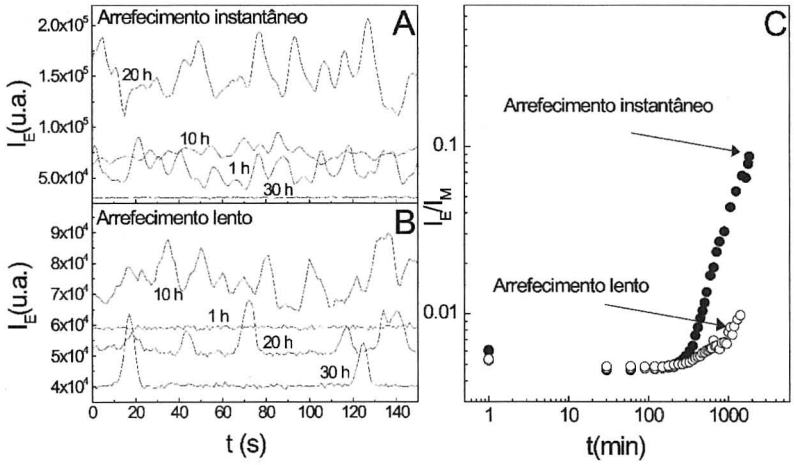


Figura 7 – Variação de I_E (λexc = 330 nm; λem = 500 nm) numa solução 10^{-6} M de poli(ε -caprolactona) com dois derivados de pireno terminais em THF ao longo de 150 s, vários tempos depois de (A) um arrefecimento instantâneo e (B) um arrefecimento lento a -40 °C. A diminuição de I_E com o tempo (30 h, em (A); 20 h, em (B)) denuncia o processo de precipitação. (C) Variação de I_E/I_M ao longo do tempo para os mesmos dois arrefecimentos. Adaptado da referência [75] com a autorização da ACS.

A fluorescência é a técnica adequada para seguir a transição novelo-glóbulo e estudar a cinética de separação de fases em soluções diluídas de cadeias de baixo peso molecular.

III — Interfaces Poliméricas

As interfaces poliméricas têm um papel crítico no controle das propriedades e funções de muitos materiais [78]. Por exemplo, na moldagem por injecção (*e.g.* na industria automóvel) e na extrusão de filme plástico criam-se muitas

interfaces internas nas zonas onde as frentes de polímero fluido se encontram e soldam. Por outro lado, a secagem de tintas e revestimentos de látex origina um número elevadíssimo de interfaces por unidade de volume quando as partículas coloidais de polímero (*ca.* 100 nm de diâmetro) coalescem para formar um filme sólido. Estas interfaces são importantes, pois as propriedades mecânicas macroscópicas dos materiais dependem da adesão dos diferentes domínios microscópicos e da transferência de "stress" através da interface, como por exemplo em plásticos modificados contra impacto (vidros à prova de bala, pára-choques de automóveis, etc.).

Ao contrário das interfaces em materiais inorgânicos, caracterizadas por espessuras de apenas alguns Å, as interfaces poliméricas são relativamente difusas. A sua resistência está relacionada com a conformação das cadeias de polímero, a sua dinâmica e a termodinâmica dos componentes do material.

As interfaces poliméricas podem ser simétricas – entre domínios do mesmo polímero – como por exemplo na formação de um filme de látex e na extrusão de plásticos [20,79,80]; ou assimétricas – entre diferentes polímeros ou entre um polímero e outra substância – como por exemplo em ligas de polímeros, em materiais compósitos e na reciclagem de misturas de plásticos [81-85]. As interfaces assimétricas revestem-se de particular interesse pois a mistura de diferentes polímeros em ligas e a formação de compósitos permite muitas vezes a obtenção de materiais com propriedades melhores que as dos componentes separados.

Um outro aspecto, do estudo das interfaces poliméricas, prende-se com a utilização das próprias interfaces para ancoragem de diferentes grupos, por exemplo na utilização de partículas coloidais em testes biomédicos e na separação de biomoléculas [86,87].

As dimensões das interfaces poliméricas variam entre alguns nanometros (em misturas de polímeros incompatíveis) e vários micrómetros (entre polímeros semelhantes ou muito polidispersos). A observação de interfaces da ordem dos micrómetros pode ser realizada utilizando várias técnicas, entre as quais se salienta a microscopia confocal de fluorescência por varrimento laser [88-90], que permite obter imagens tridimensionais no interior de um material [91,92]. Já para interfaces da ordem de alguns nanometros, existem poucas técnicas adequadas. Aqui, o volume interfacial é demasiado pequeno para ser detectado por calorimetria diferencial de varrimento ou análise mecânica dinâmica. A técnica mais apropriada para estudar estas interfaces é a reflectividade de neutrões [93]. Nesta técnica analisam-se amostras preparadas a partir de filmes

finos de dois polímeros, um dos quais deuterado. A difusão dos segmentos através da interface até o sistema atingir o equilíbrio origina um gradiente de contraste que altera a dependência angular do sinal de reflexão. A maior dificuldade desta técnica – e de todas as técnicas dispersivas – é distinguir entre a distribuição de densidade de segmentos na superfície e a ondulação da interface [94]. As técnicas de dispersão de neutrões e de raios X a ângulos baixos embora menos rigorosas, são também sensíveis à espessura da interface entre dois componentes (com contraste apropriado) [95]. Neste caso, é necessário simular a função de dispersão, fazendo variar a interface entre os domínios. A espessura da interface obtém-se por comparação da dispersão simulada com a experimental. No entanto, tanto as técnicas de dispersão como a de reflectividade são sensíveis a outros factores (como por exemplo a ondulação na interface a estudar) que fazem aumentar a espessura aparente da interface e requerem correcções complexas dos resultados experimentais [96].

Uma outra técnica que permite estudar as interfaces poliméricas é a transferência ressonante de energia electrónica. Esta abordagem foi inicialmente proposta por Morawetz [97] e constitui uma boa alternativa para o estudo de interfaces poliméricas [16,85,98]. Neste caso, é necessário marcar os diferentes componentes com um par doador/aceitante de energia (em concentração muito baixa). Em virtude da elevada sensibilidade desta técnica à distância entre sondas, é possível determinar o perfil de concentração dos componentes na interface.

III.1 — Misturas de polímeros

A característica principal da maior parte das misturas de polímeros é que os seus componentes não se misturam à escala macroscópica. As misturas binárias da maior parte dos homopolímeros, não só formam fases separadas, como ainda o tamanho dos domínios depende normalmente da história anterior do processamento da amostra [81]. Além disso, se um ou mais dos componentes são vítreos à temperatura ambiente, a morfologia que se desenvolve durante o processamento da mistura é congelada no material final.

III.1.1 — Copolímeros de bloco

Os copolímeros de bloco representam um caso especial das misturas, em que polímeros diferentes estão ligados por uma ligação covalente. Se as cadeias poliméricas são semelhantes em composição/comprimento dos blocos e a

miscibilidade dos dois blocos é baixa, estes formam domínios separados. A separação de fases é no entanto limitada pela ligação covalente entre os dois blocos do copolímero de forma que para preencher os requisitos de preenchimento do espaço com densidade uniforme, estes sistemas auto-arranjam-se em estruturas ordenadas. Existem muitas geometrias possíveis para estas estruturas, que dependem da relação de tamanhos dos blocos e do processamento da amostra. Por exemplo, se os blocos têm aproximadamente o mesmo comprimento e o sistema atinge o equilíbrio, forma-se uma estrutura lamelar periódica [99-101].

Apesar de existirem muitos estudos sobre a geometria de filmes de copolímeros de bloco, a interface entre domínios adjacentes não está ainda bem compreendida [102-104]. Este facto é consequência do número reduzido de técnicas disponíveis para estudar directamente as interfaces poliméricas. Como anteriormente mencionado, a transferência de energia electrónica [7-9,12,18,20] é uma das técnicas que permite este estudo. Nestas experiências usam-se pequenas quantidades de sondas fluorescentes ligadas às cadeias de polímero. Ao misturar copolímeros de bloco marcados no ponto de junção dos dois blocos, uns com doador e outros com aceitante, a separação de fases leva à exclusão das sondas para a interface com um consequente aumento da eficiência de transferência de energia entre as sondas. A cinética da transferência de energia entre doadores e aceitantes é muito sensível à distribuição das sondas, que neste caso depende da distribuição dos pontos de junção do copolímero na interface. Desta forma, a transferência de energia permite determinar a espessura da interface entre os dois domínios.

A transferência de energia electrónica entre doadores e aceitantes em copolímeros de bloco pode ser aproximadamente descrita pela eq. 6. No entanto, uma análise mais rigorosa da transferência de energia electrónica entre doadores e aceitantes distribuídos em nanodomínios restritos exige a utilização de um modelo que tenha em conta a geometria dos domínios.

Para a simetria lamelar, observada em filmes de copolímeros de bloco em que os blocos têm comprimentos semelhantes, tem-se [18,98]:

$$\Phi(t) = \exp\{-t/\tau_D\} \int_{-\infty}^{+\infty} C_D(z)\Psi(z,t)\,dz \qquad (29a)$$

$$\Psi(z,t) = \exp\left(-4\pi \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-w(r)t]\} \langle C_A(z,r) \rangle r^2\,dr \right) \qquad (29b)$$

$$\langle C_A(z,r)\rangle = \frac{1}{2r}\int_{z-r}^{z+r} C_A(z')dz' \qquad (29c)$$

em que z representa o eixo perpendicular à geometria lamelar; $\psi(z, t)$ mede a probabilidade de um doador excitado num ponto z sobreviver durante um período t antes de haver transferência de energia; $4\pi r^2 dr\langle C_A(z,r)\rangle$ é o número médio de aceitantes na coroa esférica de raio r e espessura dr em torno do doador no ponto z; e $C_A(z)$ é o perfil de densidade numérica de aceitantes ($C_D(z)$ para os doadores), determinada pela morfologia local do sistema. Em sistemas em que os doadores e aceitantes estão ligados ao ponto de junção dos blocos, os seus perfis de concentração seguem a morfologia da interface entre os dois blocos. Esta distribuição pode ser descrita pela função de distribuição de Helfand e Tagami [102]

$$P_J(z) = \frac{(2/\pi)}{\delta}\sec h(2z/\delta) \qquad (30a)$$

$$\delta = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}}, \qquad (30b)$$

em que $P_J(z)$ representa a distribuição de pontos de junção ao longo do eixo z, δ é a espessura da interface entre os blocos, b é o comprimento de Kuhn médio dos polímeros e χ é o parâmetro de Flory-Huggins. Tem-se pois para doadores e aceitantes (α = A, D) [105]

$$C_\alpha(z) = \frac{H\overline{C}_\alpha}{2} P_J(z) \qquad (31)$$

sendo H a distância entre lamelas e $\overline{C}_\alpha$ a concentração media de aceitantes e doadores na amostra.

Este formalismo permite analisar os decaimentos do doador em sistemas como os descritos na figura 8 e assim obter informação sobre a espessura da interface nestes sistemas. O modelo pode também ser usado para simular decaimentos em filmes de copolímeros de bloco marcados com doadores e aceitantes, permitindo a verificação de modelos mais simples. Por exemplo, usando este procedimento, foi examinado o significado físico da dimensão aparente obtida por análise com a eq. 7, tendo-se concluído que este parâmetro se aproxima de 3 para interfaces largas e de 2 para interfaces estreitas [98].

Ao dissolver um copolímero de bloco composto por monómeros A e B num solvente selectivo para o polímero A, dá-se a formação espontânea de micelas com um núcleo de B (insolúvel no solvente) e uma coroa de A solvatado. Estes sistemas têm um grande interesse não só devido ao mecanismo de auto-organização [106-112] mas também por causa das suas aplicações possíveis, por exemplo em transporte de moléculas bioactivas [113] e na modificação de superfícies [114]. No entanto, pouco se sabe acerca da interface entre os dois blocos em micelas de copolímero de bloco. Enquanto que em filmes, a estrutura da interface resulta essencialmente do balanço entre a energia de mistura dos segmentos dos dois blocos e a perda de entropia devida ao alongamento das cadeias necessária para minimizar a área interfacial, em micelas de copolímeros de bloco há também que tomar em consideração a influência do solvente nos blocos que compõem a coroa e o núcleo: quanto pior for o solvente para o polímero do núcleo, menor será a espessura da interface relativamente à do filme do copolímero.

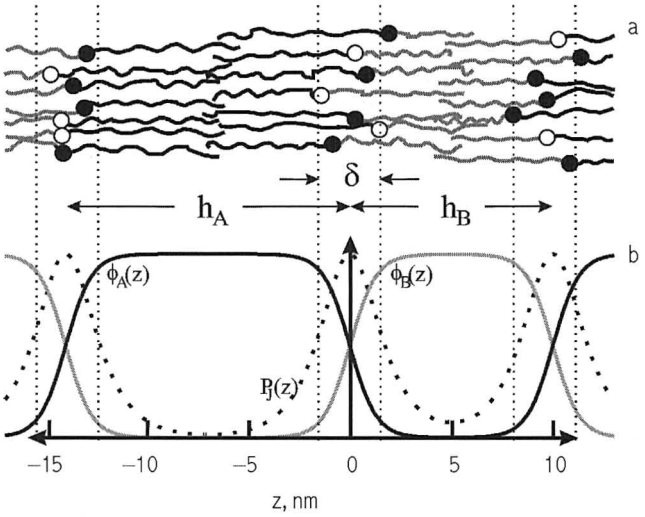


Figura 8 – (*a*) Esquema da separação de fases que ocorre num filme de copolímero de bloco com morfologia lamelar. Uma vez que os pontos de junção estão marcados com doadores (○) ou aceitantes (●) de energia, estes concentram-se na interface de forma que a sua distribuição segue a dos pontos de junção entre blocos. (*b*) Fracções volumétricas dos blocos A e B (ϕ_A e ϕ_B) e função de distribuição de pontos de junção $P_J(z)$ calculadas com a equação de Helfand-Tagami (eq. 30), usando parâmetros do copolímero PI-PMMA (H = $h_A + h_B$ = 24 nm e δ = 2.6 nm). Adaptado da referência [98] com a autorização da ACS.

A utilização de medidas de transferência de energia em micelas de copolímero de bloco marcados no ponto de junção dos blocos com doadores/aceitantes permite obter informação estrutural sobre a interface núcleo/coroa. Neste caso usa-se um modelo semelhante ao descrito na eq. 29, modificado para geometria esférica [19,20,115]

$$I_D(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \int_{V_s} C_D(r_D)\varphi(t, r_D) r_D^2 dr_D \qquad (32a)$$

$$\varphi(t, r_D) = \exp\left(-\frac{2\pi}{r_D} \int_{R_e}^{\infty} \{1 - \exp[-w(r)t]\} \left[\int_{|r_D - r|}^{r_D + r} C_A(r_A) r_A dr_A\right] r dr\right) \qquad (32b)$$

em que $C_D(r)$ e $C_A(r)$ são os perfis de concentração de doadores e aceitantes e V_s é o volume da micela. O raio de encontro, R_e, corresponde à distância mínima entre um doador e um aceitante para a qual o efeito da transferência dipolar de energia é observável no decaimento do doador. É normalmente considerado igual à soma dos raios de Van der Waals do doador e do aceitante [116].

Os perfis de concentração de doadores e aceitantes igualam a distribuição de pontos de junção entre os blocos. De acordo com os cálculos de campo auto-consistente realizados por Whitmore *et al.* para micelas de copolímero num não solvente para o núcleo e solvente θ para a coroa [117], pode admitir-se que o núcleo da micela não contém solvente e a interface mantém o mesmo tipo de perfil que no filme sólido. Neste caso, o perfil da interface é descrito por uma equação semelhante à eq. 30

$$P_J(r) = \frac{1}{n_J \cosh\left[2(r - R_{core})/\delta\right]} \qquad (33)$$

em que δ é a espessura da interface, R_{core} é o raio do núcleo da micela e n_J é uma constante de normalização [16].

A análise de resultados experimentais obtidos para micelas de copolímeros de bloco de poli(metacrilato de metilo)-poli(isopreno), PMMA-PI, marcadas na junção dos blocos com antraceno (aceitante) ou fenantreno (doador de energia) em acetonitrilo (figura 9), permitiu determinar uma espessura de interface de $\delta = (0.9 \pm 0.1)$ nm [16]. Neste caso, o acetonitrilo é um mau solvente para o bloco do núcleo da micela, PI [118]. A espessura determinada é muito menor que em filmes sólidos de copolímeros de bloco de PI-PMMA [119]. Esta diminuição da espessura da interface está relacionada com a solvatação do

PMMA da coroa das micelas e consequente retracção do PI para evitar o contacto com o solvente.

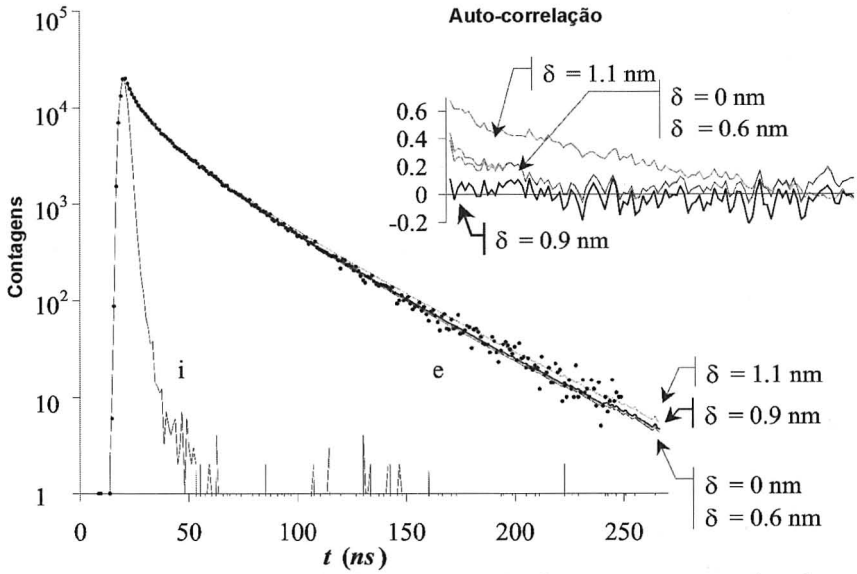


Figura 9 – Decaimento de fluorescência do fenantreno em micelas de copolímero de blocos PI-PMMA em acetonitrilo (*e*) e função de excitação (*i*) experimentais, decaimentos simulados usando as eqs. 32 e 33 para espessuras de interface de 0, 0.6, 0.9 e 1.1 nm. Só se obtém uma boa autocorrelação de resíduos do ajuste usando a curva simulada para uma espessura de interface de 0.9 nm. Adaptado da referência [16] com a autorização da ACS.

III.1.2 — Ligas de polímeros

As ligas de polímeros têm sido estudadas desde há vários anos [81,82] mas ao contrário do que acontece com as ligas metálicas, são ainda relativamente pouco utilizadas pois o número de polímeros miscíveis a nível molecular é baixo [120]. É normal chamar "imiscíveis" a ligas de polímeros que exibem duas temperaturas de transição vítrea idênticas às dos componentes individuais. Grande parte das ligas de polímeros não são contudo completamente imiscíveis, ocorrendo alguma interpenetração de segmentos na interface entre os domínios de cada um dos componentes. Apesar das interfaces poliméricas serem muito mais espessas que as interfaces dos materiais inorgânicos, elas representam ainda uma fracção pequena do volume do material. Medidas de transferência de energia electrónica demonstraram que muitas ligas de polímeros apresentam na

realidade alguma miscibilidade. A análise dos resultados destas experiências é feita utilizando dois modelos: um descreve a cinética de transferência de energia em função da sua distribuição no espaço [18,20] e outro a distribuição de segmentos de polímero [101-104].

Uma das características mais interessantes das ligas de polímeros como materiais é que a presença de domínios separados com composições diferentes apresenta por vezes propriedades superiores às dos componentes individuais. Todos os plásticos modificados contra impacto se baseiam neste princípio, desde os pára-choques dos automóveis (poliolefinas e borracha) até ao vidro à prova de bala (PMMA e borracha). Uma outra característica atractiva destes materiais é que podem ser preparados utilizando principalmente polímeros tradicionais – de muito menor custo do que polímeros preparados com monómeros especiais. Finalmente, é também de referir a enorme importância da possibilidade de produzir ligas de polímeros com boas propriedades a partir de plásticos reciclados – geralmente recolhidos como misturas de vários polímeros.

Ligas de látex

Um dos objectivos principais dos revestimentos de base aquosa é obter filmes contínuos sem defeitos e com boas propriedades mecânicas à temperatura final de utilização. Se as partículas poliméricas forem suficientemente deformáveis (com baixa temperatura de transição vítrea, T_g) a evaporação da água da dispersão de polímero provoca a aproximação das partículas, que se deformam para formar um filme contínuo. No entanto, estes filmes são viscosos e pouco resistentes. Pelo contrário, usando partículas duras (de um polímero de elevado T_g) não há deformação das partículas e o filme resultante é quebradiço. A solução tradicional para este problema é usar polímeros de elevado T_g e juntar solventes orgânicos voláteis à formulação. Estes plastificam o polímero, permitindo a formação do filme [121]. Com a posterior evaporação do solvente o filme adquire a desejada resistência mecânica. Como a evaporação dos solventes contribui de forma não desprezável para a poluição atmosférica, o seu uso foi severamente limitado. Esta situação levou à procura de estratégias alternativas. Uma das soluções apontadas tira partido da sinergia entre as propriedades dos látexes de alto e baixo T_g [122-124]. Enquanto que os primeiros garantem uma elevada resistência, os segundos deformam-se para formar um filme contínuo [125-127]. Estes filmes são essencialmente ligas de

polímeros imiscíveis, exibindo dois T_g com valores próximos dos componentes individuais [128]. A fracção volúmica da interface é normalmente baixa mas tem um impacto elevado nas propriedades finais dos filmes: interfaces demasiado finas provocam a fractura do filme entre a matriz flexível e as zonas rígidas [127]. Para compreender as propriedades destas ligas é pois necessário um maior conhecimento da interface entre os dois domínios. A transferência de energia electrónica permite obter informação sobre a estrutura das interfaces em ligas de látex em que um dos componentes é marcado com um doador de energia e o outro com um aceitante (figura 10). Para realizar este tipo de experiências, é necessário combinar medidas de decaimento de fluorescência do doador com modelos teóricos que descrevam a transferência de energia em termos da distribuição espacial dos doadores e aceitantes (eq. 32) e a distribuição dos segmentos de polímero em ligas de miscibilidade limitada [85,101-104].

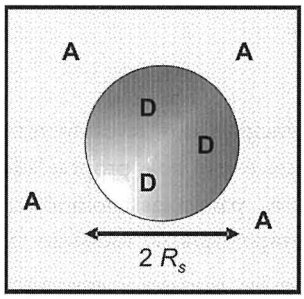


Figura 10 – Esquema de morfologia esperada para uma liga composta por esferas de látex rígido de raio R_s (marcado com doadores de energia) numa flexível (marcada com aceitantes de energia). A matriz é obtida por difusão do polímero de látex de baixo T_g.

Um modelo para este tipo de ligas, destinadas a revestimentos, é constituído por uma fase maleável de poli(2- metiacrilato de etilhexilo) (PEHMA) e um látex relativamente mais rígido de poli(metacrilato de butilo) (PBMA). Os filmes são preparados a partir de uma mistura 1:9 de partículas de PBMA marcado com fenantreno (1mol%) e outras de PEHMA marcado com antraceno (1mol%) [84]. Após o aquecimento dos filmes a 60ºC as nanoesferas de PBMA ficam saturadas em PEHMA e a matriz de PEHMA contém PBMA. Para descrever a composição das duas fases e a interface entre elas é necessário um modelo que inclua a distribuição de segmentos dos dois polímeros na

interface entre domínios, calculada usando as composições binodais dos polímeros em cada um dos domínios, a quantidade relativa de cada componente [129-133] e a teoria da região interfacial entre dois polímeros [101,104,134]. Mostra-se que a variação da composição ϕ perpendicularmente à interface satisfaz a seguinte relação [85]

$$\left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 = \frac{36}{N_{PEHMA}u_{EHMA}(1-\phi)\langle r_0^2\rangle_{PBMA} + N_{PBMA}u_{BMA}\phi\langle r_0^2\rangle_{PEHMA}} \times \left\{ N_{PEHMA}u_{EHMA}\left[\phi^2(1-\phi)\ln\phi - \phi(1-\phi)\phi_\alpha \ln\phi_\alpha\right] + N_{PBMA}u_{BMA}\left[\phi(1-\phi)^2\ln(1-\phi) - \phi(1-\phi)(1-\phi_\alpha)\ln(1-\phi_\alpha)\right] + \chi N_{PBMA}N_{PEHMA}u_{EHMA}\left[\phi^2(1-\phi)^2 - \phi(1-\phi)\phi_\alpha(1-\phi_\alpha)\right] \right\} \quad (34)$$

em que ϕ_α e ϕ_β são as fracções volúmicas binodais de PBMA, N_{PBMA} e N_{PEHMA} são os graus de polimerização, u_{BMA} e u_{EHMA} são os volumes monoméricos específicos e $\langle r_0^2\rangle_{PBMA}$ e $\langle r_0^2\rangle_{PEHMA}$ são as distâncias médias entre extremidades para as cadeias ideais. A espessura da interface δ calcula-se fazendo [85]

$$\left(\frac{\phi_\beta - \phi_\alpha}{\delta}\right)^2 = \frac{36}{N_{PEHMA}u_{EHMA}(1-\phi)\langle r_0^2\rangle_{PBMA} + N_{PBMA}u_{BMA}\phi\langle r_0^2\rangle_{PEHMA}} \times \left\{ N_{PEHMA}u_{EHMA}\left[\phi^2(1-\phi)\ln\phi - \phi(1-\phi)\phi_\alpha \ln\phi_\alpha\right] + N_{PBMA}u_{BMA}\left[\phi(1-\phi)^2\ln(1-\phi) - \phi(1-\phi)(1-\phi_\alpha)\ln(1-\phi_\alpha)\right] + \chi N_{PBMA}N_{PEHMA}u_{EHMA}\left[\phi^2(1-\phi)^2 - \phi(1-\phi)\phi_\alpha(1-\phi_\alpha)\right] \right\} \quad (35)$$

Este modelo permite calcular o perfil interfacial em ligas de dois polímeros pouco compatíveis, com parâmetros de Flory-Huggins χ baixos (*i.e.* densidades de energia de interacção $B = \chi\phi(1 - \phi)\ RT\ /\ u_{BMA}$ baixas) [135]. Para a liga PBMA-PEHMA com $\chi = 0.02$ obtém-se $\delta = 5.8$ nm (figura 11).

O decaimento de fluorescência do doador é calculado usando a eq. 32, em que C_A e C_D são dados pelo perfil de densidade de segmentos de PBMA de PEHMA de acordo a respectiva composição binodal e o balanço material da liga [85].

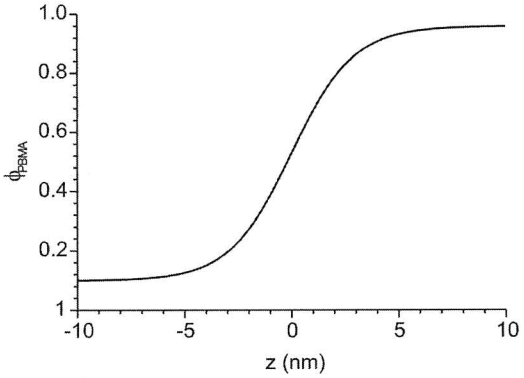


Figura 11 – Perfil teórico de densidade de segmentos para uma liga de PBMA-PEHMA a 60°C ($\chi = 0.020$). *z* representa a distância em relação à interface. Adaptado da referência [85] com a autorização da ACS.

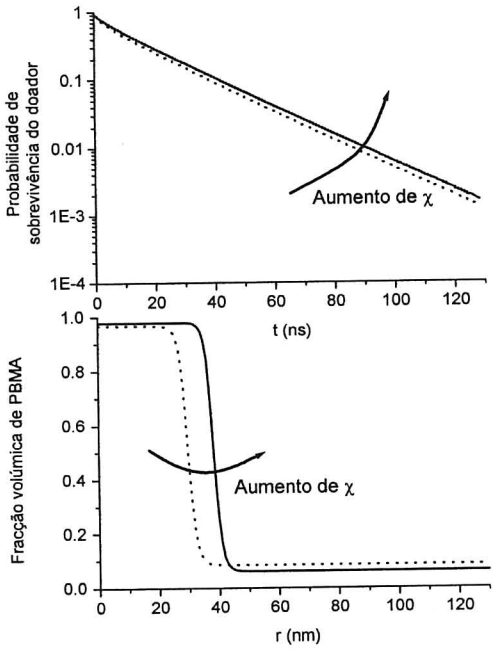


Figura 12 – Probabilidades de sobrevivência do doador simuladas para $\chi = 0.021$ e $\chi = 0.022$, correspondendo a espessuras de interface de $\delta_{calc} = 5.5$ e $\delta_{calc} = 5.2$ nm. As composições binodais calculadas de PBMA são $\phi_{partícula} = 0.96636$ / $\phi_{matriz} = 0.083887$ e $\phi_{partícula} = 0.97321$ / $\phi_{matriz} = 0.071448$, respectivamente. Para uma razão mássica PEHMA:PBMA de 9:1, os raios médios são R_s = 29.7 e 38.3 nm. Adaptado da referência [85] com a autorização da ACS.

Na figura 12 mostra-se o efeito de uma pequena variação do parâmetro χ de Flory-Huggins no perfil de densidade de PBMA e na probabilidade de sobrevivência do doador. Para um parâmetro χ de Flory-Huggins mais elevado a interface torna-se mais estreita e as composições binodais alteram-se. O efeito sobre o balanço de massa é mais visível, com o raio médio a aumentar como efeito da menor quantidade de PBMA (marcado com doador) na fase rica em PEHMA (marcado com aceitante), o que faz também diminuir a probabilidade de sobrevivência do doador mais lentamente para valores mais elevados de χ.

Quando se ajustam curvas experimentais de decaimento do doador a este modelo, só se obtêm bons resultados para $\chi = 0.021$ que corresponde a espessuras de interface calculadas de $\delta = 5.5$ nm (figura 13). Este resultado corresponde a uma densidade de energia de interacção de $B = 0.10$ cal/cm^3 [81,135].

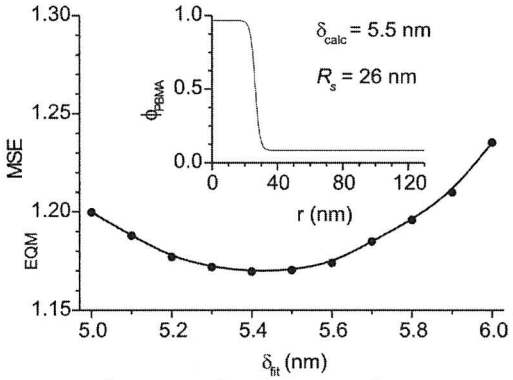


Figura 13 – Erro quadrático médio do ajuste de curvas experimentais do decaimento do doador numa liga 1:10 de PBMA:PEHMA aquecida durante uma hora a 60°C, em função da espessura de interface recuperada do ajuste δ_{fit}. As curvas simuladas usada no ajuste foram obtidas para $\chi = 0.021$ ($\delta_{calc} = 5.5$ nm, $R_s = 26$ nm). Adaptado da referência [85] com a autorização da ACS.

Uma outra abordagem para obtenção de filmes de látex com boas propriedades mecânicas e sem utilizar solventes orgânicos é a utilização de ligas reactivas. Neste caso, dois componentes que são inicialmente imiscíveis misturam-se à medida que se dá uma reacção química entre eles. Se a liga consistir numa mistura de látex contendo carbodiimida e látex com grupos carboxílicos, estes grupos no filme acabado de preparar encontrar-se-ão dentro das respectivas partículas. Quando os grupos entram em contacto por difusão das cadeias, reagem para dar origem a uma N-acil ureia [136], formando uma

ligação covalente entre os dois polímeros. A difusão das cadeias poliméricas é necessária para aproximar os grupos reactivos, mas a reacção química introduz ligações entre as cadeias que retardam a sua interdifusão e acabam por reticular o filme, impedindo de todo a difusão. Se os látexes estiverem marcados com doadores e aceitantes de energia, a transferência de energia electrónica permite estimar o grau de mistura entre eles. Por outro lado, a evolução da reacção química pode ser seguida por FTIR usando a banda da carbodiimida a 2128 cm^{-1} [137]. Desta forma é possível demonstrar que uma liga de dois copolímeros de PEHMA, um contendo 5mol% de grupos carbodiimida (-N=C=N-) e outro contendo 10 a 20mol% de ácido metacrílico, têm inicialmente uma miscibilidade limitada, tornando-se mais miscíveis à medida que se dá a reacção química entre eles (figura 14) [82].

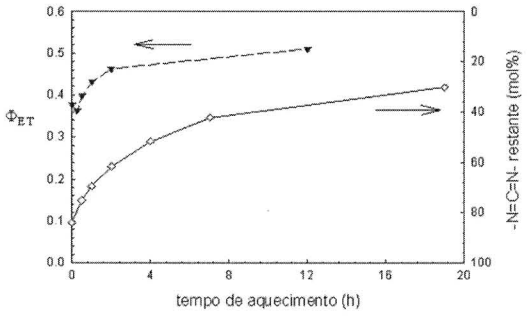


Figura 14 – Evolução do rendimento quântico de transferência de energia e da percentagem de –N=C=N- que resta no filme para filmes preparados por deposição de soluções em THF de copolímeros de PEHMA contendo 10mol% de grupos reactivos carbodiimida/carboxílicos, marcados com fenantreno / antraceno e aquecidos a 60°C. Adaptado da referência [83] com a autorização da ACS.

Na ausência de um dos grupos reactivos, a miscibilidade dos polímeros diminui muito, pois deixa de haver reacção química para ancorar as cadeias dos dois componentes da liga.

Para estudar a evolução da interface entre componentes de uma liga (marcados com doadores e aceitantes de energia) pode usar-se a eq. 32 e as distribuições de doadores e aceitantes

$$g_D(r) = 0.5\left\{1 - \tanh\left[2(r - R_s)/\delta\right]\right\} \tag{36a}$$

$$g_A(r) = 0.5\left\{1 + \tanh\left[2(r - R_s)/\delta\right]\right\} \tag{36b}$$

em que δ é a espessura da interface e R_s o raio do látex.

Os filmes de látex efectuados a partir da mistura das dispersões aquosas de PEHMA (marcado com fenantreno) e PEHMA-MAA (contendo 11mol% de MAA marcado com antraceno), preparados a 4°C, apresentam uma interface muito estreita, a que corresponde $\delta \approx 4$ nm. Após aquecimento a 60°C a interface aumenta até atingir um valor de equilíbrio de $\delta \approx 15$ nm. O mesmo acontece com uma liga contendo 20 mol% de MAA, diminuindo neste caso a espessura de equilíbrio para 8 nm (figura 15).

A separação de fases entre o PEHMA e o seu copolímero com ácido metacrílico (MAA) deve-se à introdução de grupos polares –COOH num polímero relativamente não polar como o PEHMA, com a miscibilidade a depender do valor do parâmetro χ de Flory entre o homopolímero e o copolímero. Verifica-se que cerca de 11 mol% de grupos carboxílicos são suficientes para provocar a separação de fases, aumentando esta separação quando o copolímero tem 20% de grupos –COOH.

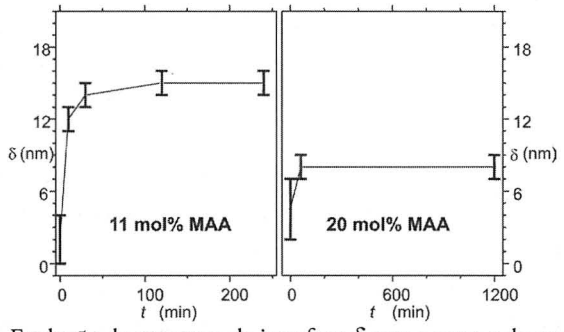


Figura 15 – Evolução da espessura da interface δ com o tempo de aquecimento a 60°C para uma liga 1:1 de PEHMA:PEHMA-MAA em que o copolímero contém 10 e 20 % de grupos carboxílicos (MMA). Adaptado da referência [83] com a autorização da ACS.

Ligas de poliolefinas

As ligas de polietileno (PE) e polipropileno (PP) têm grande interesse industrial em virtude da sua extensa utilização na indústria dos plásticos e da crescente pressão para a reciclagem de plásticos pós-consumidor, de que as misturas de PE e PP são um produto inevitável [138-146]. A miscibilidade limitada destes polímeros provoca uma segregação forte durante o processamento destas misturas, que resulta em ligas frágeis, de valor comercial muito baixo e com aplicação muito reduzida.

A estrutura da interface entre a fase dispersa e a matriz das ligas é um factor de importância crucial para as suas propriedades mecânicas. Em ligas de polímeros com miscibilidade limitada como PE/PP, a tensão interfacial elevada produz interfaces muito estreitas, que não permitem uma dissipação eficaz do *stress* entre as duas fases [138-146]. Outro factor importante é a morfologia da liga, nomeadamente a forma e tamanho dos domínios que constituem a fase dispersa [81,147]. Durante a cura dos materiais, os polímeros imiscíveis tendem a minimizar a tensão interfacial total aumentando o tamanho dos domínios da fase dispersa [143,148]. A morfologia final é pois função da tensão interfacial e do processamento do material.

Uma forma de melhorar as propriedades das ligas de poliolefinas é modificar a sua morfologia e a estrutura da interface por utilização de compatibilizantes – materiais que se localizam na interface entre os dois polímeros reduzindo a sua tensão interfacial [149-153]. Os compatibilizantes mais usados em mistura PE/PP são as borrachas de etileno / propileno (EPR) ou etileno/butadieno (EBR) [140,144]. A estrutura das ligas de PE/PP contendo compatibilizante, depende da miscibilidade da borracha nos dois polímeros, que é influênciada pela densidade do PE, a tacticidade do PP e a estrutura e composição do compatibilizante.

Quando os domínios da fase dispersa são da ordem dos micrómetros, a técnica de microscopia confocal de fluorescência por varrimento laser [88-90] permite visualizar o interior dos materiais desde que um dos componente da mistura seja marcado com um composto fluorescente apropriado [144,148,154-157]. Desta forma é possível caracterizar a localização do compatibilizante na interface e a morfologia da liga em função da temperatura, tempo de cura, etc. A óptica do microscópio confocal de varrimento laser selecciona planos focais no interior da amostra (transparente ao comprimento de onda do laser e da fluorescência do fluoróforo usado), permitindo, assim, seccionar opticamente uma amostra colhendo imagens a diferentes profundidades. Estas imagens podem ser usadas para obter informação tridimensional sobre a estrutura da liga [91,155,156].

Uma aplicação comum das ligas de poliolefinas é nas chamadas poliolefinas termoplásticas (TPO). Estes materiais são constituídos por PP modificado para resistir ao impacto usando borrachas de etileno-propileno (EPR) ou etileno-butadieno (EBR). Estes materiais são vulgarmente usados na produção de peças para a indústria automóvel (por exemplo, pára-choques, grelhas frontais, etc.). No entanto, a baixa energia da superfície das TPO dificulta a aderência das

tintas. Uma forma de superar este problema é revestir as peças com um filme de poliolefina maleada e clorinada (CPO) antes da pintura [158-169]. Uma das hipóteses para explicar a adesão TPO-CPO é a de que o solvente promove a interpenetração entre a CPO e um dos componentes da TPO [158-163], ficando a aderência a dever-se à formação de entrelaçamentos entre cadeias [167,170].

A utilização de microscopia confocal de fluorescência por varrimento laser em sistemas constituídos por PP isotático de alta cristalinidade (preparado por polimerização de Ziegler-Natta), copolímero de etileno butadieno com 9% de grupos buteno e CPO com 20% de cloro permitiu determinar que a CPO é fortemente imiscível com PP mas segrega apenas moderadamente o copolímero [92]. Em misturas ternárias CPO/PP/EBR, a CPO cobre os microdomínios formados por EBR dentro da matriz de PP formando uma estrutura núcleo/coroa (figura 16) [92]. A interface entre PP e EBR é bastante larga devido ao efeito da CPO (figura 17).

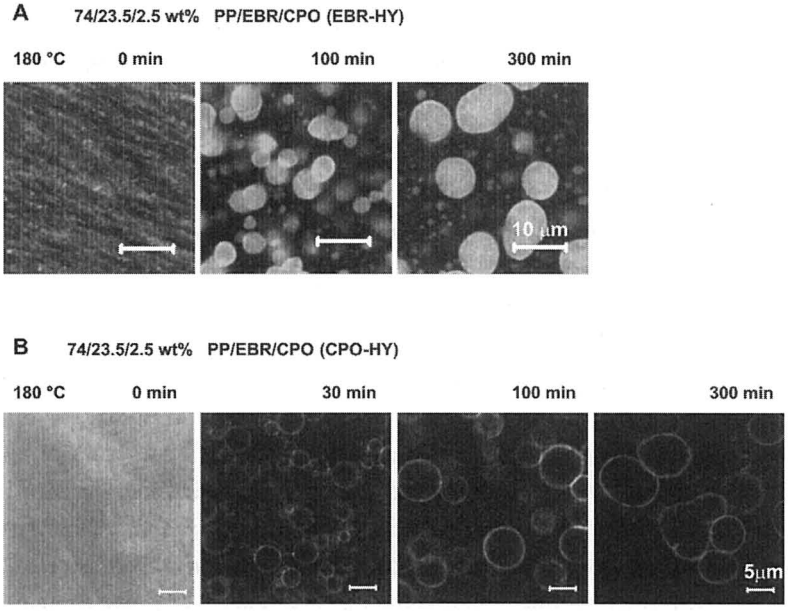


Figura 16 – Evolução da morfologia no interior de um filme de uma liga constituída por 74/23.5/2.5 PP/EBR/CPO e curada a 180ºC. Nas imagens (A) uma pequena parte da EBR foi marcada com um fluoróforo (EBR-HY) [171] de forma a caracterizar a morfologia dos domínio de EBR na liga. Para as imagens (B) uma pequena parte da CPO foi marcada com o mesmo fluoróforo (CPO-HY), o que permitiu observar a localização da CPO na interface PP/EBR.

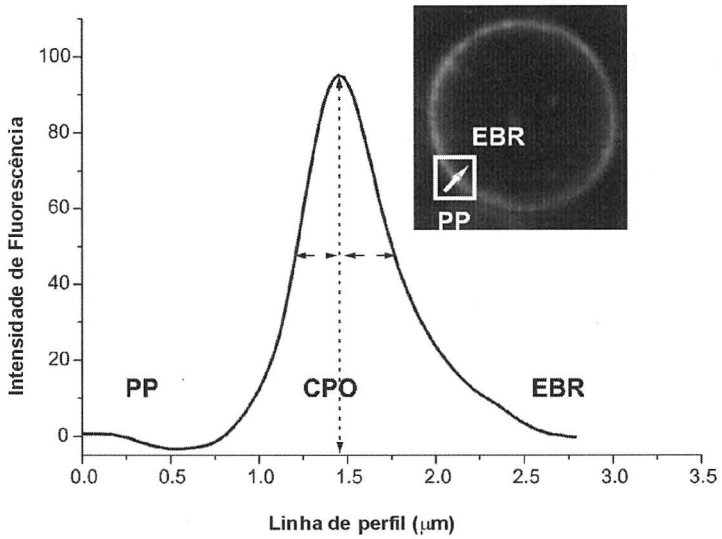


Figura 17 – Perfil de intensidade de fluorescência de um domínio de EBR (de diâmetro 8 μm) no interior de um filme de uma liga constituída por 74/23.5/2.5 PP/EBR/CPO e curada a 180°C durante 100 minutos. Uma pequena parte da CPO foi marcada com fluoróforo (CPO-HY). Adaptado da referência [92] com a autorização da ACS.

III.2 — Filmes de látex

Durante a secagem de tintas e revestimentos de látex desenvolve-se uma área interfacial muito elevada quando as partículas polimérica (*ca.* 100 nm de diâmetro) coalescem e deformam para formar um filme. A subsequentemente difusão de cadeias de polímero através destas interfaces confere ao filme a rigidez mecânica desejada. A difusão de polímero, através de interfaces, tem grande interesse em virtude da sua importância na formação de filmes, processamento, colagem e soldagem de plásticos, etc.

A formação de filmes sólidos contínuos, a partir de dispersões de látex, processa-se em vários passos. Em primeiro lugar dá-se a evaporação da água da dispersão, ficando as partículas de polímero em contacto. Em seguida, as partículas deformam (a uma temperatura T_{ff} próxima de T_g) para formar uma estrutura contínua e transparente. A cura do filme, a uma temperatura acima de T_g do polímero, provoca a difusão das cadeias poliméricas através da interface entre partículas, que confere resistência mecânica ao filme (figura 18).

O processo de interdifusão pode ser observado à escala molecular usando transferência de energia electrónica em amostras compostas por misturas de partículas contendo doadores e aceitantes. Nos passos iniciais, os doadores e aceitantes estão em partículas diferentes e existe apenas transferência de energia através da interface. Há medida que se dá a interdifusão das cadeias, aumenta a mistura de doadores e aceitantes e a extensão de transferência de energia aumenta. O aumento de transferência de energia reflecte-se no decaimento de fluorescência do doador. Na análise destes decaimentos complexos tem de utilizar-se com um modelo de transferência de energia que considere a topologia dos filmes e a difusão de doadores e aceitantes durante a evolução do filme.

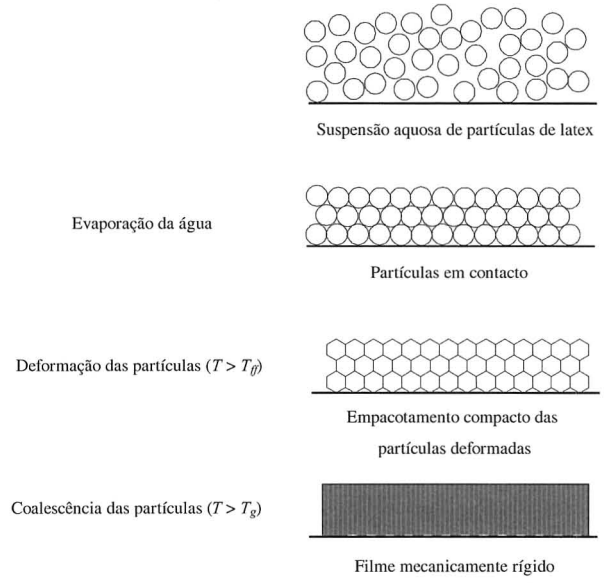


Figura 18 – Representação esquemática da formação de um filme a partir de uma suspensão aquosa de partículas de látex.

A dinâmica de cadeias em filmes pode ser aproximadamente descrita pela equação de difusão de Fick desde que a sua massa molar seja menor que a massa molar de entrelaçamento (M_e) [172]. A distribuição de doadores e aceitantes (g_D e g_A) em partículas de polímero vizinhas é dada por [20]

$$g_D(r) = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{l} \operatorname{erf}\left(\frac{1+r}{\theta}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{1-r}{\theta}\right) + \\ \frac{\theta}{\sqrt{\pi} r}\left\{ \exp\left[-\left(\frac{1+r}{\theta}\right)^2 \right] - \exp\left[-\left(\frac{1-r}{\theta}\right)^2 \right] \right\} \end{array} \right) \qquad (37a)$$

$$g_A(r) = g_D(2-r) \tag{37b}$$

em que $\theta = 2\,(D\,t_{diff})^{1/2} / R_s$, t_{diff} é o tempo de difusão, D é o coeficiente de difusão, R_s é o raio da partícula e $r = r'/R_s$ sendo r' a distância desde o centro da partícula. A partir da função de distribuição pode definir-se a fracção volúmica de mistura

$$f_s = 1 - 3\int_0^1 4\pi r^2\, g_D(rr)\,\mathrm{d}rr \tag{38}$$

No caso de a massa molecular das cadeias ser superior a M_e, a sua dinâmica é descrita pela combinação dos movimentos de reptação e dos segmentos [78,173], com expressões muito mais complexas dependendo de um número elevado de parâmetros.

Os perfis de concentração de doadores e aceitantes, gerados por difusão das cadeias através da interface, podem relacionar-se com a probabilidade de transferência do doador utilizando a teoria da transferência de energia em geometria restrita (eq. 32).

Os látex de cadeias lineares de poli(metacrilato de butilo) (PBMA) são muito usados como modelo de revestimentos e tintas pois a sua temperatura de transição vítrea, T_g , é próxima de 30°C, o que permite obter bons filmes à temperatura ambiente e controlar o interdifusão do polímero, que só é significativa a temperaturas mais elevadas. Este sistema foi usado para estudar o efeito da temperatura [79,174], peso molecular [175], humidade [176], grupos polares na superfície [177] e adição de tensioactivos e plastificantes [20,178,179] na formação de filmes.

Por exemplo, utilizando um látex de PBMA monodisperso (d ≈ 130 nm), composto por cadeias polidispersas ($M_w / M_n \approx 3$) de massa molecular abaixo de M_e, marcado com doadores e aceitantes de energia (fenantreno e 4-dimetilamino-benzofenona [180]), obtêm-se as curvas experimentais do decaimento de fluorescência do doador para o filme seco à temperatura ambiente e para diversos tempos de cura a temperatura mais elevada. Da análise destas curvas, utilizando as eqs. 32 e 37, obtêm-se os parâmetros θ que se relacionam com os coeficientes de difusão médios para cada tempo de cura do filme (figura 19).

A fracção volúmica de mistura f_s aumenta com o tempo de cura, tanto mais rapidamente quanto maior a diferença entre a temperatura de cura e o T_g do

polímero (figura 20 A). A desaceleração na mistura com o tempo de cura é atribuída à polidispersividade das massas moleculares. As cadeias menores dominam a difusão inicialmente, enquanto que as maiores têm um efeito preponderante para tempos mais longos, quando já se atingiu uma mistura homogénea das cadeias mais pequenas [181]. Dos coeficientes de difusão médios obtidos a fracções volúmicas de mistura idênticas (figura 20 B), obtêm-se energias de activação de difusão de 38 ± 5 kcal mol^{-1}, comparáveis às obtidas por testes mecânicos (E_a = 37 kcal/mol) para o mesmo polímero [182].

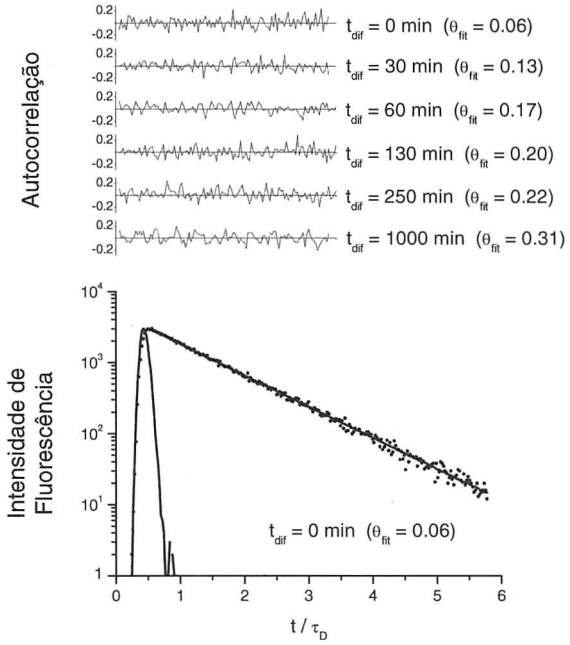


Figura 19 – Curvas experimentais do pulso de excitação e do decaimento de fluorescência do doador obtidos para um filme de PBMA marcado com fenantreno e 4-dimetilamino-benzofenona, seco à temperatura ambiente e ajustado utilizando as eqs. 32 e 37 com $\theta = 0.06$ (*em baixo*). Funções de autocorrelação (*em cima*) do ajuste das curvas experimentais do filme seco ($t_{dif} = 0$) e curado durante 30, 60, 130, 250 e 1000 minutos a 56ºC, utilizando as eqs. 32 e 37 com $\theta = 0.06$, 0.13, 0.17, 0.20, 0.22 e 0.31. Adaptado da referência [79] com a autorização da ACS.

Para um filme semelhante mas em que a massa molecular média das cadeias é três vezes superior a M_e ($M_w \approx 1.25\times10^5$ e $M_w/M_n = 2.5$), seco à temperatura ambiente e curado a 90ºC, a difusão é mais lenta (figura 21), notando-se uma quebra aparente na evolução da mistura a cerca de 50 minutos de cura – muito

próximo do tempo de reptação a 90°C de cadeias com massa molecular $M_w = 1.25\times10^5$.

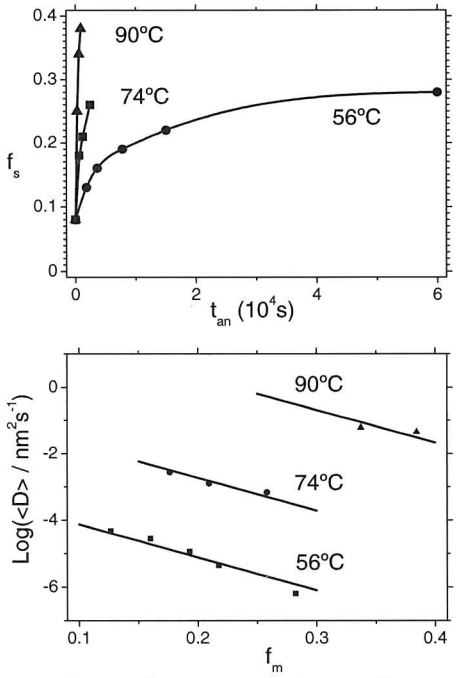


Figura 20 – Fracção volúmica de mistura obtida para filmes curados a 56, 74 e 90°C (A) e coeficientes de difusão correspondentes aos valores de θ obtidos por ajuste dos decaimentos de fluorescência do doador (B). O ajuste multi-linear dos pontos correspondentes às três temperaturas de cura obtém-se uma energia de activação de difusão de 38±5 kcal mol^{-1}. Adaptado da referência [79] com a autorização da ACS.

Os coeficientes de difusão do látex co(PBMA-PEO), contendo cadeias de poli(óxido de etileno) (PEO) ligadas, são praticamente iguais aos do PBMA [20,79]. No caso de a mesma quantidade de PEO ser adicionada sob a forma de um tensioactivo não iónico, nonilfenoletoxilato (NP-20), observa-se uma aceleração da difusão das cadeias devido ao efeito plastificante do tensioactivo.

Outro problema interessante no desenvolvimento de revestimentos e tintas é a aderência dos filmes a diversas superfícies [183,184], nomeadamente, superfícies contendo resíduos de óleos e gorduras, por exemplo quando se pinta uma cozinha ou um carro usando tintas aquosas sem solventes orgânicos. Deste

ponto de vista, interessa esclarecer em que medida o óleo afecta o revestimento final. Se o óleo fica na superfície do filme, no substrato, ou disperso no filme. A molhabilidade da superfície sólida (pelo óleo e pelo filme) tem aqui um papel importante pelo que interessa medir o ângulo de contacto entre as gotas micrométricas do óleo no substrato, antes e depois de aplicado o filme de látex. Para este efeito, pode ser usada a microscopia confocal de fluorescência por varrimento laser [88-90] marcando o óleo com uma pequena quantidade de um corante fluorescente.

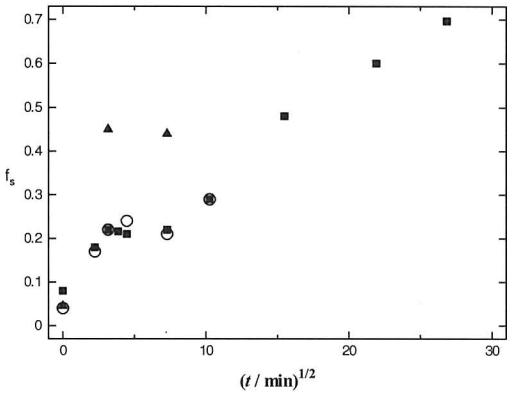


Figura 21 – Fracção volúmica de mistura obtida para filmes curados a 90°C em função do tempo de cura: PBMA (○) ; co(PBMA-PEO) (■); PBMA com NP-20 (▽).Adaptado da referência [20] com a autorização da ACS.

Verifica-se que a molhabilidade de filmes de trioleína (um dos componentes do azeite) marcado com o fluoróforo 2-octadecil-6-tio-2-azo-benzo-[*def*]criseno-1,3-dieno [183] em substratos de quartzo e poli(tereftalato de etileno) (PET) é alterada com a deposição de um filme de PBMA [183,184]. Em quartzo, a deposição de trioleína provoca a formação de microgotas esféricas. Quando as gotas são cobertas com uma dispersão aquosa de PBMA, a maior parte fica no substrato quando a água evapora e se forma o filme. Debaixo do filme de polímero, as gotas de óleo são maiores e o seu ângulo de contacto aumenta de $\langle\theta\rangle = (32 \pm 5)°$ na superfície ar-quartzo para $\langle\theta\rangle = (71 \pm 4)°$ na superfície quartzo-PBMA. (figura 22)

Quando depositada em PET a trioleina molha a superfície formando um filme contínuo. Após deposição de PBMA e formação do filme de polímero sólido, observa-se um aumento do ângulo de contacto do óleo de $\langle\theta\rangle = (8 \pm 4)°$ na superfície PET-ar para $\langle\theta\rangle = (18 \pm 5)°$ na interface PET-PBMA.

Em ambos os substratos, o desprendimento e dispersão do óleo no filme de polímero são aumentados pela adição de um tensioactivo.

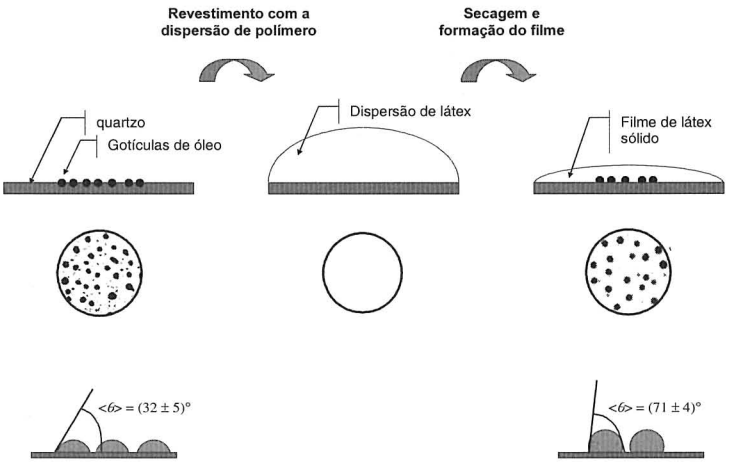


Figura 22 – Quando as microgotas de trioleina marcada com um composto fluorescente são cobertas com uma dispersão de látex e a água evapora, forma-se um filme de polímero transparente. A dispersão de luz impede a observação do óleo durante a secagem, mas depois de seco, o filme pode ser observado por microscopia de fluorescência por varrimento laser, verificando-se um aumento significativo do ângulo de contacto da trioleína. Adaptado da referência [184] com a autorização da ACS.

IV — BIBLIOGRAFIA

[1] Winnik, M. A. (ed.), *Photophysical and Photochemical Tools in Polymers Science*, NATO ASI Series, Vol. 182, Reidel: Dordrecht, **1986**.

[2] Guillet, *J. Polymer Photophysics and Photochemistry*, An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules, Cambridge University Press: NY, **1985**.

[3] Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, **1970**.

[4] Martinho, J. M. G.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3640.

[5] Berberan-Santos, M. N.; Martinho, J. M. G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1817.

[6] Berberan-Santos, M. N.; Martinho, J. M. G. *Chem. Phys. Letters* **1991**, *178*, 1.

[7] Förster, Th. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1948**, *2*, 55.

[8] Förster, Th. *Z. Naturforsch.* **1949**, *4a*, 321.

[9] Baumann, J.; Fayer, M. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4087.

[10] Klafter, J; Blumen, A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 875.

[11] Hauser, M.; Klein, U. K. A.; Gösele, U. Z. *Z. Physik. Chem.* **1976**, *101*, S255.

[12] Blumen, A.; Klafter, J.; Zumofen G. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1397.

[13] Yang, C. L.; Evesque, P.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3442.

[14] Levitz, P.; Drake, J. M.; Klafter, J. In *Molecular Dynamics in Restricted Geometries;* Klafter, J., Drake, J.M., Eds.; John Wiley and Sons: New York, **1989**.

[15] Mataga, N. In *Molecular Dynamics in Restricted Geometries;* Klafter, J., Drake, J.M., Eds.; John Wiley and Sons: New York, **1989**.

[16] Farinha, J. P. S.; Schillén, K.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2487.

[17] Yekta, A.; Duhamel, J.; Winnik M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 119.

[18] Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G.; Yekta, A.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6084.

[19] Yekta, A.; Winnik, M. A.; Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101,* 1787.

[20] Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G.; Kawaguchi, S.; Yekta, A.; Winnik M. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100,* 12552.

[21] Koningsveld, R.; Stockmayer, W. H.; Nies, E. *Polymer Phase Diagrams*, Oxford University Press: New York, **2001**.

[22] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*, Oxford University Press Inc.,New York, 2003.

[23] Grosberg,Yu.; Khokhlov, A. R. *Giant Molecules: Here There, and Everywhere*, Academic Press: New Yorkk, **1997**.

[24] Grosberg,Yu.; Khokhlov, A. R. *Statistical Physics of Macromolecules*, AIP Press: NY, **1994**.

[25] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: NY, **1953**.

[26] Yamakawa, H. *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper&Row: New York, **1971**.

[27] Wilemski;G.; Fixman, M. J. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 866.

[28] Wilemski; G.; Fixman, M. J. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 878.

[29] Doi, M. *Chem. Phys.* **1975**, *9*, 455.

[30] Perico, A.; Cuniberti, C. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1977**, *15*, 1435.

[31] Cuniberti, C.; Perico, A. *Prog. Polym. Sci.* **1984**, *10*, 271.

[32] Sung, J.; Lee, J.; Lee, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 414.

[33] Friedman, B.; O'Shaughnessy, B *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 5950.

[34] Rey,A.;. Freire, J. J *Macromolecules* **1991**, *24*, 4673.

[35] Podtelezhnikov, A.; Vologodskii, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6668.

[36] Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272.

[37] Zimm, H. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 269.

[38] Cuniberti, C.; Perico, A. *Eur. Polym. J.* **1977**, *13*, 369.

[39] Winnik, M. A.; Redpath, A. E.; Richards, D. H. *Macromolecules* **1980**, *13*, 328.

[40] Winnik, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 73.

[41] Martinho, J. M. G.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2281.

[42] Martinho, J. M. G.; Martinho, M. H.; Winnik, M. A. *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, *15*, 113.

[43] Boileau, S.; Méchin, F.; Martinho, J. M: G.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1989**, *22*, 215.

[44] Schaefer, W.; Han, C. C. in *Dynamic Light Scattering*, (Pecora, R.editor), Plenum, New York, **1985**.

[45] Winnik, M. A.; Redpath, A. E. C.; Paton, K.; Danhelka, J. *Polymer* **1984**, *25*, 91.

[46] Martinho, J. M. G.; Reis e Sousa, A. T.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4484.

[47] Reis e Sousa, A. T.; Castanheira, E. M. S.; Fedorov, A.;Martinho J. M. G. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6406.

[48] Reis e Sousa, A. T.; Martinho, J. M. G.; Baros, F.; André, J. C.; Winnik, M. A. *J. Lumin.* **1991**, *48&49*, 445.

[49] Reis e Sousa, A. T.; Castanheira, E. M. S.; Martinho, J. M. G.; Saghbini, S.; Baros, F.; André, J. C.; Winnik, M. A. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *213*, 333.

[50] Martinho, J. M. G.; Castanheira, E. M. S.; Reis e Sousa, A. T.; Saghbini, S.; André, J. C.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1167.

[51] Martinho, J. M. G.; Campos, V. M.;Tencer, M.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1582.

[52] Martinho, J. M. G.; Tencer, M.; Campos, M.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1989**, *22*, 322.

[53] Martinho, J. M. G.; Sienicki, K.; Blue, D.; Winnik, M. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7773.

[54] Stukelj, M.; Martinho, J. M. G.; Winnik, M. A.; Quirk, R. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2488.

[55] Nakata, M. *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 5770.

[56] Piçarra, S.; Gomes, P. T.; Martinho, J. M. G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3947.

[57] Farinha, J. P. S.; Piçarra, S.; Miesel, K.; Martinho, J. M. G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10536.

[58] Yu, J.; Wang, Z.; Chu, B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1618.

[59] Wu, C.; Zhou, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8381.

[60] Mathew, A. K.; Siu, H.; Duhamel, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7100.

[61] Tachiya, M. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 289.

[62] Cuniberti, C.; Perico, A. *Prog. Polym. Sci.* **1984**, *10*, 271.

[63] Lee, S.; Duhamel, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9193.

[64] Piçarra, S.; Relógio, P.; Afonso, C. A. M.; Martinho, J. M. G.; Farinha, J. P. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8119.

[65] Ptitsyn, O. B.; Kron, A. K.; Eizner, Y. Y. *J. Polym. Sci. Part C* **1968**, *16*, 3509; de Gennes, P. G. *J. Phys. Lett. (Orsay, Fr.)* **1975**, *36*, L-55; **1978**, *39*, L-299.

[66] Daoud, M.; Jannink, G. *J. Phys. (Paris)* **1978**, *39*, 331; Farnoux, B. *et al. J. Phys.* **1978**, *39*, 77; Akcasu, A. Z.; Han, C. C. *Macromolecules* **1979**, *12*, 276.

[67] Piçarra, S.; Duhamel, J.; Fedorov, A.; Martinho, J. M. G. *Resultados por publicar.*

[68] Krishnamurthy, S.; Bansil, R. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 2010.

[69] Tanaka, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5323; *Macromolecules* **1992**, *25*, 6377; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3158.

[70] Szydlowski, J.; Van Hook, W. A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3255; Lal, J.; Bansil, R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 290.

[71] Haas, C. K.; Torkelson, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3134. Song, S.-W.; Torkelson, J. M. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6389.

[72] Piçarra, S.; Pereira, E. J. N.; Bodunov, E.; Martinho, J. M. G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6397.

[73] Binder, K; Stauffer, D. *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1006.

[74] Graham, P. D.; McHhugh, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2565.

[75] Piçarra, S.; Martinho, J. M. G. *Macromolecules* **2001**, *34*, 53.

[76] Tanaka, H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6377; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3158; *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 4451.

[77] Wang, X.; Qiu, X.; Wu, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2972; Wu. C. *Polymer* **1998**, *39*, 4609.

[78] Wool, R. P. Polymer Interfaces: Structure and Strength, Hanser: Munich, 1995.

[79] Ye, S.; Farinha, J. P. S.; Oh, J. K.; Winnik, M. A.; Wu, C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8749.

[80] Barone, J. R.; Wang, S. Q.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 7038.

[81] Paul, D.R., Newman, S., Eds. *Polymer Blends* ; Academic Press: San Diego, **1978**.

[82] Paul, D. R.; Bucknall C. B. eds., *Polymer Blends*, Willey: New York, **2000**.

[83] Pham, H.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5850.

[84] Farinha, J. P. S.; Vorobyova, O.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5863.

[85] Spiro, J. G.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7791.

[86] Pichot, C.; Delair, T.; In *Microspheres, Microcapsules and Liposomes*; Arshady, R., Ed.; Citus books: London, **1999**.

[87] Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C.; Winnik, M. A. *Langmuir* **2001**, *17*, 2617.

[88] Wilson, T., Ed.,*Confocal Microscop,* Academic: London, **1990**.

[89] Corle, T. R.; Kino, G. S. Confocal Scanning Optical Microscopy and Related Imaging Systems; Academic: New York, **1996**.

[90] Gu, M. Principles of Three-Dimensional Imaging in Confocal Microscopes; World Scientific: London: **1996**.

[91] Moffitt, M.; Rharbi, Y; Tong, J.; Farinha, J.P.S.; Li, H.X.; Winnik, M.A.; Zahalka, H. *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 637.

[92] Ma, Y.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A.; Yaneff, F.; Ryntz, R. A. *Macromolecules* **2003**, *000*, 0000.

[93] Zhou, X.L.; Chen, S.H. *Phys. Rep.* **1995**, *257*, 223; (b) Bucknall, D.G.; Butler, S.A.; Higgins, J.S. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1273; (c) Geoghegan, M.; Jones, R.A.L.; Sivia, D.S.; Penfold, J.; Clough, A.S. *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 825.

[94] Sferrazza, M.; Xiao, C.; Jones, R.A.L.; Bucknall, D.G., Webster, J.; Penfold, J. *Phys.Rev.Lett.* **1997**, *78*, 3693.

[95] Tan, S.S.; Zhang, D.H.; Zhou, E.L. *Polymer* **1997**, *38*, 4571; (b) Wlochowicz, A.; Janicki, J.; Slusarczyk, C. *Compos. Interface* **1997**, *5*, 1; (c) Foster, M..D. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1993**, *24*, 179.

[96] Spells, S. J. Characterization of Solid Polymers: New Techniques and Developments Chapman and Hall: London, **1994**.

[97] Morawetz, H.; Amrani, F. *Macromolecules*, **1978**, *11*, 281; (b) Morawetz, H. *Science* **1979**, *203*, 405; (c) Morawetz, H. *Science*, **1988**, *240*, 172; (d) Morawetz, H. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1725.

[98] Farinha, J. P. S.; Spiro, J. G.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4879.

[99] Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697.

[100] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.

[101] Stamm, M.; Schubert, D. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, *25*, 325.

[102] Helfand, E.; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3592.

[103] Fredrickson, G. H. In *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*; Sanchez, I. C., Fitzpatrick, L. E., Eds.; Butterworth-Heinemann, **1992**; Chapter 1.

[104] Müller, M.; Binder, K.; Oed, W. J. *J Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2369.

[105] Yekta, A.; Spiro, J. G.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7960.

[106] Riess, G.; Hurtrez, G.; Bahadur, P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G., Eds.; Wiley: New York, **1985**; vol 1985; Vol 2, pp 324-436.

[107] Xu, R.; Winnik, M. A.; Riess, G.; Chu, B.; Croucher, M. D. *Macromolecules* **1992**, *25*, 644.

[108] Tuzar, Z.; Kratochvil, P. In *Surface and Colloid Science*; Matijevic, E. Ed.; Plenum: New York, **1993**, 15, 1.

[109] *Solvents and Self-Organization of Polymers*; Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z., Eds.; NATO ASI Series E327, Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1996**.

[110] Rager, T.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4911.

[111] Webber, S. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2618.

[112] Liu, T.; Zhou, Z.; Wu, C.; Nace, V. M.; Chu, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2875.

[113] Kwon, G. S.; Kataoca, K. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **1995**, *16*, 295.

[114] Karymov, M.; Prochazka, K.; Mendenhal, J.; Martin, T. J.;Munk. P.; Webber, S. E. *Langmuir* **1996**, *12*, 4748.

[115] Farinha, J. P. S.; Martinho, J. M. G. *J. Lumin.* **1997**, *72*, 914.

[116] Martinho, J. M. G.; Farinha, J. P. S.; Berberan-Santos, M. N.; Duhamel, J.; Winnik, M. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8143.

[117] Whitmore, M. comunicação privada.

[118] Schillen, K.; Yekta, A.; Ni, S.; Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9090.

[119] Tcherkasskaya, O.; Ni, S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 610.

[120] Krause, S; Goh, S. H., *Polymer Handbook*, 4th ed, Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. eds., Wiley-Interscience: New York, **1999**.

[121] Karsa, D. R. *Additives for Water-Based Coatings*; Royal Chemical Society: London, 1990. (b) Winnik, M. A.; Wang, Y.; Haley, F. *J. Coat. Technol.* **1992**, *64*, 51.

[122] Friel, J. European Patent Application 0 466 409 A1, **1992.**

[123] Feng, J.; Winnik, M. A.; Shivers, R.; Clubb, B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7671.

[124] Winnik, M. A.; Feng, J. *J. Coat. Technol.* **1996**, *68*, 39.

[125] Eckersley, S. T.; Helmer, B. J. *J. Coat. Technol.* **1997**, *69*, 97.

[126] Keddie, J. L.; Meredtih, P.; Jones, R. A. L.; Donald, A. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 3793.

[127] Lepizzera, S.; Lhommeau, C.; Dilger, G.; Pith, T.; Lambla, M. *J. Polym. Sci.B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2093.

[128] Krause, S. In *Polymer Blends*; Paul, D. R., Newman, S., Eds.; Academic Press: San Diego, **1978**, I., 5-113.

[129] de Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University: Ithaca, N.Y., **1979**.

[130] de Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4756

[131] Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258.

[132] Schubert, D. W. Bestimmung der Grenzflächenbreite zwischen unverträglichen Polymeren mit Neutronenreflexion. Shaker Verlag, Aachen, **1996**.

[133] Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2980.

[134] Ermoshkin, A. V.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6294.

[135] Paul, D. R.; Barlow, J. W. *Polymer* **1984**, *25*, 487.

[136] Taylor, J. W.; Bassett, D. R. *ACS Symposium Series* **1997**, 663, 137.

[137] Dolphin, D.; Wick, A. *Tabulation of Infrared Spectral Data* A Wiley-Interscience Publication, **1977**.

[138] Tselios, Ch.; Bikiaris, D.; Savidis, P.; Panayiotou, C.; Larena, A. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 385.

[139] Champagne, M. F. ; Huneault, M. A.; Roux, C. ; Peyrel, W. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 976.

[140] F., Cser; Rasoul, F.; Kosior, E. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1100.

[141] Niebergall, U.; Bohse, J.; Seidler, S.; Grellmann, W.; Schurmann, B. L. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1109.

[142] Dong, L.; Olley, R. H.; Bassett, D. C. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 4043.

[143] Stachurski, Z. H.; Edward, G. H.; Yin, M.; Long, Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2131.

[144] Li, L.; Chen, L.; Bruin, P.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 979.

[145] Krishnamoorti, R.; Graessley, W. W.; Dee, G. T.; Walsh, D. J.; Fetters, L. J.; Lohse, D. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 367.

[146] Teh, J. W.; Rudin, A.; Keung, J. C. in *Advances in Polymer Technology* **1994**, *13*, 1.

[147] Folkes; M. J.; Hope, P. S. *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993; (b) Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends—Thermodynamics and Rheology*, Hanser, New York, **1989**.

[148] Li, L.; Sosnowski, S.; Kumacheva, E; Winnik, M. A. *Langmuir* **1996**, *12*, 2141.

[149] Sundararaj, U.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2647.

[150] Utracki, L. A.; Shi, Z. H. *Polym. Eng. Sci,* **1992**, *32*, 1824.

[151] Wagner, M.; Wolf, B. A. *Polymer* **1993**, *34*, 1460.

[152] Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Koberstein, J. T. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1449.

[153] Tang, T.; Huang, B. *Polymer* **1994**, *35*, 281.

[154] Li, L.; Sosnowski, S.; Chaffey, C. E.; Balke, S. T.; Winnik, M. A. *Langmuir* **1994**, *10*, 2495.

[155] Jinnai, H.; Nishikawa, Y.; Koga, T. ;Hashimoto, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4782.

[156] Ribbe, E.; Hashimoto, T.; Jinnai, H. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 5837.

[157] White, W. R.; Wiltzius, P. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3012.

[158] Ryntz, R. A.; Prater, T. J.; Holubka, J. W. *J Coat Technol* **1996**, *68*, 83.

[159] Ryntz, R. A.; Xie, Q.; Ramamurthy, A. C. *J Coat Technol* **1995**, *67*, 45.

[160] Schmitz, P. J.; Holubka, J. W. *J Adhesion* **1995**, *48*, 137.

[161] Tomasetti, E.; Legras, R.; Henri-Mazeaud, B.; Nysten, B. *Polymer* **2000**, *41*, 6597.

[162] Tomasetti, E.; Daoust, D.; Legras, R.; Bertrand, P.; Rouxhet, P. G. *J Adhesion Sci Technol* **2001**, *15*, 1589.

[163] Tomasetti, E.; Vandorpe, S.; Daoust, D.; Boxus, T.; Marchand-Brynaert, J.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Legras, R.;Rouxhet, P. G. *J Adhesion Sci Technol* **2000**, *14*, 779.

[164] Ryntz, R. A. *J Coat Technol* **1991**, *63*, 63.

[165] Ryntz, R. A. *Prog Org Coat* **1996**, *27*, 241.

[166] Ryntz, R. A.; Buzdon, B. *Prog Org Coat* **1997** *32*, 167.

[167] Ellis, T. S. *Polym Eng Sci* **2001**, *41*, 2065.

[168] Morris, H. R.; Munroe, B.; Ryntz, R.A.; Treado, P. J. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 2426.

[169] Morris, H. R.; Turner, J. F.; Munro, B.; Ryntz, R. A.; Treado, P. J. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2961.

[170] Raphael, E. de Gennes, P.G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4002.

[171] Moffitt, M.; Winnik, M. A. *J Polym Sci Technol (Korea)* **2000**, *11*, 779.

[172] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Clarendon: Oxford, **1975**.

[173] Eduards, S. F.; Doi, M. *The Theory of Polymer Dynamics* ; Oxford University Press: Oxford, **1988**.

[174] (a). Zhao, C.L.; Wang, Y.C.; Winnik, M.A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4082; (b).Wang, Y.C.; Zhao, C.L., Winnik, M.A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2143.

[175] Wang, Y.C.; Winnik, M.A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2507.

[176] Feng, J.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4324.

[177] (a). Kim, H.B.; Winnik, M.A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1007; (b). Kim, H.B.; Winnik, M.A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2033.

[178] Wang, Y.C.; Winnik, M.A.; Haley, F. *J. Coat. Technol* **1992**, *64*, 51.

[179] Kawaguchi, S.; Odrobina, E.; Winnik, M.A. *Macromol Rapid Commun.* **1995**, *16*, 861.

[180] (a). Oh, J. K.; Wu, J.; Winnik, M. A.; Craun, G. P.; Rademacher, J.; Farwaha, R. *J. Poly. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1594; (b). Oh, J. K.; Wu, J.; Winnik, M.A.; Craun, G. P.; Rademacher, J.; Farwaha, R. *J. Poly. Sci. Part A. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3001.

[181] Prager, S.; Adolf, D.; Tirell, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 7015.

[182] Child, W.E.; Ferry, J. D. *J. Colloid. Sci.* **1957**, *12*, 327.

[183] Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *Langmuir* **1999**, *15*, 7088.

[184] Farinha, J. P. S.; Winnik, M. A.; Hahn, K. G. *Langmuir* **2000**, *16*, 3391.

Luís Dias Carlos *[a]
Verónica de Zea Bermudez [b]

III.8 — FOTOLUMINESCÊNCIA DE HÍBRIDOS ORGÂNICOS/INORGÂNICOS RETICULADOS POR GRUPOS UREIA E URETANO

I — INTRODUÇÃO

O esforço de miniaturização registado nas últimas décadas na indústria de forte componente tecnológica, com a concomitante produção de máquinas, dispositivos e acessórios cada vez mais pequenos, usando menos recursos e consumindo menos energia, tem contribuído significativamente para que essa mesma indústria intervenha actualmente a um nível próximo da escala atómica e nanométrica. Um controlo efectivo da estrutura e das propriedades dos materiais a este nível é, portanto, essencial. De entre as estratégias de síntese empregues para o desenvolvimento de nanosistemas, a aproximação "de baixo-para-cima" (do inglês "bottom-up") permite a criação de estruturas orgânicas/inorgânicas macroscópicas a partir da associação de arranjos nanométricos de átomos ou moléculas que funcionam como blocos básicos construtivos, um pouco à imagem de uma "legolândia" à escala atómica. Para além do mais, este método permite, muitas vezes, que a estrutura orgânica/inorgânica macroscópica venha a deter propriedades específicas que são, em muitos casos, determinadas pela funcionalidade particular do arranjo nanométrico de átomos ou moléculas que constitui o bloco atómico ou molecular básico do esqueleto macroscópico [1,2].

O método sol-gel é de entre os métodos de síntese inorgânica de "química suave" (do francês "chimie douce") que surgiram nas últimas duas décadas [3,4], provavelmente o processo mais versátil e eficiente que permite a concepção de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos talhada quase à medida da funcionalidade específica desejada. De facto, a mistura de componentes

[a] Departamento de Física, CICECO, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal
[b] Departamento de Química e CQ-VR, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal

orgânicos e inorgânicos num único material monofásico é um antigo objectivo da ciência de materiais, que, provavelmente, já advém do início da era industrial. Os primeiros materiais híbridos orgânicos/inorgânicos foram sintetizados no contexto das indústrias de polímeros e tintas, dispersando pigmentos ou aditivos inorgânicos em componentes orgânicos como solventes, surfactantes e polímeros, de molde a melhorar as propriedades do material final. No entanto, o conceito moderno de híbrido orgânico/inorgânico como um único material que combina, a um nível nanométrico, componentes orgânicas e inorgânicas (ligadas entre si, por vezes, de forma covalente) só emergiu nos últimos vinte anos, essencialmente devido ao desenvolvimento do processo sol-gel [3,4]. A versatilidade deste método permite a síntese de híbridos orgânicos/inorgânicos que combinam as propriedades mais relevantes dos seus constituintes quando isolados, por exemplo as baixas temperaturas de processamento típicas dos polímeros com a transparência e a estabilidade térmica características dos materiais vítreos. Para além deste aspecto, e fruto daquela mesma mistura, estes materiais apresentam, frequentemente, uma dimensão adicional nas suas propriedades, que está ausente em qualquer um dos dois componentes isolados. A morfologia, a estrutura molecular e as propriedades dos materiais híbridos são, assim, ditadas pela combinação (muitas vezes subtil) da escolha adequada das componentes orgânicas e inorgânicas com as condições apropriadas para o seu processamento conjunto.

A capacidade de ajustar e controlar as propriedades destes materiais híbridos, em diferentes escalas de tamanhos, sugere que a investigação nestes materiais pode induzir impactos significativos em campos tão diversos como a fotónica, a electrónica e a opto-electrónica, o magnetismo, a catálise, técnicas de separação, sensores, revestimentos "inteligentes" e aplicações biomédicas [3,4]. De entre os exemplos de aplicações comercialmente disponíveis que utilizam materiais híbridos produzidos pelo método sol-gel podemos destacar os seguintes: revestimentos resistentes à abrasão para lentes oftálmicas de polímero [5], nanomembranas [6], revestimentos para a indústria automóvel, resistentes ao impacto e a condições atmosféricas extremas [7], híbridos incorporando corantes orgânicos (usados, pela Toshiba, em tubos de raios catódicos de televisões para melhorar a resolução de cor da imagem) [8], e a coloração de vidros (um método bastante menos dispendioso e poluente do que as técnicas convencionais que recorrem a óxidos tóxicos de metais de transição) [9].

Apesar de ainda não se encontrarem aplicações comerciais disponíveis no mercado, o potencial dos híbridos orgânicos/inorgânicos em dispositivos na área

da fotónica e da óptica integrada é inquestionável. Em particular, materiais baseados em siloxano apresentam várias vantagens na concepção e desenvolvimento de sistemas para aplicações ópticas [10-13], o que tem induzido a síntese de um número significativo de novos híbridos para usos tão distintos como interruptores ópticos e dispositivos de armazenamento de dados [10], células foto-electroquímicas e revestimentos para conversão de energia solar [14], sensores de fibra-óptica [15], guias de onda em canal para óptica integrada [16], díodos electroluminescentes [17], e dispositivos que requerem uma eficiência elevada de emissão laser e boa foto-estabilidade [18].

De entre os vários híbridos orgânicos/inorgânicos baseados em siloxano sintetizados nos últimos anos, destacam-se, atendendo às suas potenciais aplicações na fotónica e na óptica integrada, três famílias de materiais, todas elas contendo o grupo amina, baseadas, respectivamente, no 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES) incorporando ácidos carboxílicos [19,20] e em precursores de ureia [NHC(=O)NH] e de uretano [NHC(=O)O] [21-23]. O híbrido de APTES com ácido fórmico é, inclusive, de entre os luminóforos que não têm na sua composição nenhum centro metálico, um dos materiais com maior rendimento quântico reportado até hoje, 35±1% [19]. Os híbridos envolvendo os grupos ureia e uretano (denominados, respectivamente, di-ureiasils e di-uretanosils), cuja estrutura básica consiste, respectivamente, em cadeias de poli(óxido de etileno) (POE) ligadas covalentemente a um esqueleto silicioso por pontes de ureia ou uretano, apresentam rendimentos quânticos de emissão menores, da ordem dos 10-20% [20-22], embora da mesma ordem de grandeza dos característicos de outros materiais com aplicações no domínio da fotónica, como os polímeros condutores ou o silício poroso.

Recentemente foi proposta por Sosnik e Cohn [24] uma aplicação extremamente interessante no campo dos biomateriais, de sistemas híbridos incorporando segmentos de POE e de poli(óxido de propileno) (POP) similares aos di-uretanosils. Estes autores demonstraram que estas matrizes podem ser utilizadas, com sucesso, para a libertação controlada, no corpo humano, de moléculas farmacologicamente activas. O potencial destas redes híbridas como biocompósitos está intimamente ligado ao método de síntese utilizado (processo sol-gel). Por um lado, o facto das etapas iniciais da via sol-gel decorrerem no estado líquido permite a injectabilidade da solução inicial no corpo humano; por outro lado, o aumento de viscosidade sofrido pela solução injectada à medida que se processam as reacções de policondensação (processo favorecido pela temperatura do corpo humano) possibilita a imobilização do fármaco no

órgão afectado, uma vez formado o gel, e a sua posterior libertação de modo controlado [24].

II — O Método Sol-Gel

O processo sol-gel é um método de síntese conhecido há largos anos, baseado em reacções de polimerização inorgânica que conduzem à produção de materiais inorgânicos dispersos num solvente, através do crescimento de polímeros oxo-metálicos [4].

Devido à sua elevada reactividade com a água, os alcóxidos metálicos, em particular o tetraetóxiortosilano, TEOS, $Si(OCH_2CH_3)_4$, são os precursores mais utilizados na técnica sol-gel. Por *hidrólise*, ligam-se ao ião metálico destes compostos grupos hidróxido, formando-se um álcool em paralelo. Dependendo da quantidade de água e de catalisador adicionado, a hidrólise pode conduzir a espécies parcialmente hidrolisadas, $M(OR)_{4-n}(OH)_n$ (onde M e R representam o átomo metálico e o grupo alquilo, respectivamente), de acordo com a equação (1), ou totalmente hidrolisadas, equação (2):

$$M(OR)_4 + H_2O \Leftrightarrow HO\text{-}M(OR)_3 + ROH \qquad (1)$$

$$M(OR)_4 + 4H_2O \Leftrightarrow M(OH)_4 + 4ROH \qquad .(2)$$

Através de reacções de *condensação*, duas moléculas parcialmente hidrolisadas (ou uma parcialmente hidrolisada e outra não reagida) ligam-se entre si, libertando uma molécula pequena como a água (equação (3)) (ou um álcool (equação (4)):

$$(OR)_3M\text{-}OH + HO\text{-}M(OR)_3 \Leftrightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + H_2O \qquad (3)$$

$$(OR)_3M\text{-}OR + HO\text{-}M(OR)_3 \Leftrightarrow (OR)_3M\text{-}O\text{-}M(OR)_3 + ROH. \qquad (4)$$

As reacções (3) e (4) prosseguem, dando lugar à formação de metalo-moléculas de grandes dimensões. A substância será denominada *gel* quando a molécula produzida atingir dimensões macroscópicas e se estender ao longo de toda a solução. *Ponto de gelificação* é o tempo ao fim do qual se forma a última ligação que completa esta molécula gigante. A *gelificação* pode ocorrer depois do sol (i.e., suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido) ser vazado para um molde, permitindo a obtenção de objectos com a forma pretendida.

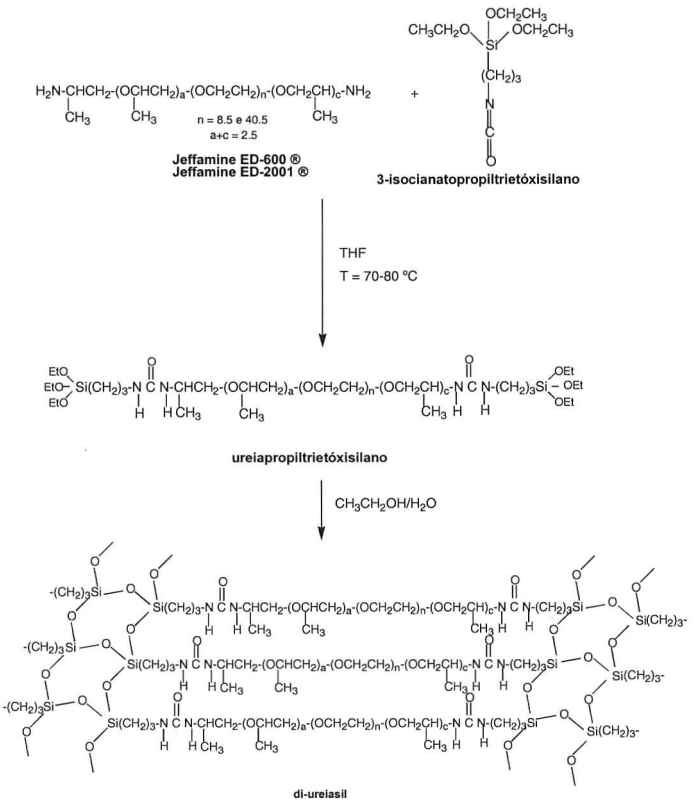
Contudo, a formação de ligações não cessa no ponto de gelificação. O *envelhecimento* é o processo que se segue à gelificação e que é acompanhado

por variações na estrutura e propriedades do material. O envelhecimento pode envolver etapas de condensação, dissolução e reprecipitação dos monómeros e oligómeros, ou ainda transformações de fase no seio das fases líquidas e sólidas [4]. Quando a *secagem* ocorre em condições normais, resulta em geral uma contracção da rede gelificada. O gel seco resultante, normalmente designado por *xerogel*, pode sofrer uma redução de volume entre cinco a dez vezes, relativamente ao gel húmido de partida. Este fenómeno da contracção envolve processos de deformação da rede e o transporte do líquido através dos poros da estrutura. Se o gel húmido for seco em condições supercríticas, a contracção será mínima, sendo o produto resultante denominado *aerogel*. Quando a mais pequena dimensão do gel for superior a alguns milímetros, o material será classificado de *monolito*. Se a gelificação tiver lugar por rápida evaporação do solvente, produzir-se-ão filmes e fibras.

A enorme gama de estruturas, microestruturas e composições que podem ser conseguidas pelo método sol-gel através de um controlo cuidadoso de vários parâmetros reaccionais, tais como a razão H_2O/M, a natureza e concentração do catalisador e o tipo de solvente, abre um enorme leque de possibilidades para o campo das aplicações práticas destes materiais.

III — Síntese de híbridos de Classe II

A estrutura, o grau de ordem e as propriedades gerais dos nanosistemas híbridos dependem, não só das características químicas dos componentes orgânico e inorgânico, mas também da interacção que se estabelece entre ambos. De facto, os factores mais importantes que regem a arquitectura dos materiais híbridos são a natureza, a extensão e a acessibilidade das interfaces interiores. Com base no tipo de ligações formadas entre ambos os componentes é possível dividir a grande classe dos materiais híbridos em duas subclasses, usualmente designadas por Classe I e Classe II [10,11]. A Classe I inclui todos os sistemas híbridos nos quais os dois componentes se ligam unicamente através de interacções fracas, tais como ligações de tipo van der Waals, ligações de hidrogénio ou ainda forças electrostáticas. Pelo contrário, a Classe II reúne todos os híbridos cujos componentes orgânico e inorgânico se ligam entre si por intermédio de ligações químicas fortes (covalentes, iono-covalentes ou ligações ácido-base).



Esquema 1 – Síntese dos di-ureasils.

Os híbridos que serão objecto de discussão neste trabalho, di-ureiasils e di-uretanosils, pertencem à Classe II. A sua síntese, conforme foi proposta pelo nosso grupo [21-23,25-29], pode ser resumida a duas etapas principais (Esquemas 1 e 2). O primeiro passo corresponde à formação, em tetrahidrofurano (THF), de grupos ureia a partir da reacção entre os grupos amina terminais de diaminas (quimicamente α,ω-diaminopoli(oxietileno-co-oxipropileno ou O,O'-bis(2-aminopropil)polietileno glicol) e o grupo isocianato de um precursor alcóxisilano (ICPTES), Esquema 1. A reacção do ICPTES com os grupos hidróxido terminais de um poli(etileno glicol) (PEG), induz a formação de grupos uretano (Esquema 2).

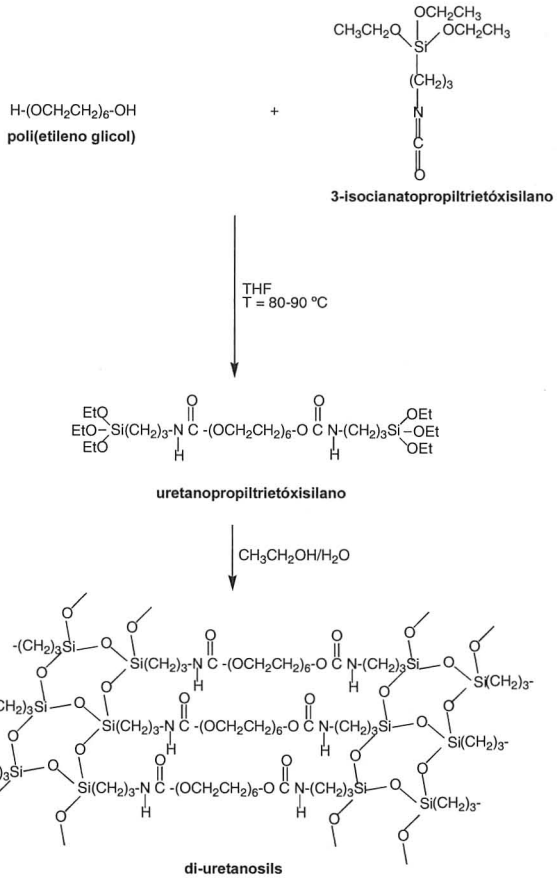
As duas diaminas utilizadas são comercialmente designadas por Jeffamine ED-2001® (com a+c = 2,5 e b = 40,5) e Jeffamine ED-600® (com a+c = 2,5 e b = 8,5) e possuem pesos moleculares médios respectivamente iguais a 2000 e

600 $mol.g^{-1}$, o que corresponde a aproximadamente 40,5 e 8,5 unidades poliméricas repetitivas (Esquema 1). O PEG usado tem um peso molecular médio de 300 $mol.g^{-1}$, equivalendo a aproximadamente 6 unidades poliméricas repetitivas (Esquema 2). A reacção de reticulação conduz à formação de precursores híbridos não hidrolizados com pontes de ureia e uretano – ureiapropiltrietóxisilano, d-UPTES(Y), e uretanopropiltrietóxisilano, d-UtPTES(Y'), onde Y e Y' indicam, respectivamente, o peso molecular médio da Jeffamine e do PEG. Na segunda etapa da síntese, a adição de uma mistura de H_2O e CH_3CH_2OH às soluções d-UPTES e d-UtPTES (Esquemas 1 e 2) promove as reacções de hidrólise e condensação que transformam o precursor nos xerogéis finais. Trifluorometanosulfonatos de európio, neodímio e érbio, respectivamente $Ln(CF_3SO_3)_3$, Ln=Eu, Nd e Er, foram incorporados nesta etapa, após sofrerem dissolução numa mistura de H_2O com CH_3CH_2OH (razões molares ICPTES:CH_3CH_2OH:H_2O=1:4:1,5). Os nanohíbridos foram identificados pela designação d-$U(Y)_nLn(CF_3SO_3)_3$ - di-ureiasils - e d-$Ut(Y')_nLn(CF_3SO_3)_3$ - di-uretanosils-, em que U e Ut indicam, respectivamente, os grupos ureia e uretano e n = [O]/[Eu], denominada composição, representa o número de átomos de oxigénio de tipo éter das cadeias poliméricas de poli(óxido de etileno) (POE) por catião Ln^{3+}. Foram sintetizados materiais das séries $U(600)_nLn(CF_3SO_3)_3$ e $U(2000)_nLn(CF_3SO_3)_3$ (Ln = Eu, Nd, Er) na gama de composições $20 \leq n \leq 400$, a qual corresponde a uma variação do teor em Ln^{3+} *versus* a massa total dos híbridos entre 0.6 e 8%.

Ribeiro *et al.* [30] propuseram um método de síntese ligeiramente diferente para obter os di-ureiasils. Estes autores prepararam o precursor molecular através da reacção estequiométrica entre o ICPTES e o O,O'-bis(2-aminopropil)polietileno glicol com peso molecular médio de cerca de 800 $g{\cdot}mol^{-1}$. Ao precursor híbrido adicionou-se uma solução de fluoreto de amónio (NH_4F) em CH_3CH_2OH, funcionando como catalisador da reacção de hidrólise (razão molar NH_4F/Si = 0,005). Juntou-se o ião Eu^{3+} sob a forma de perclorato de európio em concentrações que variaram entre n=355 e 4.

Os di-ureiasils dopados com Tb^{3+} propostos por Bekiari *et al.* [31] foram sintetizados misturando quantidades estequiométricas de ICPTES e O,O'-bis(2-aminopropil)polietileno glicol com peso molecular médio de cerca de 800 $g{\cdot}mol^{-1}$. A segunda etapa da síntese destes xerogéis envolveu a adição de H_2O e do catalisador NH_4F (razão molar H_2O:NH_4F:Si=5:0,01:1). Os iões Tb^{3+} foram introduzidos sob a forma de uma solução de nitrato de térbio em CH_3CH_2OH. A amostra enriquecida com térbio foi então imersa numa solução de bipiridina

(bpy) em CH_3CH_2OH. Noutros dois trabalhos, Bekiari *et al.* [32] sintetizaram di-ureiasils incorporando como componente orgânico cadeias de POE e POP, dopados com nitratos de európio, térbio, neodímio e cério. Os precursores foram sintetizados ao fazer reagir o O,O'-bis(2-aminopropil)polipropileno glicol (peso molecular médio de 4000, 2000 e 230 $g{\cdot}mol^{-1}$) e O,O'-bis(2-aminopropil)polietileno glicol (peso molecular médio de 1900, 800 and 500 $g{\cdot}mol^{-1}$) com ICPTES. A estrutura química dos materiais baseados em POE e POP encontra-se ilustrada no Esquema 1. A etapa do sol-gel envolveu a dissolução do precursor híbrido em metanol, CH_3OH, e a adição de ácido clorídrico (HCl). No caso da hidrólise catalisada em meio básico fraco usou-se NH_4F em vez de HCl. Os sais dos iões dopantes foram introduzidos sob a forma de soluções em CH_3OH.



Esquema 2 – Síntese dos di-uretanosils.

Moleski *et al.* [33] sintetizaram di-ureasils misturando O,O'-bis(2-aminopropil)polipropileno glicol (PM=4000 g·mol^{-1}) com ICPTES (razão molar 1:2) (Esquema 1). A etapa sol-gel foi levada a cabo através do método da solvólise do ácido acético (CH_3COOH) o qual decorre na ausência de H_2O. No caso da síntese dos materiais dopados, adicionou-se nitrato de európio, trifluorotenoilacetonato e bpy à solução etanólica de precursor.

IV — Estrutura Local

A estrutura local destas duas famílias de híbridos tem sido extensivamente estudada nos últimos cinco anos, recorrendo a técnicas tão distintas como a difracção de raios-X a pequenos ângulos, a ressonância magnética nuclear e a espectroscopia de infravermelho [21-23]. De forma sucinta, estas matrizes podem ser descritas como um conjunto de domínios inorgânicos ricos em silício, localizados nas extremidades dos segmentos orgânicos e dispersos com uma forte correlação espacial entre si no seio das cadeias poliméricas (figura 1).

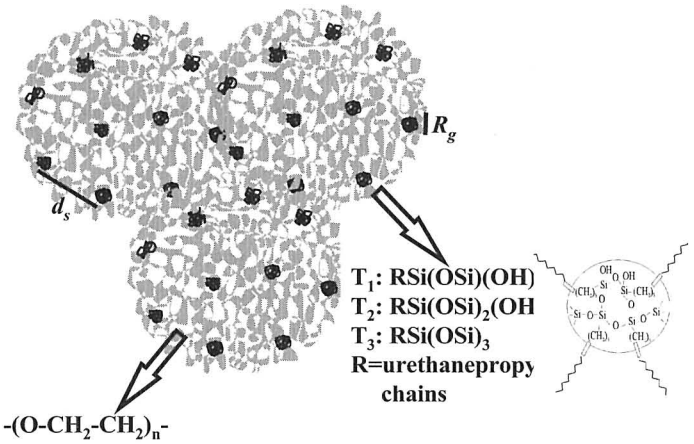


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura local dos di-ureasils e di-uretanosils.

Os domínios siliciosos possuem um raio de giração médio (R_g) entre 0,3 a 0,7 nm (com um erro no intervalo de 10%) e uma distância inter-domínios média (d_s) entre 1,5 e 4,0±0,2 nm, dependendo do peso molecular médio da componente orgânica e do tipo de grupo funcional presente na interface

domínio-cadeia [22,23]. As cadeias poliméricas estão, em geral, num estado desordenado, à excepção dos híbridos com maior peso molecular, onde existem unidades cristalinas OCH_2CH_2. A vizinhança local em torno dos átomos de silício é essencialmente de três tipos, $(SiO_3)Si(CH_2)_3$ e $(SiO_2)Si(CH_2)_3OH$ e $(SiO)(OH)Si(CH_2)_3$, variando as suas proporções com o tamanho médio da cadeia polimérica e com o grupo funcional presente na interface domínio-cadeia [22] (figura 1). Na gama de composições referida anteriormente, $20 \leq n \leq 400$, (0.68%) a incorporação de iões terras raras nas matrizes híbridas não altera significativamente os aspectos gerais da estrutura local descrita acima [23,29].

V — FOTOLUMINESCÊNCIA

O espectro de fotoluminescência das diaminas, dos precursores não-hidrolizados e dos di-ureiasils e di-uretanosils mostra uma banda larga que se estende por praticamente todo a região visível do espectro electromagnético (figura 2). Enquanto que a emissão das diaminas e dos precursores não-hidrolizados é muito semelhante, o máximo de emissão no espectro dos xerogéis finais apresenta-se, relativamente ao espectro do correspondente precursor, desviado para o vermelho. Por exemplo, para uma excitação de 365 nm o máximo de emissão do U(2000) desvia-se cerca de 1061 cm^{-1}, em relação ao espectro do UPTES(2000) obtido nas mesmas condições (figura 2). Da mesma forma, o máximo de emissão dos di-ureiasils e dos di-uretanosils também ocorre a comprimentos de onda distintos.

A banda larga de emissão nos di-ureiasils e di-uretanosils resulta, de facto, da sobreposição de duas componentes, nas zonas espectrais do azul e do azul-violeta, com tempos de vida completamente diferentes e com um máximo de emissão de, respectivamente, 2,5-2,6 e 2,7-3,1 eV [21,22]. O máximo de energia da componente azul-violeta é fortemente dependente da energia de excitação, o que sugere a ocorrência de processos de recombinação geralmente associados a transições entre estados localizados nas caudas das bandas de condução e de valência de estruturas desordenadas (*e.g.* silício poroso, silício amorfo hidrogenado e vidros de As_2Se_3). Estas duas emissões estão relacionadas com recombinações electrão-lacuna mediadas por mecanismos típicos de pares dadores-aceitadores, que ocorrem, respectivamente, nos grupos NH das ligações ureia e uretano e nos domínios inorgânicos ricos em silício [21,22]. A transferência foto-induzida de protões entre defeitos do tipo NH_2^+ e N^- foi proposta como mecanismo subjacente à emissão relacionada com os grupos NH

(componente na zona espectral do azul). No que se refere à componente de emissão azul-violeta, embora o mecanismo de recombinação não esteja, ainda, completamente clarificado, sugere-se uma forte ligação a defeitos de oxigénio.

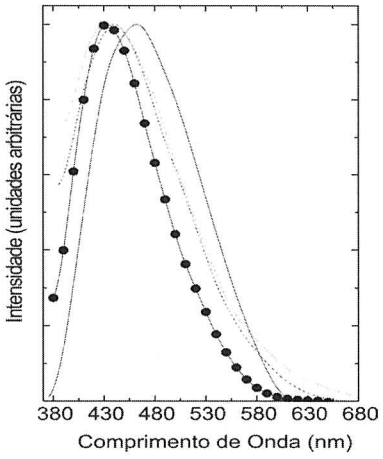


Figura 2 – Espectro de emissão (temperatura ambiente e comprimentos de onda de excitação entre 360 e 365 nm) de amostras representativas das diaminas, dos precursores não-hidrolizados, e dos di-ureasils e di-uretanosils. Jeffamine ED-2001® (linha a tracejado), precursor não-hidrolizado UPTES(2000) (linha ponteada), U(2000) (linha a cheio) e Ut(2000) (linha a cheio com círculos). Reproduzida da referência [21], com permissão de Wiley-VCH Gmbh & Co.

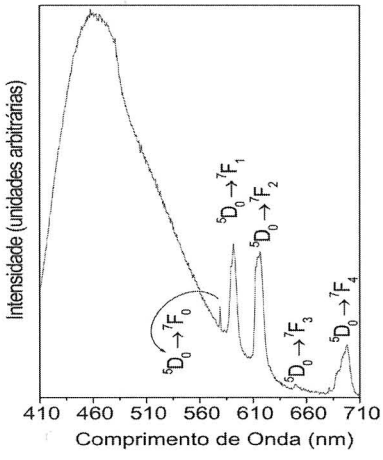


Figura 3 - Espectro de emissão (temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação igual a 395 nm) do híbrido d-Ut(300)$_{200}$Eu(CF_3SO_3)$_3$.

A incorporação de iões terras raras (*e.g.* Nd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}) na estrutura híbrida dos di-ureiasils e di-uretanosils, induz novas funcionalidades nas propriedades de emissão destes materiais [23,25-29]. Para além da banda larga característica do material não dopado discutida anteriormente, os híbridos exibem, neste caso, as riscas intra-4f, típicas de emissões monocromáticas no verde (Tb^{3+}), no vermelho (Eu^{3+}) e no infravermelho (Nd^{3+}, Er^{3+} e Tm^{3+}). As figuras 3 e 4 mostram, como exemplos, a emissão dos híbridos d-$Ut(300)_{200}Eu(CF_3SO_3)_3$ e d-$Ut(2000)_{100}Nd(CF_3SO_3)_3$.

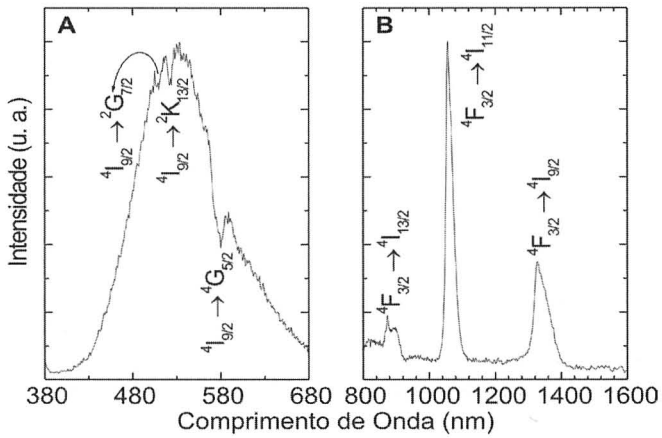


Figura 4 – A: Emissão resolvida no tempo (temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação igual a 365 nm) do híbrido d-$U(2000)_{100}Nd(CF_3SO_3)_3$, usando uma janela de aquisição de 10 ms e um tempo de atraso de 0.08 ms. As transições intra-4f ^{3} assinaladas correspondem à absorção de luz emitida pelos centros da matriz híbrida pelos iões Nd^{3+}. B: Emissão do di-ureiasil d-$U(2000)_{100}Nd(CF_3SO_3)_3$ na zona espectral do infravermelho próximo (temperatura ambiente, comprimento de onda de excitação igual a 514,5 nm).

Esta sobreposição de emissões, com características completamente diferenciadas, depende da activação dos processos de transferência de energia rede-ião metálico [25-29], o que permite sintonizar a cor emitida pelos híbridos ao longo do diagrama de cromaticidade da CIE (Commission Internationale d'Éclairage) variando a concentração de sal incorporado no híbrido e a energia de excitação [25-29], figura 5.

Um outro aspecto interessantíssimo destes sistemas híbridos prende-se com o facto da activação dos processos de transferência de energia, referidos acima, depender significativamente da coordenação local do ião metálico na matriz híbrida. Ilustrando este facto para os di-ureiasils dopados com Eu^{3+}, temos que

nos híbridos incorporando cadeias poliméricas de maior peso molecular os iões metálicos, até um dado valor de concentração de sal, coordenam-se aos oxigénios do grupo carbonilo das pontes de ureia [23,25,26,29]. Estas pontes estão localizadas na interface orgânica/inorgânica (Esquema 1), próximas, portanto, dos centros emissores da rede (que, relembre-se, envolvem os grupos NH e defeitos localizados nos domínios inorgânicos), o que permite a activação daqueles processos de transferência de energia. Pelo contrário, nos di-ureiasils com cadeias poliméricas mais curtas (portanto de menor peso molecular), os iões Eu^{3+} (aceitadores) coordenam-se aos oxigénios das cadeias poliméricas (até um determinado valor de saturação para a concentração de sal) [23,27,29], ficando, assim, a uma distância grande demais dos centros emissores da rede (dadores) para permitir a ocorrência de processos de transferência de energia rede-ião eficientes [26]. A sintonia das propriedades de emissão destes híbridos incorporando Eu^{3+} é, portanto, essencialmente determinada pela activação dos processos de transferência de energia rede-ião metálico que dependem fortemente da coordenação local deste ião. Esta coordenação local varia com o peso molecular médio das cadeias poliméricas e com a quantidade de sal incorporado na matriz nanoscópica e, portanto, a activação daqueles processos de transferência de energia é controlada por estes parâmetros macroscópicos.

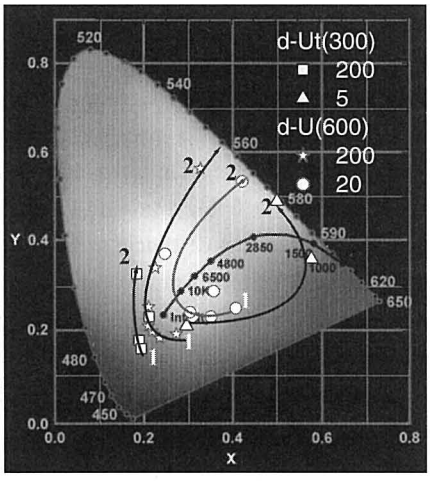


Figura 5 – Diagrama de cromaticidade ilustrando a dependência da cor de emissão dos di-ureasils e di-uretanosils com a concentração de európio e com o comprimento de onda de excitação. As linhas a cheio ligam as coordenas de cor obtidas para os diferentes híbridos a diferentes valores do comprimento de onda de excitação entre os 350 (1) e os 420 nm (2).

VI — PERSPECTIVAS E CONCLUSÕES

A incorporação de metais de transição (em particular ferro) nos di-ureiasils ou nos di-uretanosils é um outro exemplo que ilustra a multifuncionalidade destes materiais híbridos. O desenvolvimento de sistemas biomiméticos auto-organizados, onde seja possível controlar a formação de nanopartículas magnéticas, é, sem dúvida, um tema de investigação muito activo com aplicações emergentes na nanotecnologia e biomedicina, como, por exemplo, na separação de células por via magnética [34]. Muitas das aplicações requerem a localização controlada e a formação selectiva de nanopartículas, bem como a possibilidade de as ancorar a moléculas específicas. Exemplos recentes envolvem o uso de matrizes biológicas como a ferritina ou as cápsulas de certos vírus, para induzir o crescimento de óxidos de ferro em locais específicos da matriz [35,36]. A incorporação de iões de ferro (de valência 3) nos di-ureiasils, com cadeias poliméricas de maior peso molecular médio (cerca de 40 unidades monoméricas), conduziu à formação de nanopartículas de ferrihidrite (óxido hidróxido de ferro, $FeOOH \cdot x\ H_2O$), similares às encontradas no núcleo da ferritina, uma proteína cujo núcleo é constituído por uma nanopartícula de ferrihidrite com cerca de 5 nm de diâmetro. A ferritina é o principal depósito corporal para suprimento de ferro e tem por missão proteger o organismo contra os efeitos tóxicos do seu excesso, mantendo uma reserva prontamente mobilizável. O tamanho das nanopartículas de ferrihidrite incorporadas nos di-ureiasils é controlado pela concentração de ferro e por aspectos intrínsecos às reacções de hidrólise e condensação do processo sol-gel (por exemplo, a quantidade de água envolvida na síntese). De facto, aumentando a concentração de ferro dos di-ureiasils (entre 1 e 6%), aumenta-se gradualmente o raio da partícula (entre 2 e 6 nm), mantendo a distância média entre nanopartículas de ferrihidrite constante, cerca de 20 nm. O grupo carbonilo das pontes de ureia, localizado na interface entre as fases orgânica e inorgânica, é o sítio preferencial de coordenação para os iões de ferro induzindo a nucleação *in situ* das nanopartículas de ferrihidrite. Modificando a valência dos iões ferro (para valência 2), induz-se a sua coordenação aos átomos de oxigénio das cadeias poliméricas, impedindo deste modo a formação das nanopartículas. Do mesmo modo, o peso molecular médio das cadeias poliméricas tem, também, um efeito drástico na formação destas mesmas nanopartículas.

Nesta contribuição discutiram-se as propriedades de fotoluminescência de matrizes híbridas orgânicas/inorgânicas contendo o grupo amina (di-ureiasils e

di-uretanosils). Foi dado um enfoque particular a exemplos que ilustram a relação estreita existente entre alterações em aspectos particulares da estrutura destes materiais (por exemplo, a extensão e intensidade das ligações de hidrogénio entre grupos ureia ou uretano adjacentes) e as correspondentes modificações observadas nas suas propriedades de emissão (por exemplo, o rendimento quântico). A discussão em torno das propriedades magnéticas dos di-ureiasils incorporando iões de ferro foi usada para ilustrar a multifuncionalidade destes sistemas, bem como o facto de ser possível alterar drasticamente estas propriedades, modificando, de forma controlada, a estrutura molecular destes materiais através da alteração do peso molecular médio das cadeias poliméricas. De facto, ao diminuir-se o peso molecular médio dos di-ureiasils (de 40 unidades monoméricas repetitivas para cerca de 9) impede-se a formação de nanopartículas de ferrihidrite, mostrando, assim, a importância das cadeias poliméricas longas como meio hidrofóbico e flexível para acomodar e enovelar as nanopartículas hidrofílicas de ferrihidrite, impedindo a sua agregação.

AGRADECIMENTOS

Os autores querem destacar as importantes contribuições de R. A. Sá Ferreira, V. S. Amaral, N. J. O. Silva (Departamento de Física, Universidade de Aveiro) e de M. C. Gonçalves (Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro) para alguns dos aspectos discutidos neste trabalho de revisão. Agradece-se, também, o apoio financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia, projectos POCTI/P/CTM/33653/00 e POCTI/P/CTM/46780/02.

VII — BIBLIOGRAFIA

[1] C. M. Lieber, *Mater. Res. Soc. Bull.* 28, 486 **2003**.

[2] L. M. Li, E. Beniash, E. R. Zubarev, W. H. Xiang, B. M. Rabatic, G. Z. Zhang, S. I. Stupp, *Nature Mater.* 2, 689 **2003**.

[3] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 18, 259 **1988**.

[4] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.

[5] G. Schottner, *Chem. Mater.* 13, 3422 **2001**.

[6] M. Chatry, M. Henry, C. Sanchez e M. In, *Patente WO 9305875 (1991), Kerasep™* nanomembranas produzidas por Orelis-Rhodia.

[7] B. Arkles, *Mater. Res. Soc. Bull.* 26, 402 **2001**.

[8] T. Itoh, S. Matsuda, K. Shimizu, *Toshiba Rev.* 45, 831 **1990**.

[9] A. Shirakura, *"Development of Easy-to-Recycle Coloured Glass Bottles, Product Information"*, Kirin Brewery Co. Ltd., Yokohama, Japan **2000**.

[10] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* 9, 35 **1999**.

[11] B. Lebeau e C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4, 11 **1999**.

[12] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19, 39 **2000**.

[13] C. Sanchez e B. Lebeau, em *Hybrid Organic-Inorganic Materials*, D. A. Loy, Eds., Materials Research Society Bull. 26, 377 **2001**.

[14] (a) S. D. Burnside, V. Shklover, C. A. Barbe, K. Brooks, P. Comte, F. Arendse-Duriaux, M. Jirousek, M. Graetzel, em *Hybrid Materials* (R. Laine, C. Sanchez, C. J. Brinker e E. Gianellis, Eds.), Vol. 519, p. 59. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, **1998**; (b) H. Li, S. Inoue, D. Ueda, K. Machida, G. Adachi, *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 354 **1999**.

[15] C. M. McDonagh, A. M. Shields, A. K. McEvoy, B. D. MacCraith, J. F. Gouin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13, 207 **1998**.

[16] (a) S. Motakef, J. M. Boulton, D. R. Uhlmann, *Opt. Lett.* 19, 1125 **1994**; (b) A. B. Seddon e A. Adamjee em *Organic-Inorganic Hybrids for Photonics*, L. Hubert e S. I. Najafi, Eds., SPIE - The International Society of Optical Engineering - Series, Bellingham, WA 1998, Vol. 3469, p. 108; (c) S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, M. A. Fardad, *Jornal of Lightwave Technol.* 16, 1640 **1998**; (d) R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. M.-Fiedler, O. Rösch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 20, 181 **2001**.

[17] (a) T. Dantas de Morais, F. Chaput, J.-P. Boilot, K. Lahlil, B. Darracq, Y. Lévy, *Adv. Mater.* 11, 107 **1999**; (b) D. B. Mitzi, K.Chondroudis, C. R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* 45, 29 **2001**.

[18] M. Faloss, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, J.-P. Boilot, *Appl. Opt.* 36, 6760 **1997**.

[19] W. H. Green, K. P. Le, J. Grey, T. T. Au, M. J. Sailor, *Science* 276, 1826 **1997**.

[20] (a) V. Bekiari e P. Lianos, *Langmuir* 14, 3459 **1998**; (b) V. Bekiari e P. Lianos, *Chem. Mater.* 10, 3777 **1998**.

[21] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Func. Mater.* 2, 111 **2001**.

[22] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, em *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, Nalwa, H. S. Eds., American Scientific Publishers, Morth Lewis Way, California, Vol. 1, Capítulo 9, pp. 353-380 **2003**.

[23] K. Dahmouche , L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez, R. A. Sá Ferreira, A. P. Passos de Almeida, C. V. Santilli, A. F. Craievich, *J. Mater. Chem.* 11, 3249 **2001**.

[24] A. Sosnik e D. Cohn, *Biomaterials*, no prelo **2004**.

[25] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno, S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* 60, 10042 **1999**.

[26] L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.* 12, 594 **2000**.

[27] R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, R. R. Gonçalves, S. J. L. Ribeiro, V. de. Zea Bermudez, *Chem. Mater.* 13, 2991 **2001**.

[28] L. D. Carlos, R..A. Sá Ferreira, J. P. Rainho, V. de Zea Bermudez, *Adv. Func. Mater.* 12, 819 **2002**.

[29] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, em *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Nalwa, H. S. Eds., American Scientific Publishers, Morth Lewis Way, California, no prelo.

[30] S. J. L. Ribeiro, K. Dahmouche, C. A. Ribeiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Sol-Gel Sci. Tecnology* 13, 427 **1998**.

[31] V. Bekiari, P. Lianos, P. Judeinstein, *Chem. Phys. Lett.* 307, 310 **1999**.

[32] (a) V. Bekiari, E. Stathatos, P. Lianos, U. L. Stangar, B. Orel, P. Judeinstein, *Chem. Mater.* **12**, 3095 (2000); (b) T. Brankova, V. Bekiari, P. Lianos, *Chem. Mater.* 15, 1855 **2003**.

[33] R. Moleski, E. Stathatos, V. Bekiari, P. Lianos, *Thin Solid Films* 416, 279 **2002**.

[34] N. M. Pope, R. C. Alsop, Y.-A. Chang, A. K. Sonith, *J. Biomed. Mater. Res.* 28, 449 **1994**.

[35] F. C. Meldrum, V. J. Wade, D. L. Nimmo, B. R. Heywood, S. Mann, *Nature* 349, 684 **1991**.

[36] T. Douglas, M. Young, *Nature* 393, 152 **1998**.

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO IV

POLÍMEROS CONDUTORES

IV.1 — Estados excitados em polímeros conjugados
IV.2 — Síntese e caracterização óptica e electroquímica de polifluorenos
IV.3 — Electrólitos poliméricos sólidos: preparação e comportamento
IV.4 — Síntese e caracterização electroquímica de polímeros condutores

(Página deixada propositadamente em branco)

J. Seixas de Melo *
João Pina
Hugh D. Burrows *

IV.1 — ESTADOS EXCITADOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

I — INTRODUÇÃO

I.1 — O que é um polímero conjugado?

Apesar de existir uma tendência natural de olhar para um polímero como uma macromolécula, na qual as suas unidades monoméricas se encontram ligadas por ligações covalentes simples, os polímeros orgânicos conjugados envolvem deslocalização de electrões π, constituindo na actualidade uma classe de materiais tecnologicamente importantes. A sua mais valia envolve o uso das suas propriedades electrónicas, ópticas e magnéticas. Estes possuem aplicações potenciais, algumas já tornadas realidade, que vão desde protecções anti-estáticas e blindagem electromagnética, até sensores de transistores orgânicos, lasers e painéis emissores de luz. As características peculiares deste tipo de polímeros orgânicos, abrangendo propriedades electrónicas de metais com baixo preço e facilidade de produção em larga escala, tiveram o condão de atrair a atenção de uma vasta comunidade científica: químicos, físicos, biólogos, engenheiros, etc. A indústria também se revelou dinâmica no acompanhamento da investigação e desenvolvimento destes novos materiais. Um número variado de produtos já existentes no mercado, nestes se incluindo filmes fotográficos e televisões, utilizam protecções anti-estáticas que incorporam polímeros conjugados. A legislação recente sobre a necessidade de utilização de blindagem electromagnética, em aplicações eléctricas, deu igualmente azo à abertura de um vasto mercado para estes materiais. De facto, com o desenvolvimento da área dos polímeros orgânicos condutores, previa-se que, em 2001 o mercado global, envolvendo estes compostos, crescesse de uma forma vertiginosa de cerca de 3

* Departamento de Química, FCT, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal

milhões para cerca de 700 milhões de euros na actualidade.[1] Com a aplicação prática em diversos telemóveis de última geração, este número foi largamente ultrapassado. Uma das principais razões é certamente, a aplicação desta classe de materiais tecnologicamente importantes, na formulação de díodos emissores de luz (LEDs resultante da abreviação inglesa de "light emitting diodes").

Neste capítulo, daremos ênfase especial a sistemas onde a natureza dos diferentes estados excitados é importante. Estes sistemas envolvem, de um modo geral, a conjugação de olefinas, grupos aromáticos e de grupos heterocíclicos. Na figura 1 apresentam-se estruturas exemplificativas de alguns dos mais conhecidos e importantes polímeros conjugados.

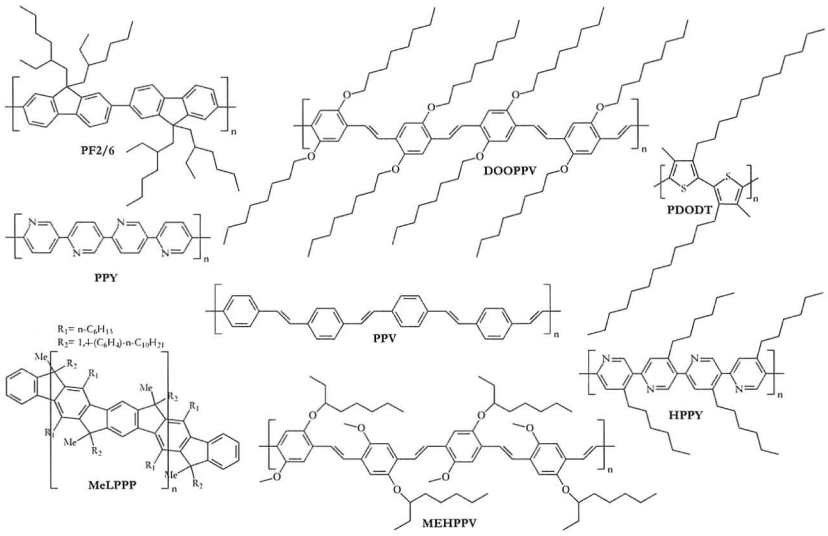


Figura 1 – Estrutura de alguns dos principais polímeros conjugados e abreviações utilizadas no texto para os designar: poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT), polipiridinas (PPY e HPPY).

I.2 — A Descoberta do Fenómeno de Condução em Polímeros Orgânicos Conjugados

Antes de considerar as propriedades semicondutoras dos polímeros orgânicos iremos, de uma forma breve, rever a situação envolvendo sistemas inorgânicos e orgânicos simples. O fenómeno da electroluminescência é conhecido desde cerca de 1936 para materiais inorgânicos de ZnS. Estes foram utilizados, com

fins comerciais a partir de 1960, na forma de complexos de gadolínio. Foram posteriormente desenvolvidos sistemas com base em silício dopado e são estes que conhecemos e que ainda vemos no nosso dia a dia.

Em 1963 o fenómeno da electroluminescência foi observado com cristais de antraceno, uma molécula orgânica. A história da posterior descoberta da aplicabilidade de polímeros, a sistemas condutores e semicondutores, resulta de um acaso laboratorial e constitui uma ilustração de como o acaso, mas também a predisposição, quando associada a um conhecimento bem alicerçado pode permitir a abertura a novas descobertas.

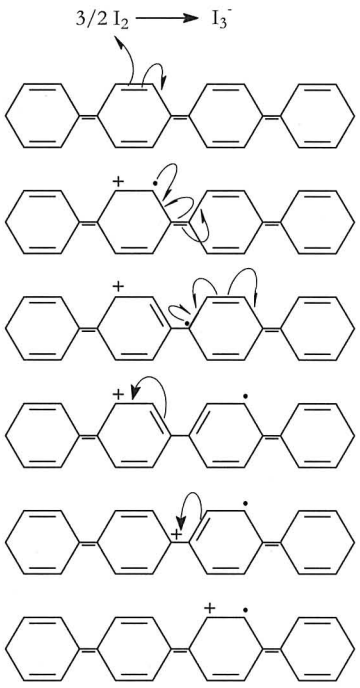


Figura 2 - Efeito de dopagem do polifenileno pelo iodo molecular. A condutividade eléctrica do polifenileno aumenta com a adição de I_2, porque este pode oxidar o polímero (por remoção de um electrão) com consequente formação do catião radical (ou buraco) no polímero. A carga gerada por remoção do electrão pode então passear ao longo da cadeia, como é ilustrado nas diferentes estruturas, de cima para baixo.

A atribuição do prémio Nobel da química, do ano de 2000, a Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger resulta em grande parte do reconhecimento do pioneirismo da descoberta destes sistemas por parte destes

cientistas, mais do que o seu desenvolvimento, em que só Heeger pareceu querer entrar. Abreviadamente, a história desta descoberta conta que um estudante de Shirakawa, enquanto efectuava a polimerização do poliacetileno com catalizadores, utilizou uma quantidade deste 1000 vezes superior ao planeado, tendo obtido um polímero com um aspecto metálico de folha de alumínio. Shirakawa descobriu então que, variando o solvente e as condições reaccionais (como sejam as quantidades de catalisador), era possível obter filmes de poliacetileno com cor de cobre e prata. Embora esses filmes de poliacetileno, parecessem metálicos, não conduziam a electricidade tão bem como um metal. Num encontro científico realizado em Tóquio, MacDiarmid encontra Shirakawa e ao saber do aspecto metálico dos seus filmes de poliacetileno, convida-o para uma estadia na Universidade da Pensilvânia. É então que decidem tratar o polímero com iodo molecular, num processo conhecido como dopagem (figura 2). O filme passou da sua cor prateada inicial para prata escura e com esta mudança, outras propriedades do polímero também se alteraram. Alan Heeger, na altura também na mesma Universidade, foi chamado a medir a condutividade eléctrica dos filmes, tendo descoberto que a adição de I_2 promovia um aumento desta de 10^7 vezes. Os três cientistas publicaram o seu trabalho em 1977 [2] e foi esta publicação que constituiu a base da atribuição do prémio Nobel da química do ano de 2000.

Por analogia com a grafite (forma alotrópica do carbono) existiam já fortes indicações no século XIX, de que materiais baseados no carbono poderiam ser condutores eléctricos. Apesar de na época não ser reconhecido como tal, um dos primeiros polímeros orgânicos conjugados a ser sintetizado foi a anilina preta. Na actualidade é conhecida como uma das formas da polianilina. A anilina preta foi extensivamente utilizada desde o século XIX e durante cerca de 140 anos [3] no tingimento do algodão, sendo que as suas propriedades eléctricas e o correcto conhecimento dos mecanismos de condução, só ficaram caracterizados após o decorrer de mais um século.[4] Como polímero conjugado que é, o poliacetileno é um óbvio candidato a ser aqui discutido. A primeira tentativa de polimerização do acetileno terá sido descrita em 1866 por Berthelot.[5] Durante o século seguinte diversos químicos tentaram sintetizar o poliacetileno. No entanto, somente em 1974 [6] Shirakawa e seus colaboradores conseguiram obter este polímero, num estado de pureza suficientemente elevado, para que medidas físicas, de algum rigôr, pudessem ser efectuadas.

Visto de agora, para que fosse plenamente e correctamente aceite a ideia genérica de que os polímeros condutores podiam existir, verifica-se a

necessidade prévia da descoberta do electrão e o desenvolvimento dos actuais pressupostos teóricos do seu envolvimento numa ligação química. Em particular, era necessário o desenvolvimento dos conceitos básicos de orbitais moleculares de ligações σ e π. Um dos avanços importantes relacionado com este desenvolvimento, consistiu na demonstração de que com polienos lineares de fórmula $-(CH=CH)_n-$, se observava uma relação linear entre o inverso do comprimento de conjugação (1/n) e a energia da primeira banda de absorção, devido à deslocalização das orbitais π.[7] A extrapolação para um valor de cadeia de polímero infinito conduziria a uma diferença de energia, entre a orbital ocupada de maior energia (HOMO) e a orbital desocupada de menor energia (LUMO), igual a zero. Significava isto que, na prática um polieno deste género, no caso o poliacetileno, deveria comportar-se como um metal e ser consequentemente um bom condutor eléctrico. No entanto, quando foi estudado [8] o *trans*-poliacetileno puro, sintetizado pelo grupo de Shirakawa, em vez de se ter um bom metal orgânico sintético, verificou-se estar na presença de um bom semi-condutor, com uma diferença de energia entre bandas (HOMO e LUMO) de 1,4 eV. O que teria então de errado acontecido? A resposta foi encontrada no estudo do butadieno (CH_2=CH-CH=CH_2) como composto modelo do polímero. Aqui, tanto as determinações experimentais dos comprimentos de ligação, como considerações teóricas, mostraram que três ligações C-C não são equivalentes, como seria expectável para uma deslocalização completa, possuindo sim um carácter intermediário entre um sistema livremente deslocalizado e uma molécula contendo duas ligações isoladas.[9] Idêntica linha de raciocínio pode ser aplicada ao *trans*-poliacetileno (PA), o qual pode ser descrito como consistindo num polímero com um estado fundamental degenerado, onde as ligações alternadas C-C e C=C se encontram invertidas, dando origem a uma estrutura (figura 3A), na qual o arranjo das ligações simples e duplas é equivalente.[10] No entanto, como vimos anteriormente por oxidação com, por exemplo, iodo somos conduzidos à introdução de uma carga positiva (buraco) na cadeia do polímero conjugado, fazendo com que o polímero se torne condutor. Tal efeito é normalmente conhecido como dopagem-p significando, em linguagem de física de semi-condutores, que a carga se move como um solitão positivo, como é ilustrado nas figuras 2 e 3A. De maneira similar, podemos dopar o poliacetileno com electrões (dopagem-n) pela adição de um forte agente redutor, como seja um metal alcalino (Li, Na, K etc). Desta forma e mais uma vez, o polímero torna-se

condutor. No entanto, por motivos que serão discutidas na secção I.3, o *trans*-poliacetileno não é luminescente.

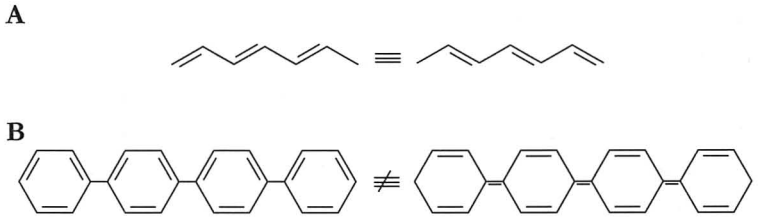


Figura 3 - Estruturas de polímeros conjugados: A) poliacetileno com estado degenerado e B) polifenileno com estado não-degenerado.

I.3 — Os Polímeros Conjugados na Actualidade

Os estudos iniciais sobre a electroluminescência de polímeros conjugados envolveram fundamentalmente o poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) [11], ver figura 1. Em termos práticos, na preparação de dispositivos, este polímero tem o defeito de ser insolúvel e intratável. Normalmente, os LEDs de PPV podem preparar-se por deposição de percursores solúveis. Estes são subsequentemente sujeitos a degradação térmica, dando origem ao PPV [12]. Para dispositivos emissores de luz, feitos de filmes finos, muito do interesse tem sido focado em derivados solúveis, sendo um dos mais importantes o poli(2-metoxi,5-(2'-etilhexilhexiloxi)-*p*-fenileno vinileno, MEHPPV [13]. Estes polímeros emitem respectivamente nas regiões amarela e vermelha do espectro do visível. Existem actualmente, muitas outras famílias de polímeros conjugados emissores de luz, nelas se inluindo poli(*p*-fenileno vinilenos), politiofenos e polifluorenos (ver figuras 1 e 15). Com estas famílias, e seus derivados, é possível obter luz cobrindo todo o intervalo do espectro do visível. O poliacetileno possui um estado fundamental degenerado e o seu estado excitado não emite luz. Para a grande maioria dos restantes polímeros o seu estado fundamental não é degenerado, como pode ser visto com o exemplo ilustrativo do polifenileno (figura 2). Em muitos destes casos, os polímeros apresentam uma luminescência intensa. De facto, desde a primeira indicação da existência de electroluminescência eficiente, vinda de polímeros orgânicos não-conjugados [14] e conjugados [11, 13], verificou-se o aparecimento de uma intensa actividade relacionada com as aplicações destes sistemas em díodos emissores de luz [12, 15], sistemas fotovoltaicos [16], lasers baseados em polímeros [17],

transistores de efeito de campo [18], sensores [19], cristais fotónicos [20], etc. Uma ênfase particular foi dada aos LEDs de polímeros fotoluminescentes (PLEDs) para utilização como mostradores ("displays") e em iluminação. Os primeiros sistemas monocromáticos já existem no mercado, encontrando-se ainda em fase de desenvolvimento os primeiros sistemas policromáticos, RGB (do inglês red-green-blue) de cor total [21]. Os PLEDs para além de, na preparação de dispositivos, possuirem a vantagem da facilidade de processamento, são também pouco dispendiosos, possibilitando o manuseamento das suas propriedades ópticas e electrónicas através da modificação química da estrutura do polímero. Estes polímeros podem ser igualmente depositados como filmes finos, através da utilização do polímero dissolvido em solução, com posterior utilização de técnicas convencionais de deposição por giração (*"spin coating"*) ou por tecnologia de impressão por jacto de tinta [22], o que possibilita a cobertura de um leque variado de áreas [23] ou de produção de paineis flexíveis [24].

A acompanhar o desenvolvimento dos polímeros fotoluminescentes (PLEDs), existe uma idêntica e intensa actividade na área dos díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Neste caso a molécula luminescente é uma pequena molécula orgânica, ou metalo-orgânica, de que constitui exemplo o *tris*(8-hidroxiquinolato) de alumínio (III) (Alq_3) [25]. Os OLEDs possuem maior estabilidade do que os PLEDs, encontrando-se gradualmente a ocupar o nicho do mercado de mostradores. No entanto, os OLEDs têm a desvantagem de serem processados através da fase vapor, limitando desta forma as suas aplicações a mostradores com uma área relativamente pequena, devido às limitações de tamanho das câmaras de deposição da fase vapor. Um notável desenvolvimento recente, centra-se na demonstração [26] de ser possível preparar polímeros funcionalizados com o Alq_3, conseguindo-se desta forma efectuar o processamento da solução numa forma similar à que é feita com os PLEDs.

Quando pensamos em aplicações práticas destes polímeros como, por exemplo, um dispositivo LED, verificamos que ainda existe um número vasto de problemas, nomeadamente em aspectos como a largura ou intervalo do espectro, controlo da cor e estabilidade. De facto, enquanto que as aplicações práticas destes materiais se encontram próximas do seu nível de maturidade, muito do conhecimento conceptual e teórico das suas propriedades electrónicas ainda se encontra muito aquém do desejável. Uma das áreas de maior interesse centra-se na natureza e comportamento dos estados excitados destes sistemas. É

pois necessário adquirir um conhecimento detalhado, das propriedades dos estados excitados, destes sistemas de forma a optimizar a sua aplicação em dispositivos. Nesta nossa contribuição, concentrar-nos-emos nas suas propriedades espectrais e fotofísicas, com particular enfâse em partes do nosso próprio trabalho de investigação.

II — Componentes, Estrutura e Funcionamento de um Dispositivo LED

Até aqui o funcionamento dos LEDs foi considerado numa forma bastante qualitativa. Nesta secção, iremos discutir o seu funcionamento de uma forma mais desenvolvida e detalhada. O mecanismo básico de obtenção de emissão de luz por intermédio de um LED, envolve resumidamente, a injecção de carga (positiva), através de um ânodo transparente, como o óxido misto de índio e estanho (ITO) e a injecção de carga (negativa), através de um cátodo (como por exemplo o alumínio), para um polímero conjugado. O processo de transporte de carga é normalmente facilitado pela inclusão de transportadores de carga, quer positiva quer negativa.

Tal como é apresentado na figura 4, a oxidação de um polímero (Pol) num ânodo produz um catião radicalar ($Pol^{\cdot+}$), enquanto que a redução num cátodo produz o correspondente radical anião ($Pol^{\cdot-}$). Na nomenclatura normalmente utilizada na área dos polímeros conjugados, estes processos são comumente referidos como um buraco e uma injecção de electrão e as espécies como polarões positivos e negativos ou, genericamente, como transportadores de carga. Por recombinação de carga, estes podem gerar um polímero no estado excitado e outro no estado fundamental. O estado excitado (normalmente designado de excitão) pode então emitir luz em forma de emissão de fluorescência. Estes processos podem ser representados por:

$$Pol^{\cdot+} + Pol^{\cdot-} \rightarrow Pol^{*} + Pol$$

$$Pol^{*} \rightarrow Pol + h\nu$$

Num dispositivo electroluminescente, a emissão de luz ocorre quando se verifica injecção de carga num filme fino do polímero conjugado. Este encontra-se localizado entre dois eléctrodos, um dos quais é transparente. Na situação mais comum utiliza-se um ânodo transparente (ITO), depositado num vidro, na forma de filme fino ou num outro qualquer substrato transparente. O ITO possui uma elevada função de trabalho, quer isto dizer que, com um

polímero como seja o caso do PPV a energia daquele encontra-se acima da HOMO do polímero [15], de forma que quando se estabelece um circuito eléctrico ocorre a transferência de um electrão do polímero para o eléctrodo (ou a transferência equivalente de um buraco do ITO para o PPV). No cátodo utilizam-se normalmente metais electropositivos de baixa função de trabalho, como sejam o Al, Ca, Mg, ou ainda misturas destes. Quando submetido ao potencial aplicado um electrão é injectado do cátodo para a LUMO do polímero (figura 4 I). Como estes metais são reactivos para com moléculas como sejam o oxigénio e a água, o cátodo necessita de protecção da atmosfera.

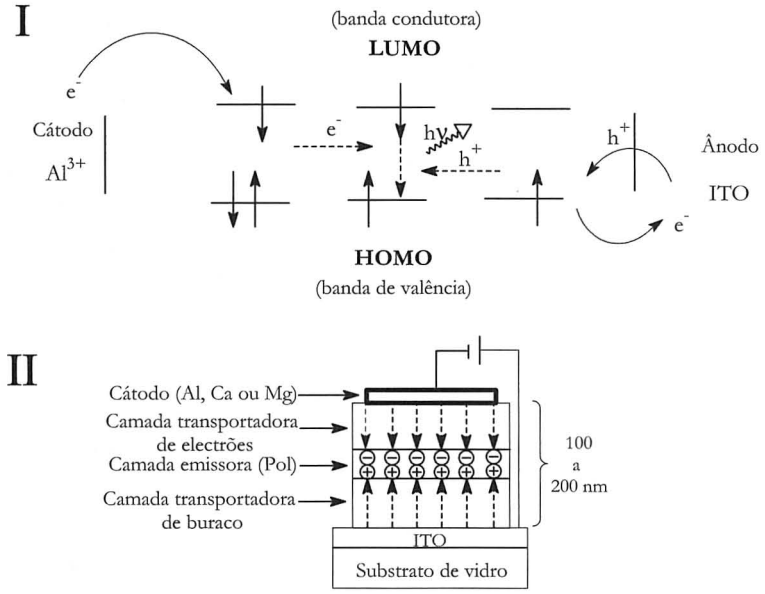


Figura 4 - Duas visões (I e II) esquemáticas de um dispositivo LED, com os seus diferentes componentes e fenómenos ocorrentes no mesmo. No esquema I, h representa a mobilidade de um buraco (*"hole"*).

O dispositivo PLED, mais simples, consiste numa estrutura em monocamada, com a camada do polímero emissor ensanduichada entre o ânodo transparente de ITO e o cátodo metálico. O filme de polímero tem de ser suficientemente fino para poder transportar buracos e electrões. Este deve, tipicamente, consistir em camadas uniformes de 30-300 nm de espessura, que são depositados em solução utilizando técnicas como a de "spin coating" (por evaporação do solvente), sobre o ânodo. O cátodo é então formado por

evaporação térmica do metal. O dispositivo pode então ser encapsulado numa matriz (apropriada) inerte, de forma a limitar-se a degradação do mesmo.[27] Quando uma voltagem externa é aplicada, os electrões e buracos são injectados respectivamente do cátodo e ânodo (figura 4), e quando se combinam numa das moléculas de polímero, produzem excitões singuleto e tripleto. Normalmente, somente os excitões singuleto são emissivos conduzindo à electroluminescência observada.[12] Por exemplo, no caso particular do PPV, num espectro observado por fluorescência fotoinduzida, a emissão é amarela-esverdeada.[28] É necessário aplicar uma voltagem inicial antes da observação da electroluminescência. O valor exacto depende do dispositivo em causa, sendo tipicamente de alguns volts. Diversos parâmetros têm sido utilizados para definir a eficiência de um dispositivo.[12, 29] Um dos mais importantes é o da eficiência interna, que traduz o número de fotões emitidos por número de electrões injectados. Os primeiros dispositivos construídos tinham valores para este parâmetro de *ca.* de 0.01%.[11] No entanto, modificações tanto na qualidade dos materiais como nas estruturas dos dispositivos conduziram gradualmente, a um forte incremento na eficiência dos mesmos, originando valores que são, na pior das situações, de algumas unidades de percentagem. Na figura 4 mostrámos a estrutura básica de um dispositivo LED. A eficiência quântica interna, η, do dispositivo é dada por:

$$\eta = \gamma \, r_{ST} \, \phi_F$$

onde γ é eficiência da recombinação buraco-electrão, r_{ST} a razão entre os estados singleto e tripleto formados por recombinação de carga e ϕ_F o rendimento quântico de fluorescência do polímero no filme. O leitor poderá encontrar, neste mesmo livro, na contribuição IV.2 (contribuição de Ana Charas, Jorge Morgado e Luís Alcácer) um maior detalhe e pormenorização dos constituintes e funcionamento de um dispositivo LED. Como muitas vezes acontece, a história tende a repetir-se e no caso da comunidade dos polímeros conjugados, pode dizer-se que esta se encontra em fase de reaprendizagem das bases advindas da física inorgânica de semicondutores. Entre outros factores, é necessário que os polímeros conjugados possuam um elevado grau de pureza, tanto quimicamente como estruturalmente, para se obter uma elevada rentabilidade dos dispositivos.[30] As imperfeições ou defeitos, podem actuar como armadilhas para os electrões e buracos [31], podendo também actuar como locais de supressão dos estados excitados, tudo isto conduzindo a perdas acentuadas de eficiência dos diferentes processos ocorrentes no dispositivo.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar os transportadores de carga, em polímeros conjugados, nestas se incluindo a espectroscopia de absorção fotoinduzida e eléctrica, sendo no entanto a radiólise por impulso aquela que se apresenta como a menos ambígua.[32] Esta é a equivalente, em termos de radiação química, à técnica de fotólise de relâmpago, envolvendo a irradiação da amostra com um feixe de curta duração de elevada radiação energética, com subsequente observação das variações produzidas no espectro por técnicas como a espectroscopia de visível [33-35] ou de condutividade por micro-ondas.[36, 37] A radiação química é dominada pelas espécies de maior fracção mássica presentes e quando estas experiências são conduzidas em solução, tal representa obviamente as moléculas de solvente. Pela escolha cuidadosa do solvente é possível produzir, quase exclusivamente, espécies carregadas positiva ou negativamente ou estados excitados.[34] Por exemplo, a radiólise do clorofórmio produz catiões radicalares do solvente, que podem posteriormente oxidar solutos presentes em solução. Quando estes solutos são polímeros conjugados, os correspondentes transportadores de carga positiva são produzidos de acordo com a seguinte sequência reaccional:

$$2CHCl_3 \rightsquigarrow CHCl_3^{\cdot+} + {}^{\cdot}CHCl_2 + Cl^-$$

$$CHCl_3^{\cdot+} + Pol \rightarrow CHCl_3 + Pol^{\cdot+}$$

Existem outros solventes disponíveis que permitem a formação selectiva de transportadores de carga negativa e de estados tripleto. Desta forma foi possível caracterizar o espectro, reactividade e mobilidade de transportadores de carga positiva e negativa, de um largo número de polímeros conjugados [32-37], possibilitando, uma melhor compreensão do comportamento destas espécies em dispositivos. Foi, por exemplo, descoberto que transportadores de carga negativos reagem com oxigénio [32] e que este pode ser um dos processos que contribui para a instabilidade dos dispositivos.

Os resultados obtidos pela técnica de radiólise por impulso e por outras técnicas, sugerem que tanto a injecção de carga, como a mobilidade de buracos e electrões, tende a ser diferente [36], conduzindo a um desequilíbrio no número de transportadores de carga negativos e positivos.[38] Para se ultrapassar esta adversidade podemos, dentro da camada de polímero conjugado, incorporar pequenas quantidades de transportadores de carga, que podem assim apanhar, reversivelmente, buracos ou electrões. Para evitar a separação de fases, o "caçador" de buracos (ou electrões) pode ser ligado covalentemente ao polímero conjugado. Tal é efectuado de uma forma muito

elegante no polifluoreno possuidor de grupos amina nas suas posições terminais, PF2/6am4 (figura 6), que apresenta uma electroluminescência azul brilhante.[39] Estudos de radiólise por impulso mostraram que as cargas positivas deste polímero são de facto, transferidas e armazenadas nos grupos terminais amina.[33]

A razão estatística singuleto:tripleto, r_{ST}, resultante da aplicação de uma diferença de potencial, é para o excitão de 1:3. [40] Isto significa que, como normalmente só os excitões singuleto é que emitem luz, existe uma limitação no máximo da eficiência interna (ou inerente) do PLED que será sempre $\leq 25\%$. No entanto, existem indicações resultantes tanto de considerações teóricas como de observações experimentais, que o valor de r_{ST}, em polímeros conjugados, pode ser consideravelmente maior do que o limite imposto pela estatística de spin.[41-44] Isto não invalida que a formação de estados tripleto constitui uma das maiores causas da perda de eficiência nestes dispositivos. Na actualidade existe um grande interesse na utilização dos excitões tripleto em dispositivos electrofosforescentes. [45, 46] Este tema será abordado com mais detalhe na secção VII.

III — POLÍMEROS ORGÂNICOS CONJUGADOS NUM LED

Se observaramos as estruturas de alguns dos polímeros orgânicos conjugados mais comuns (figura 1), verificamos que não existe propriamente uma unidade comum entre estes. No entanto, podemos observar que nas estruturas base destes compostos se encontram alternadas ligações simples e duplas. É este alternar de ligações (que também pode envolver anéis de benzeno, piridina, tiofeno, carbazol, fluoreno, etc) que, na práctica, permite efectivar a conjugação no polímero. O número de unidades envolvidas na conjugação não é no entanto, infinito. Veremos mais tarde, com o estudo dos derivados oligoméricos que, na prática, o número de unidades envolvidas depende de vários factores, neles se incluindo, por exemplo, o grau de substituição na cadeia principal.

Consideremos, genericamente, um polímero orgânico conjugado como possuindo um elevado número de átomos envolvidos em conjugação (electrão deslocalizado ao longo da cadeia) com as suas orbitais ligantes π (HOMO) e anti-ligantes π^* (LUMO). Embora numerosas (resultante do número de átomos envolvidos na conjugação), as orbitais HOMO encontram-se efectivamente muito próximas, podendo ser consideradas como contínuas. O mesmo acontece

com o conjunto de orbitais LUMO. Temos assim duas bandas: uma considerada de condução, formada pelas orbitais mais energéticas e vazias de electrões (LUMO), e outra pelas menos energéticas (HOMO) carregada de cargas negativas (electrões) designada por banda de valência. Ambas estão separadas energeticamente por uma energia ΔE, por vezes designada de energia *hiato*.

O polímero encontra-se incorporado no dispositivo LED e para que exista condução de carga, é necessário que os transportadores de carga negativa (os electrões) possam ser excitados. Tal pode ser efectuado termicamente ou através de excitação com radiação, permitindo a transferência de electrões da banda de valência para a banda condutora (ver figura 4). O ciclo de transporte de carga envolve a formação de buracos (lacunas) na banda de valência. A reposição é feita através da corrente eléctrica e o gasto através da emissão de luz (fotões). O ânodo e o cátodo permitem o estabelecer da corrente eléctrica no circuito. Temos pois um fenómeno de electroluminescência onde a emissão de luz é gerada pela aplicação de um campo eléctrico.

III.1 — Estados Excitados em Polímeros Conjugados

A electroluminescência envolve emissão de luz por intermédio dos estados excitados dos polímeros conjugados. Consideremos agora, com mais pormenor, os processos de desactivação radiativa e não-radiativa, dos estados excitados. A caracterização fotofísica de um composto, quer ele seja um oligómero ou um polímero, envolve o conhecimento de parâmetros como a energia dos estados singuleto e tripleto, dos rendimentos quânticos dos diferentes processos decorrentes da desactivação da molécula excitada, dos tempos de vida desses processos e consequentemente das constantes de velocidade desses mesmos processos. Em fotoquímica, a elaboração de um Diagrama de Jablonski, mais ou menos detalhado, constitui uma forma de resumir e ilustrar tais processos. Na figura 5 é apresentado um diagrama genérico de Jablonski. Associado a cada um dos processos de desactivação temos um rendimento quântico (ϕ_i) e um tempo de vida (τ), pelo que temos também as respectivas constantes de velocidade (k) dos mesmos processos.

O rendimento quântico de fluorescência, ϕ_F, de polímeros conjugados é fortemente dependente da sua estrutura química [47], uma vez que a fluorescência compete com os processos de desactivação não-radiativa (conversão interna e conversão intersistemas). Este último processo de

desactivação é particularmente importante em polímeros contendo heteroátomos, como sejam os polímeros e oligómeros derivados do tiofeno [47-51], do furano [52] e da piridina.[53] Em muitos destes casos a extensão do acoplamento spin-orbital, induzida pelos heteroátomos é, em grande parte, responsável por esta contribuição.[54] Para polímeros conjugados sem heteroátomo, como sejam os poli(9,9'-dialquilofluorenos) e copolímeros relacionados, observou-se experimentalmente que os rendimentos quânticos de fluorescência, em solução, se aproximam da unidade.[47-55] No entanto, os rendimentos quânticos de fluorescência (ou luminescência) em filmes finos são muito inferiores.[56] Diversas explicações têm sido apontadas como forma de explicar esta diferença entre o comportamento em solução e no estado sólido. Nestas incluiem-se a formação de excímeros não emissivos [57], agregados [57] ou pares polarão [58] envolvendo, em particular, interacções entre cadeias e migração de energia para locais de defeitos químicos, ou físicos, que podem funcionar como armadilhas de energia.[56, 59, 60] Muito do esforço científico da actualidade é centrado na optimização dos rendimentos quânticos de fluorescência, nestes sistemas, envolvendo aproximações tais como o aumento da rigidez da cadeia, o decréscimo das interacções inter-cadeias, a utilização de grupos alquilo em posições laterais da cadeia principal do polímero [61] e a alteração da morfologia do filme.[62]

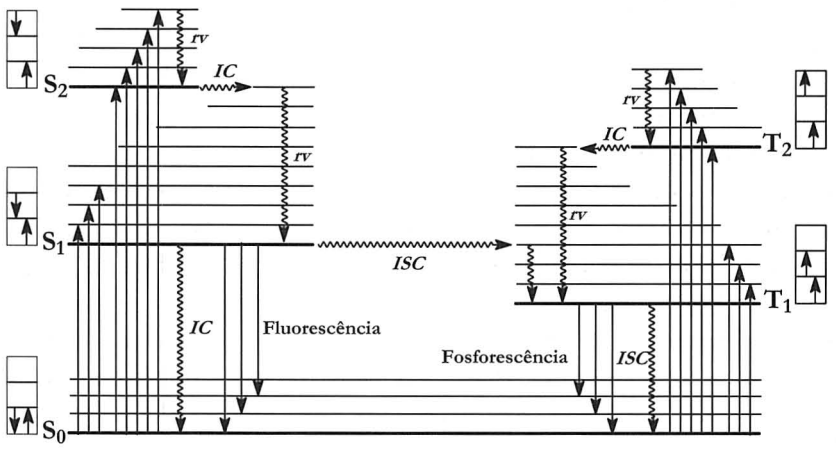


Figura 5 - Diagrama de Jablonski representando os diversos níveis decorrentes de uma excitação electrónica e os processos de desactivação deles resultantes. Legendagem: rv- relaxação vibracional; IC- conversão interna; ISC- conversão intersistemas.

A noção de eficiência quântica interna de um dispositivo é baseada na ideia de que toda a luz gerada pelo LED é de facto observada. Em termos práticos a eficiência externa é menor, por um factor de $2n^2$ (onde n representa o valor do índice de refracção do meio), do que a eficiência interna.[63] Para polímeros conjugados este factor é de cerca de 4.[12] Outros parâmetros importantes são a eficiência do poder de conversão ($W\ W^{-1}$) e a eficiência luminosa ($lm\ W^{-1}$). Para mais detalhes sobre a discussão destas grandezas o leitor é convidado a consultar a referência [12].

Os problemas usualmente mencionados como limitadores de uma exploração comercial mais intensa envolvem o controlo de: eficiência, estabilidade a longo prazo, intervalo de cores disponíveis e facilidade de processabilidade. Estas são áreas onde os químicos são bem vindos, já que, até à data, e no que diz respeito a aplicações, este é um mundo dominado por físicos.

Em sistemas LED de multicamadas, a sobreposição energética dos transportadores de carga, positivos e negativos, com as bandas HOMO e LUMO dos polímeros conjugados, constitui um factor de aumento da eficiência do processo de emissão de luz. No entanto, dada a natureza de estrutura em camadas do LED, existem consideráveis perdas de eficiência nas zonas de interface, devido à separação de fases e do aumento da cristalinidade. Assim, uma das vertentes da investigação actual consiste na incorporação dos elementos transportadores de carga com os emissores de luz, no mesmo polímero. Um exemplo deste tipo de sistema é, como já se disse, o polímero PF2/6am4, apresentado na figura 6 (um derivado do polifluoreno apresentando nas suas partes terminais duas trifenilaminas).

O dispositivo de monocamada sofre de problemas de injecção de carga na camada do polímero conjugado. Melhoramentos, na eficiência deste tipo de dispositivo, podem ser efectuados pela introdução de transportadores de carga em camadas, entre os eléctrodos e o polímero. Um típico sistema de multicamadas, possuindo este tipo de camadas injectoras de carga, foi anteriormente apresentado na figura 4II. Os pressupostos de um bom funcionamento destes dispositivos acentam na necessidade destas camadas possuirem pequenas barreiras para a injecção de carga e elevada mobilidade dos buracos ou dos electrões. Ao mesmo tempo, estas devem possuir boas propriedades para a formação de um filme e energias dos seus estados excitados (de mais baixa energia) acima das energias dos polímeros conjugados. As camadas buraco-injecção mais divulgadas fazem uso da diamina aromática TPD, do poli(vinil carbazol) e do polímero PEDOT dopado com ácido

sulfónico de poliestireno, enquanto que as camadas transportadoras de electrões incluem o butilo-PBD e o Alq_3 (ver figura 6). Para além das referidas propriedades, as moléculas devem ser selectivas ao transporte de uma carga enquanto bloqueiam a outra. Por exemplo, aminas aromáticas como sejam a TPD são facilmente oxidáveis e por isso mesmo, boas para actuarem como transportadoras de buracos pois, ao não poderem ser reduzidas de imediato, conduzem ao bloqueamento do movimento de electrões. Contrastando com esta situação os oxadiazoles, como o PBD, são moléculas deficientes em electrões, sendo por isso bons aceitadores de electrões, mas pobres aceitadores de buracos, bloqueando qualquer movimento de buracos. Desta forma, os electrões e buracos encontram-se confinados à camada emissiva do polímero. Enquanto que a introdução destas camadas de carga promove o incremento da eficiência dos dispositivos, ainda se observam bastantes perdas de energia nas interfaces das diferentes camadas. Consequentemente, existe uma necessidade de efectuar um grande esforço de investigação, actualmente centrado ao nível da produção de copolímeros que incluem tanto o polímero emissor como os transportadores de carga.[38]

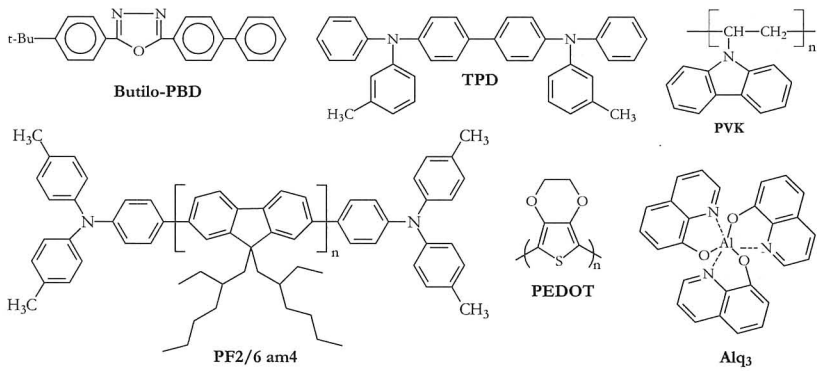


Figura 6 - Estruturas e nomes químicos de diferentes transportadores de carga: derivado butílico do 1,3,4-oxadiazol (Butilo-PBD), *N,N'*-difenilo-*n,n'-bis*-(3-metilfenil), 1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TPD), poli(*n*-vinilcarbazol) (PVK), Poli[9,9-di(etilhexil)fluoreno] terminado com dois grupos amina (PF2/6-am4), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e *tris*(8-hidroxiquinolato) de alumínio(III) (Alq_3).

O melhor conhecimento das características espectrais de cada um dos constituintes de um díodo emissor de luz, permite perspectivar qual a melhor forma de aumentar a qualidade, estabilidade e eficiência de tal dispositivo. É

com esta ideia em mente que esta contribuição foi estruturado. Assim, no decorrer do resto desta contribuição abordaremos, com algum detalhe, alguns dos principais constituintes de um dispositivo LED, nomeadamente o transportador de electrões (Alq_3) e o polímero conjugado. Este último será obviamente a trave mestra do estudo aqui apresentado. As propriedades espectrais e fotofísicas de uma grande variedade destes polímeros têm constituido motivo de estudo dos autores desta contribuição.

IV — FUNDAMENTOS TEÓRICOS

IV.1 — Modelo de Banda vs. Modelo do Excitão

A grande maioria dos primeiros investigadores de polímeros conjugados (e condutores), possuíam as suas bases de conhecimento na física de semicondutores. Muito naturalmente as primeiras abordagens desenvolvidas, na tentativa de explicação das suas propriedades físicas, encontraram as suas bases nos modelos de banda, que tinham sido utilizados com sucesso com semicondutores inorgânicos. Num semicondutor inorgânico, as ligações entre átomos conduzem à existência de bandas de valência e de condução alargadas.[64] Com base nesta ideia, os polímeros orgânicos condutores podem ser tratados como estruturas quasi-uni-dimensionais de elevada anisotropia.[65] A descrição da banda semi-condutora de um-electrão da autoria de Su, Schreiffer e Heeger (SSH) [66, 67] foi desenvolvida e aplicada com sucesso, à análise de dados espectroscópicos para os transportadores de carga no poliacetileno e para outros polímeros condutores.[68]

Diversas espécies condutoras foram sugeridas como estando envolvidas nos polímeros conjugados, incluindo-se nestas solitões carregados [65, 66], polarões [69, 70], bipolarões [71, 72] e pares de polarões [73, 74]. No entanto e apesar deste modelo ter tido sucesso quando aplicado à condução eléctrica, bem como a transições espectroscópicas em sistemas envolvendo um electrão (polarões positivos e negativos), existe um elevado número de resultados, referentes ao comportamento dos estados excitados em polímeros conjugados, que não pode ser facilmente explicado pelo referido modelo (figura 7). Isto é particularmente válido para resultados de despolarização de fluorescência [75], observação de fosforescência [76, 77] e de fluorescência retardada [78, 79], que não são compatíveis com a descrição do modelo da banda de um-electrão (figura 7).

Pelo contrário, é consensualmente aceite que estas propriedades ficam melhor descritas se tratadas de acordo com o modelo do excitão molecular [80], tal como é usado para sólidos orgânicos moleculares [81]. Uma agradável discussão sobre os méritos e deméritos destes dois modelos pode ser encontrada na referência [82], enquanto que a relação entre os termos utilizados nos modelos de banda e de excitão pode ser encontrada na referência [10].

IV.1.1 — O Suporte para o Modelo do Excitão

A diferença fundamental entre o modelo de banda semi-condutora e a descrição do modelo do excitão molecular reside no facto de, no primeiro caso, os parâmetros dominantes envolverem o acoplamento dos electrões aos fonões da rede (vibrações), enquanto que no segundo caso a correlação energética electrão-electrão é mais importante. Num sentido mais restrito, se tivermos um verdadeiro modelo de banda, o acoplamento do spin do electrão não é relevante, não se podendo falar de facto em estados tripleto e singuleto. No entanto, posteriores modificações ao modelo de SSH já contemplam um fraco acoplamento electrão-electrão. Na prática, medidas experimentais mostram existir uma forte correlação electrão-electrão [83-85], favorecendo por isso a descrição do excitão molecular. É importante realçar que dentro desta descrição, os estados electrónicos não se encontram deslocalizados, sobre todo o polímero, encontrando-se sim cingidos a um comprimento de conjugação, de alguns monómeros e por isso evidentemente muito mais restrito. O comprimento ou grau de conjugação, depende do polímero em causa, da rigidez e conformações da sua cadeia, bem como do estado electrónico envolvido. Pensa-se que os estados singuleto possuem maior grau de conjugação do que os correspondentes estados tripleto. Como será aflorado na próxima secção, os estudos com oligómeros permitem obter uma importante informação sobre o real grau de conjugação de polímeros condutores.

Um forte suporte adicional em favor do modelo do excitão, advém da estrutura vibrónica (vibracional mais electrónica) [86] do espectro de fluorescência de muitos dos polímeros orgânicos conjugados. Por exemplo, o espectro de UV em solução e à temperatura ambiente, do poli[9,9-di(etilhexil)fluoreno] (PF2/6), apresenta uma banda razoavelmente esbroada, atribuída à sobreposição das diferentes absorções, relativas aos diferentes segmentos de conjugação.[87] No entanto, o espectro de emissão de fluorescência advém do seu mais longo segmento de conjugação (menor energia), mostrando uma boa resolução vibrónica.[87] Foi verificado que, de

facto, a banda vibrónica 0-1 compreende pelo menos três modos vibracionais distintos, com energias a 830, 1370 e 1680 cm^{-1}.[88] Os decaimentos de fluorescência do PF2/6 são bi-exponenciais e foram interpretados em termos da existência de uma rápida relaxação conformacional.[87]

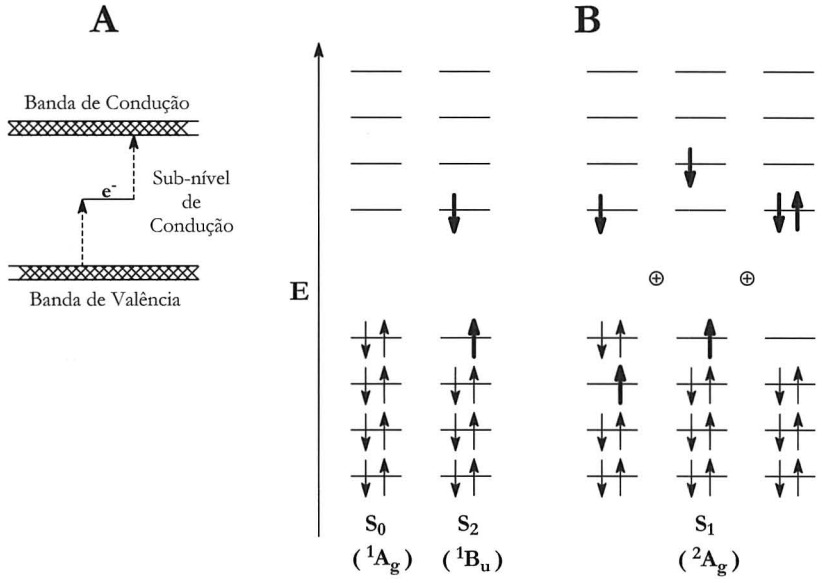


Figura 7 - Modelo de Banda (A) *vs* Modelo de Excitão Molecular (B) para o poliacetileno. É de notar, em A, a presença de um estado entre a banda de valência e a banda de condução, e o facto de em B, o estado S_1 ter a mesma paridade (g) que o estado fundamental.

Uma confirmação final de que o modelo do excitão molecular permite uma descrição mais realística dos estados excitados nestes sistemas, vem do comportamento dos estados tripleto excitados, que será discutido com detalhe na secção VI.

A aplicabilidade do modelo do excitão molecular a estes sistemas, significa que são sensíveis a cálculos de mecânica quântica com diferentes níveis de sofisticação.[89] De facto, estes permitem uma pronta explicação para o porquê do poliacetileno (PA) não ser fluorescente, enquanto que polímeros como o poli(*p*-fenileno) (PPP) e o PPV o serem.[89, 90] O estado fundamental (S_0) é para todos estes sistemas, de simetria A_g. Para o PA, o estado excitado de menor energia possui uma simetria ^2A_g e a transição entre este estado e o estado fundamental é proíbida por paridade (g → u), de forma que a desactivação

através dos canais não-radiativos torna-se mais importante (e eficiente) do que a emissão de luz. No entanto, para o PPP e o PPV, o estado excitado possui agora uma simetria ^1B_u, e a transição $^1B_u \rightarrow A_g$ é agora permitida por paridade, fazendo com que se observe fluorescência. Adicionalmente a estas aplicações qualitativas, foram efectuados cálculos quantitativos detalhados sobre os estados electrónicos de um grande número dos mais importantes polímeros conjugados, ver por exemplo as referências [91-93]. Cálculos posteriores de mecânica quântica, permitiram obter informações importantes sobre os efeitos das interacções entre cadeias nestes sistemas.[94, 95]

V — Oligómeros e polímeros- Que informação pode ser obtida a partir de sistemas modelo?

A estrutura de um polímero orgânico conjugado, por exemplo num LED, encontra-se fortemente dependente, entre outros factores, dos métodos de síntese, morfologia dos filmes obtidos, grau de solubilização, selectividade para com determinados solventes, etc. Estes factores possuem uma clara influência no comportamento do polímero, uma vez que modificam por completo as suas propriedades estruturais e consequentemente as suas propriedades emissivas. A complexidade dos sistemas poliméricos é frequentemente ultrapassada pelo recurso ao estudo do comportamento de análogos oligoméricos [48, 50, 96-98], tendo sido descrito que no caso dos politiofenos, com um número de unidades monoméricas superior [99] ou igual a cinco [48, 50-52, 100] ou até mesmo dez [101], quinze no caso do poli-p-fenileno vinileno [102] e doze no caso do polifluoreno [103], diversas propriedades espectroscópicas dos respectivos polímeros, ficariam correctamente estabelecidas. Existe um interesse particular no conhecimento do número real de unidades oligoméricas envolvidas no grau de deslocalização da nuvem electrónica π do polímero.[51] Tal é de especial importância quando se estudam sistemas com defeitos resultantes de imperfeições químicas, como interrupções na conjugação, degradação resultante de oxidação da cadeia-esqueleto e contaminações resultantes de procedimentos de síntese.[104] Estes encontram-se, de uma forma geral, entre os factores que devem ser considerados relevantes para a potencial inibição do comportamento ideal de um LED. É aqui que entra a chamada aproximação do oligómero. Esta consiste basicamente em utilizar unidades monoméricas do composto em estudo e, através de um aumento sequencial destas unidades, chegar a um nível

de conjugação próximo da do polímero. Este pode não ser atingido mas se o comportamento, por variação do número de unidades, for linear com um qualquer parâmetro (por exemplo número de ligações duplas ou de electrões π) então é possível efectuar a extrapolação para um número infinito de unidades. A bem dizer, este número infinito de unidades, considerado como sendo responsável pela emissão do polímero, não deve ser tomado à letra. De facto, considerando um polímero com muito pouco impedimento à completa planaridade da nuvem π (um exemplo é o MeLPPP, ver estrutura na figura 1 e espectro de emissão na figura 18), então poder-se-ia esperar que a conjugação (grau de deslocalização da nuvem electrónica π) seria máxima. Se assim fosse o composto apresentar-se-ia de cor preta, o que não é manifestamente o caso. O que de facto acontece é que a presença de inúmeras pequenas imperfeições, existentes ao longo do polímero, tem como resultado uma quebra da conjugação total no polímero. Por estas razões a extrapolação, para um grau infinito do número de anéis, ou unidades de conjugação, deve ser efectuada com extremo cuidado. É talvez mais razoável esperar que os dados, resultantes das linearidades obtidas com os oligómeros, permitam prever propriedades de um determinado polímero.

Como a seguir veremos, com vários exemplos práticos, a aproximação do olígomero [105] é uma ferramenta útil na previsão de propriedades poliméricas por recurso à investigação das estruturas oligoméricas adequadas.

V.1 — A Aplicação da Aproximação do Oligómero ao Politiofeno

Os politiofenos (figuras 1 e 15) apresentam-se, de entre os polímeros orgânicos conjugados, como um dos mais proeminentes polímeros envolvidos neste tipo de aproximação, tendo sido a obtenção de propriedades do politiofeno, por extrapolação das propriedades espectroscópicas dos oligómeros do tiofeno (oligotiofenos), um dos objectivos mais marcadamente interessante e perseguido no estudo deste tipo de compostos.[48, 106-115] Tal acontece, como atrás ficou implicitamente dito, devido à dificuldade em caracterizar o sólido (polímero de politiofeno), dado que oligotiofenos não substituídos de $n \geq 6$ são muito pouco solúveis em qualquer solvente. Trabalhos mais recentes, efectuados com politiofenos de diferente tipo e grau de substituição, diminuiram fortemente o problema da solubilidade, introduzindo, no entanto, o problema adicional do valor (ou número) efectivo de conjugação envolvido no polímero.[51, 84]

A aproximação do oligómero foi aplicada, com diferentes oligómeros de tiofeno, ao polímero tiofeno.[48, 106, 116] O número de unidades dos oligómeros variou de um até sete. A partir das diferentes propriedades espectroscópicas e fotofísicas obtidas, estabeleceram-se relações entre estas e o número de anéis dos oligómeros. Destas relações (na grande maioria lineares) foi possível extrapolar, e prever, diversas propriedades, tanto do estado singuleto como do estado tripleto, de um polímero de tiofeno onde o grau de conjugação fosse próximo do ideal.[48, 106, 116] É possível, por exemplo, visualizar na figura 8 que os máximos de absorção destes tiofenos aumentam de uma forma linear com o aumento de n (número de anéis de tiofeno). O mesmo acontece com o coeficiente de extinção molar, emissão de fluorescência (tanto da banda 0-0 como do máximo), etc.[48, 50, 106, 116] Por exemplo, se representarmos as energias das duas bandas vibrónicas dos oligotiofenos (n=1-7) em função do inverso do número de anéis (figura 8C) obtemos claramente variações lineares. A partir desta tendência de variação linear é possível obter os valores de energias para oligómeros de n superior. Podemos, para um valor de n suficientemente elevado, extrapolar o valor de um polímero com elevado grau de conjugação entre anéis. Para além disso, é também possível saber o grau de conjugação (ou número de anéis) envolvido em determinado tipo de polímeros, bastando para isso conhecer a energia dos seus vibracionais.

Num outro estudo, ainda com base na comparação entre as propriedades ópticas e fotofísicas de dois conjuntos de compostos (polímeros e olígomeros), foi possível estabelecer o comprimento, ou grau, de conjugação exacto para os polímeros (ver secção VI.2.).[51] De acordo com tal, foi proposto que certas grandezas fundamentais dos oligómeros, como seja o coeficiente de extinção molar (ε), podem ser usadas para posterior obtenção dos parâmetros fotofísicos dos polímeros, no caso os politiofenos.[51] De facto, mesmo quando a solubilidade não é um problema, o grau efectivo de conjugação pode ser drasticamente diferente em polímeros com o mesmo esqueleto de estrutura base.[51, 83, 84, 117]

Da conjunção de dados obtidos pelas técnicas de fotólise laser de relâmpago e calorimetria fotoacústica, as propriedades espectroscópicas de maior interesse foram obtidas para um polímero "ideal" de tiofeno. Em particular, a localização energética dos estados S_1 e T_1, de diversos oligómeros modelo (com n=1 até 7), permitiu determinar as energias de oligómeros de cadeia longa: o polímero. Uma vez que não foi possível observar fosforescência para oligómeros com $n \geq 2$ (isto no que diz respeito aos autores deste trabalho [48, 116]), uma enfâse

particular foi posta na obtenção de propriedades que permitissem a obtenção das energias do estado tripleto destes compostos. No entanto, existem, no caso dos oligómeros do tiofeno de n mais baixo, i.e., n=1 [48], 2 [118] e 3 [119-121], trabalhos onde é descrita a observação de fosforescência, o que eventualmente permitiria uma obtenção directa das energias (0-0) do estado tripleto. No caso do oligómero de n= 3, o comprimento de onda do estado tripleto foi localizada a 826 nm e identificado como sendo igual à do polímero poli(3-hexiltiofeno).[121] Este tipo de concordância, entre a emissão do oligómero de três unidades e o polímero, é altamente questionável pois coloca a emissão do polímero, como envolvendo a deslocalização resultante de apenas três unidades de tiofeno. Para além disso, o valor de energia obtido (12107 cm^{-1}) [119] encontra-se claramente em desacordo com o valor obtido por métodos fotoacústicos (15533 cm^{-1}) [50]. No caso do bitiofeno (n=2), a energia estimada por dois métodos diferentes, 18145 cm^{-1} [118] (a partir do valor mais energético obtido na cauda da banda de fosforescência) e 18003 cm^{-1} [50] (através das técnicas de calorimetria fotoacústica e fotólise laser de relâmpago) permite ter um razoável grau de fiabilidade no valor obtido. O uso posterior da teoria de Kuhn modificada (ver secção V.1.1) permitiu o estabelecimento de 20 unidades (valor algo sobrestimado) de tiofeno como sendo responsáveis pela deslocalização da nuvem electrónica π no politiofeno (mais uma vez um considerado "ideal").[50]

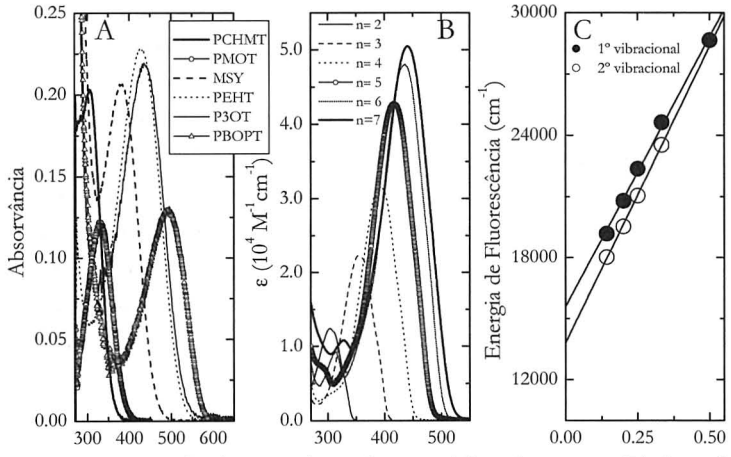


Figura 8 - Espectros de absorção dos polímeros (A) e oligómeros (B) de tiofeno juntamente com (C) variação das energias do 1° e 2° vibracionais dos oligómeros de tiofeno em função do inverso do número de anéis.[48, 51, 116] Adaptado da referência [51], com autorização de AIP.

Um estudo, igualmente baseado na aproximação do oligómero, foi utilizado na obtenção de rendimentos quânticos de formação de estado tripleto para uma série de polímeros da família do politiofeno, por recurso a dados do estado fundamental dos correspondentes oligómeros.[51] Uma observação mais detalhada sobre a forma de obtenção destes parâmetros, no caso presente, será efectuada posteriormente na secção VI.2. A resultante possibilidade de comparação entre as duas séries de compostos (oligotiofenos e politiofenos substituídos com grupos alquilo e alquoxi) demonstrou que os processos de conversão interna constituem um caminho de desactivação extremamente importante nos polímeros[51] o que não se observava nos oligómeros[48]. Estes dados mostram que, mesmo que por vezes, o comportamento apresentado pelos oligómeros não permita extrapolar certos dados para os polímeros, a utilização indirecta dos dados destes, para obter os dados do polímero, é efectuada com apreciável rigôr. No entanto, mostra também que não é possível fazer uma comparação directa entre os dados espectroscópicos e fotofísicos de oligómeros e polímeros.

V.1.1 — A Aplicação do Modelo FEMO extendido aos α-oligotiofenos

Quando se pretendem obter propriedades do polímero, com base nos oligómeros, é como atrás ficou dito e ilustrado (figura 8C), usual efectuar uma extrapolação do comportamento linear, de uma ou mais propriedades espectroscópicas (máximo de absorção, fluorescência, etc), com o recíproco de N (em que N pode constituir o número de ligações duplas ou de electrões π) ou de n, para assim obter o valor da propriedade para o polímero. Este tipo de ajustes é, no entanto, empírico e por isso mesmo limitativo de posteriores interpretações. Os polienos constituem um exemplo clássico de como a teoria do electrão livre (FEMO) [86] pode ser aplicada com sucesso. Devido à rigidez que os anéis de tiofeno, e também as ligações entre anéis, emprestam a toda a sua estrutura, os oligotiofenos podem ser considerados como polienos de esqueleto rígido. Para moléculas de tipo poliénico (com ligações simples e duplas alternadas) Kuhn derivou uma expressão relacionando a diferença de energias, entre as orbitais HOMO e LUMO, com o número de electrões π do sistema [122, 123]

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1) + V_0\left(1 - \frac{1}{N}\right) \qquad (1)$$

onde h é a constante de Planck, *m* a massa do electrão, *L* o comprimento da cadeia (ou mais exactamente a extensão do sistema conjugado π), *N* o número de electrões π e V_0 um valor constante. Esta relação foi aplicada na obtenção de diversas propriedades dos oligotiofenos (n=2-6) por Rentsch *e col.*[124], tendo utilizado a expressão de $L=(N+1)d$, com d=1.4 Å, para definir o comprimento da caixa de potencial (cadeia conjugada). De facto, na expressão anterior, este é o parâmetro crucial e que necessita de ser definido com mais rigôr. De acordo com Taubmann [125], o comprimento efectivo da cadeia conjugada, não pode ser apenas tomado como sendo a distância entre os dois átomos de carbono terminais. Foi então proposto por Taubmann [125] que o comprimento efectivo da molécula, L, devia ser dado por

$$L=(N+l)d \qquad (2)$$

onde *l* é um parâmetro ajustável e d uma média entre os comprimentos de ligação C-C e C=C, normalmente considerados como tendo o valor de 1.40 Å para polienos. [122, 123] No caso dos oligotiofenos, Seixas de Melo *e col.*[50] obtiveram um valor, tomado como o valor médio entre as distâncias de ligação ligações C-C e C=C (obtidas pelo método semi-empírico AM1), de 1.4025 Å. Como se pode observar este valor é muito próximo do valor obtido para os polienos. A substituição da equação (1) na equação (2) conduz a uma nova expressão:

$$\Delta E=\frac{h^2}{8md^2}\frac{(N+1)}{(N+l)^2}+V_0\left(1-\frac{1}{N}\right) \qquad (3)$$

Os ajustes obtidos com a equação 3, utilizando os valores experimentais das energias, encontram-se apresentados na figura 9. O nível de qualidade do ajuste é muito bom, quando este é feito com três parâmetros $\{(h^2/8md^2), l \text{ e } V_0\}$. Os valores obtidos para V_0 e l, para o polímero, i.e., para $\alpha\infty$, foram para o estado tripleto 11525 cm^{-1} e para o estado singuleto 15107 cm^{-1}. Note-se que para uma caixa de tamanho infinito, o valor de ΔE deveria ser igual ao de V_0, i.e., para $L\rightarrow\infty$ obtemos $\Delta E\cong V_0$. Para o politiofeno, o valor da energia, E_{0-0}, do estado singuleto deve-se-ia situar entre 16100-17000 cm^{-1} (valores obtidos na literatura para diferentes politiofenos).[50] No entanto, o valor obtido através dos dados experimentais, para os oligómeros, e da equação 3, é ligeiramente mais baixo. Tal parece indicar que o comprimento efectivo de conjugação, resultante de oligómeros de tamanho médio, pode identificar-se com o polímero. De facto,

uma energia do estado singuleto de 16900 cm^{-1} é atingida para N= 78, o que equivale a ter um oligómero de 20 unidades de tiofeno.

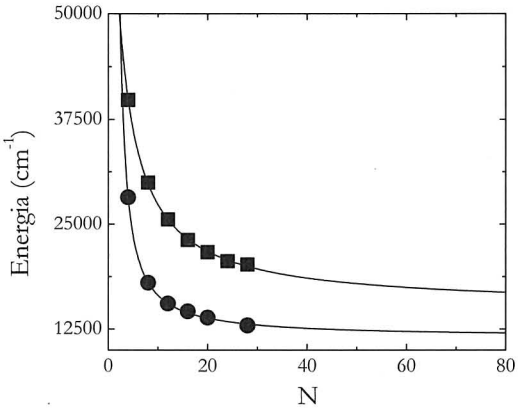


Figura 9 -Valores experimentais das energias 0-0 para os estados singuleto (■) e tripleto (●) de mais baixa energia, S_1 e T_1, dos oligotiofenos, em função do número de electrões π (N). As linhas associadas aos dados foram obtidas através da equação (3). Adaptado da referência [50], com autorização de AIP.

V.2 — Outros Oligómeros

Embora a família dos oligómeros do tiofeno seja talvez das mais estudadas, outros oligómeros relacionados, ou não, com este têm igualmente merecido objecto de estudo. De entre estes, daremos uma especial atenção aos oligofuranos [52], a oligómeros de base tiofeno (de três e cinco membros) contendo anéis de furano [52, 126] e pirrol [126] por substituição de anéis de tiofeno e alguns oligotiofenos substituídos por naftalenos [100], quer em posições terminais quer intercalados entre unidades de tiofeno. Estes últimos são de grande interesse pois conjugam o facto de serem oligómeros de peso molecular definido com propriedades de luminescência que se aproximam daquilo a que se pode designar como um polímero ideal.

V.2.1 — Naftaleno-oligotiofenos

A substituição na posição alfa, hidrogénios terminais, dos oligotiofenos constitui o foco usual de polimerização destes compostos. Permite igualmente efectuar substituições de outro tipo. Uma das substituições consiste em trocar

um hidrogénio, das posições terminais, por um naftaleno. Isto foi efectuado para os oligotiofenos de n=1-4, dando origem aos naftaleno-α-oligotiofenos [naf(αn)].[100] Observou-se que, apesar do comportamento fotofísico dos naf(αn) ser similar aos dos seus parentes oligotiofenos (αn), algumas características são significativamente diferentes (ver Tabela I). Por comparação dos valores dos coeficientes de extinção molar dos naf(αn) com os dos αn verificou-se existir uma boa correlação entre os naf(αn) e os α(n+1).[100] Com base neste emparelhamento, observou-se um desvio para o azul entre os naf(αn) e os αn. Tal mostra que existe uma torsão significativa entre o anel de naftaleno e o αn.

TABELA I - Propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos naftaleno-α-oligotiofenos em dioxano.

Composto	ε_{max} * ($M^{-1}cm^{-1}$)	Φ_F 293 K	$\lambda_{max}^{S_1 \leftarrow S_0}$ (nm)	$\lambda_{max}^{Fluo\ \xi}$ (nm)	$\Delta_{\alpha n+1-Naf(\alpha n)}^{Abs}$ $S_1 \leftarrow S_0$
Naf(α1)	10000 (12440,α2)	0.049	297	378	
Naf(α2)	21100 (22080,α3)	0.16	338	434	
Naf(α3)	33000 (31560,α4)	0.22	375	449, <u>473</u>	
Naf(α4)	42900 (52670,α5)	0.27	407	479, <u>504</u>	
α1			231	—	6
α2			303	362	16
α3			354	407, <u>426</u>	17
α4			392	437, <u>478</u>	10

* entre parêntesis encontra-se o valor de ε para o oligotiofeno mencionado (αn).
ξ máximos de emissão a sublinhado

Verificou-se assim que o valor, marcadamente inferior, da energia para a primeira banda de absorção dos naf(αn), quando comparados com os αn, indica que um maior grau de deslocalização π é induzido pelo naftaleno do que o é por uma unidade de tiofeno. Como anteriormente se mencionou, com base nos valores de ε (ver Tabela I) mostra-se que a substituição de um tiofeno, por um naftaleno, origina um igual aumento da transição $S_0 \rightarrow S_1$. No entanto, se observarmos as diferenças nos máximos de absorção e fluorescência entre os naf(αn) e os correspondentes αn, parece verificar-se que apesar da

deslocalização de energia continuar a aumentar com o número de anéis, a variação incremental depende apenas do valor de n do oligotiofeno. Assim, por comparação entre os espectros de emissão e absorção dos naf(αn) e dos αn verifica-se que o anel de naftaleno constitui um eficiente substituto do anel de tiofeno.

Outros graus de substituição, tanto de naftaleno como de tiofeno, foram também efectuados.[127] A figura 10 mostra os espectros de absorção e de emissão de alguns destes novos compostos. Note-se o aumento do valor de rendimento quântico de fluorescência por aumento do número de tiofenos da estrutura.[127] Note-se igualmente, que o anel de naftaleno se encontra envolvido na deslocalização.

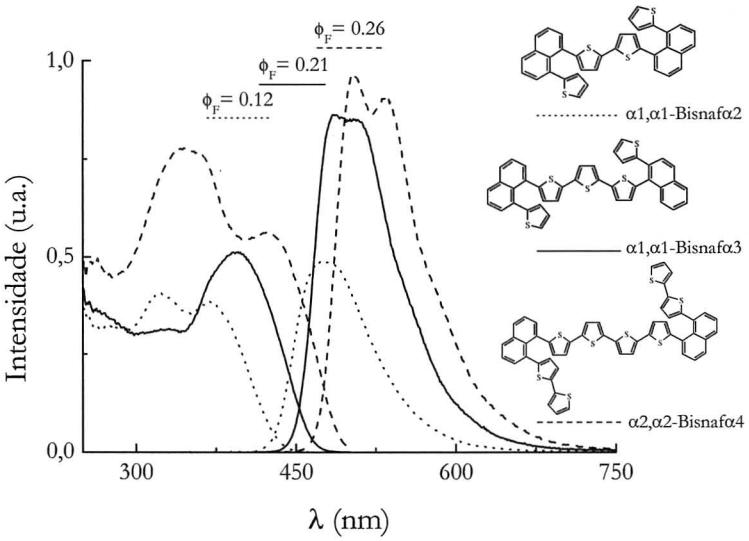


Figura 10 – Espectros de absorção e de emissão de oligómeros de tiofeno com anéis de naftaleno.

Outras comparações importantes de observar são, por exemplo, as efectuadas com os polímeros de tiofeno, apresentados na secção VI.2. Neste caso, os valores do máximo de emissão destes novos compostos (figura 10) são aproximadamente iguais para os polímeros MSY e P3OT [51], sendo no entanto, o valor de ϕ_F do oligómero α2,α2-bisnafα4 (≅0.26) idêntico ao mais elevado dos polímeros (0.3 para o PBOPT) [51] e significativamente maior do que o do MSY (0.06)[51]. Embora não estejamos a considerar de valores para filmes, tal sugere que embora possa ser mais fácil processar um filme de

polímero MSY, o valor do rendimento quântico de fluorescência, e consequentemente da sua propriedade de interesse (intensidade de luminescência), é maior para o oligómero.

V.2.2 — Oligofuranos

Para quem se encontra envolvido na investigação dos oligotiofenos e politiofenos, uma abordagem directa, no sentido de aumentar a eficiência do processo de emissão de fluorescência, seria a de considerar o efeito da substituição do heteroátomo no anel de cinco membros. Tal foi efectuado inicialmente por substituição do átomo de enxofre pelo de oxigénio.[52] Embora apresentando o mesmo tipo de variação com o aumento do número de anéis de furano, i.e., aumento linear da energia do máximo e da 0-0 com n, os oligofuranos apresentam uma menor deslocalização π do que a apresentada pelos análogos sulfurados. Tal traduz o facto da magnitude do acoplamento spin-órbita ser consideravelmente maior para os politiofenos do que para os polifuranos. O mesmo não é de estranhar, uma vez que o factor de acoplamento spin-órbita, para o enxofre (365 cm^{-1}), é consideravelmente maior do que para o oxigénio (1 cm^{-1}). As propriedades espectroscópicas e fotofísicas destes compostos revelam no entanto peculiariedades muito interessantes.[52] De facto, numa perspectiva de aumento do processo de luminescência, estes compostos são bastante mais fluorescentes do que os seus análogos oligotiofenos. Por outro lado, ao contrário do que se verificava com os oligotiofenos, a constante de conversão intersistemas $S_1 \sim\sim\rightarrow T_1$, k_{ISC}, apresenta nos oligofuranos um valor aproximadamente constante com n. No caso dos oligotiofenos, a variação de k_{ISC} era não só devida ao efeito clássico do átomo pesado (este aumenta com n pois existem mais enxofres e por isso deveria fazer aumentar o valor de k_{ISC}), mas era mediada por elementos de matriz de transferência de carga do tipo $\langle {}^1\psi_{CT} | H_{SO} | {}^1\psi_i \rangle$ onde o operador H_{SO} contém o factor de acoplamento spin-orbital para o enxofre.[48, 116] No caso dos polifuranos praticamente não existe variação (aumento ou decréscimo) de k_{ISC} com n, o que permite dizer que, neste caso, o acoplamento spin-orbital é primariamente devido ao efeito, isolado para o oxigénio, clássico do átomo pesado.[52]

A diminuição do efeito de formação de estados tripleto, com ϕ_T a variar entre 0.24 (O2), 0.31 (O3) e 0.29 (O4), o aumento de ϕ_F (ver figura 11) com n e uma quase negligenciável desactivação por conversão interna ($\phi_i \cong 0$) [52], tornariam estes compostos (e os seus polímeros) em excelentes candidatos à

utilização em dispositivos LED. No entanto, não há bela sem senão: a estabilidade destes compostos em solução é muito baixa. Parece existir um processo de degradação, por abertura do anel furano, que torna muito pouco viável a processabilidade destes compostos.

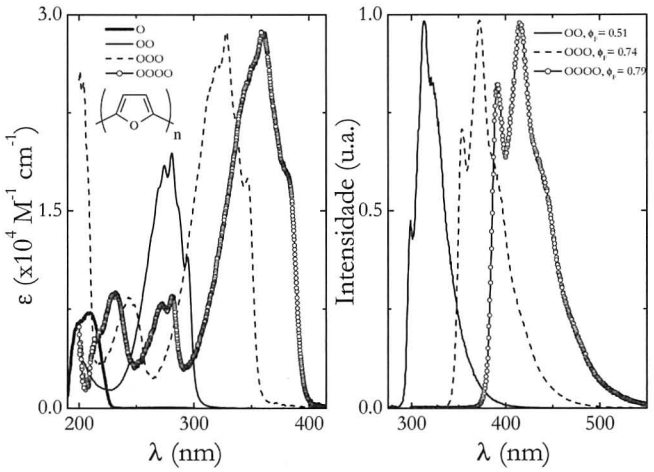
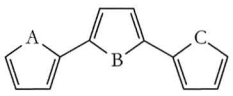


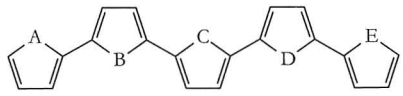
Figura 11- Espectros de absorção (esquerda) e emissão dos oligofuranos em acetonitrilo a T= 293 K. Adaptado da referência [52], com autorização de ACS.

V.2.3 — Oligómeros de Base Tiofeno Contendo Anéis de Furano e Pirrol

Um modo alternativo de substituição, e quiçá de incremento da estabilidade dos compostos, consiste em não fazer a mudança total dos heteroátomos nos oligotiofenos. Isto foi efectuado em oligotiofenos de três e cinco anéis por substituição de um (no caso dos derivados do tritiofeno e quinquetiofeno) e dois (no caso do quinquetiofeno) átomos de tiofeno por oxigénio e/ou azoto.[126]



A= B= C= S,	SSS
A= B= C= O,	OOO
A= C= S, B= O,	SOS
A= C= S, B= N,	SNS



A= B= C= D= E= S,	SSSSS
A= B= C= E= S, D=O,	SSSOS
A= C=E= S, B= D= O,	SOSOS
A= B= C= E= S, D= N,	SSSNS
A= C= E= S, B= D= N,	SNSNS

Figura 12 – Estruturas dos oligómeros de base tiofeno, de três e cinco unidades, contendo anéis de furano e pirrol. Adaptado da referência [126], com autorização de AIP.

A figura 13 sumariza o comportamento fotofísico dos sistemas de três e cinco anéis. Uma análise mais pormenorizada pode, e deve, ser efectuada a cada um dos sistemas.

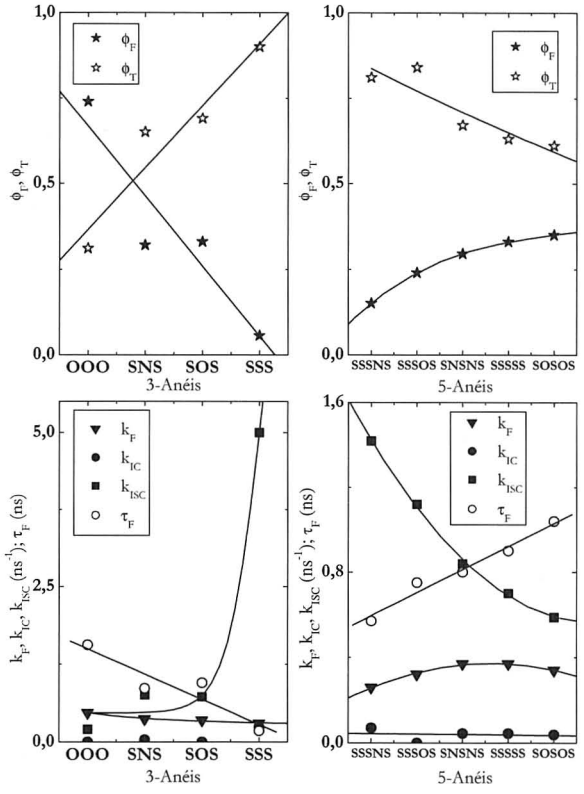


Figura 13 - Variação das constantes de velocidade, tempo de vida de fluorescência e rendimentos quânticos de fluorescência e de formação de estado tripleto, para os oligómeros de três e cinco anéis obtidos em acetonitrilo. Adaptado da referência [126], com autorização de AIP.

Sistemas de Três Aneis

A substituição do anel central de tiofeno, do sistema SSS, por um furano ou pirrol, conduz a um forte decréscimo do valor de ϕ_F (700 %), num signifcativo decréscimo do valor de ϕ_T (30%-35%), um largo decréscimo no valor de k_{ISC} (700%), mantendo-se praticamente inalterado o valor de k_F. Desta forma o efeito da substituição de um tiofeno central por um pirrol, ou por um furano, conduz a um aparente decréscimo do acoplamento spin-órbita, o que pode ser

interpretado como resultando da diferença entre os factores de acoplamento do azoto (ou oxigénio) quando comparados com o enxofre. Outro importante resultado é o da soma de ϕ_F com ϕ_T ser sempre aproximadamente igual a 1, revelando que o processo de conversão interna é pouco eficiente.

Sistemas de Cinco Anéis com Quatro Anéis de Tiofeno

A substituição na penúltima posição do sistema SSSSS por um furano ou pirrol, dando origem aos sistemas SSSNS e SSSOS (ver figura 12), conduz a um aumento do valor de ϕ_T (34-40%), um decréscimo no valor ϕ_F (30-50%), um incremento no valor de k_{ISC} (55-100%) e a um pequeno decréscimo no valor de k_F (10-15%). Desta forma, ao contrário do que se verificou nos sistemas de três anéis, o efeito geral da substituição por um anel de furano ou pirrol consiste num aparente aumento do acoplamento spin-orbital.

Sistemas de Cinco Anéis com Três Anéis de Tiofeno

Para os sistemas de cinco anéis com dois anéis de furano ou de pirrol, substituídos em posições alternadas nos sistemas SSSSS, dando origem aos sistemas SOSOS e SNSNS (ver figura 12), verifica-se existirem muito pequenas variações nos valores de ϕ_F e ϕ_T, o mesmo acontecendo com os valores de k_F e k_{ISC} (variações de 5-15%). Assim, parece que o efeito geral é de uma muito pequena variação das propriedades fotofísicas dos compostos quando a bi-substituição é efectuada em posições alternadas.

Os sistemas de cinco anéis, acima discutidos, reflectem, globalmente, um comportamento fotofísico muito importante. De facto, o aparente aumento, decréscimo ou inexistência de alteração nas várias propriedades fotofísicas dos sistemas de origem SSS e SSSSS, induzidos pela substituição de um anel de tiofeno (átomo de S) por um anel de pirrol (átomo de N), ou por um anel de furano (átomo de oxigénio), parece conduzir a um efeito oscilatório com a substituição. As alterações não se devem propriamente a uma variação/oscilação no comportamento perturbatório do N/pirrol ou do O/furano, parecendo ser sim o resultado da natureza das propriedades fotofísicas da "molécula residual" remanescente se o sistema se considerar como parcialmente desacoplado, em termos dos electrões-π, nas posições resultantes da substituição pelos anéis de furano ou pirrol.

VI — O Estudo dos Estados Singuleto e Tripleto em Polímeros Conjugados

Tal como vimos na secção II, a electroluminescência em polímeros conjugados envolve a injecção de carga, num filme de polímero, a partir de eléctrodos apropriados, seguida de recombinação de carga que conduz à formação do estado excitado com consequente emissão de luz. Na descrição do excitão molecular [80], o estado fundamental consiste normalmente num estado singuleto, sendo os estados excitado singuleto e tripleto formados a partir da recombinação buraco-electrão, sendo que normalmente só os estados singuleto são luminescentes. Também, como foi igualmente discutido na secção II, existem diferenças entre a razão singuleto/tripleto para os estados excitados produzidos, sendo geralmente aceite que a formação de estado tripleto representa um dos mais importantes factores para a perda de energia em dispositivos baseados em polímeros emissores de luz. Estados tripleto de vida longa podem também actuar como armadilhas, reduzindo assim a concentração das espécies emissivas, podendo igualmente, em sistemas não-encapsulados, ser sensíveis à formação de singuleto de oxigénio, que pode por sua vez reagir com as cadeias do polímero conjugado, degradando-os e limitando-lhes desta forma a *performance* e o tempo de vida do dispositivo onde se encontram inseridos.[33, 128-131] Uma maior incidência na discussão deste tema será efectuada na secção IX. Contrastando com estes aspectos negativos, da formação de estados tripleto, na presença das devidas moléculas fosforescentes, é possível utilizar a energia do tripleto e reemiti-la em dispositivos electrofosforescentes.[46, 132, 133] Este tópico será discutido na secção VIII.
Para além de serem formados por recombinação de carga, os estados tripleto podem igualmente ser produzidos por conversão intersistemas [47], ver figura 5. Nas próximas secções veremos como seguir e estudar estes estados excitados em polímeros conjugados.

VI.1 — Porquê Estudar Estados Tripleto de Polímeros Conjugados?

A maioria dos polímeros conjugados possui estados fundamentais (singuleto) não-degenerados. Isto conduz a que, dentro da descrição do excitão molecular, estes estados estejam associados a níveis com estados singuleto e tripleto. O comportamento dos estados tripleto é de grande importância para a eficiência de componentes baseados nos sistemas de polímeros orgânicos conjugados. O

processo de electroluminescência ocorre a partir do estado excitado formado, por recombinação de carga entre transportadores de carga positivo (P^+) e negativo (P^-).

$$P^+ + P^- \rightarrow {}^1P^* + {}^3P^*$$

Apesar de existirem diferentes estimativas para a razão entre os singuletos e tripletos formados, a formação de estado tripleto é, como atrás se disse, uma das maiores causas para a perda de eficiência destes sistemas. Isto é devido tanto ao facto de estes estados serem não emissivos, como o de actuarem como armadilhas para as cargas geradas. Uma outra importante causa de perda de eficiência nos sistemas LED orgânicos resulta do processo de recombinação de carga produzir simultaneamente estados singuleto e tripleto, sendo que somente 25 % da energia, convertida para o estado singuleto é normalmente emitida como luz.[40] Foi no entanto mostrado, que a eficiência do processo (ou minimização de perdas) pode ser aumentada pela utilização de aceitadores, de energia do estado tripleto, de luminescência apropriados (ver figura 14).[134] Para que se conheçam os aceitadores mais apropriados, é necessário o prévio conhecimento da localização energética dos estados tripleto dos polímeros conjugados. Isto foi efectuado para uma série bastante grande de polímeros, recorrendo à técnica de radiólise por impulso e utilizando uma vasta gama de moléculas aceitantes e doadoras de energia, figura 14.[83, 130]

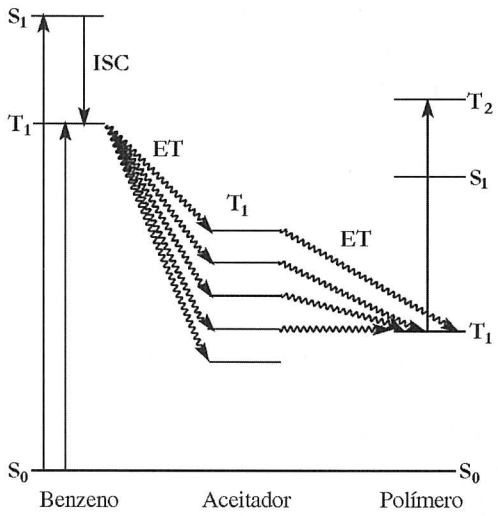


Figura 14- Diagrama esquemático da formação do estado tripleto de um polímero conjugado por radiólise de solução em benzeno, na presença de um aceitador de energia tripleto.

Apesar dos estados tripleto poderem ser gerados por excitação directa dos polímeros, o que acontece, com muitos dos polímeros conjugados, é que os rendimentos quânticos de formação de estado tripleto são baixos [47, 51]. No entanto, verificou-se que a radiólise por impulso induz a transferência de energia de certos solutos (S) em solventes aromáticos, como o benzeno (Bz), e na presença de doadores de energia apropriados (D), consituindo uma excelente técnica para a criação selectiva e estudo de cadeias de polímero isoladas. O esquema genérico das reacções envolvidas pode ser sumarizado por:

$$Bz + e^* \sim> {}^1Bz^* + {}^3Bz^* + e^*$$

$${}^1Bz^* \rightarrow {}^3Bz^*$$

$${}^3Bz^* + D \rightarrow Bz + {}^3D^*$$

$${}^3D^* + S \rightarrow D + {}^3S^*$$

O espectro tripleto-tripleto e a energia do estado tripleto de uma série de polímeros conjugados foram obtidos através deste método [83].

VI.2 — Coeficientes de Extinção molar em Polímeros conjugados

O coeficiente de absorção (extinção) molar de uma molécula, ε, é uma grandeza importante, em particular e como adiante veremos, em polímeros conjugados. Em princípio, o número de estados tripleto, por cadeia de polímero, pode ser obtido pelo espectro de absorção através da lei de Beer-Lambert-Bouger

$$A = \varepsilon bc$$

onde A é a absorvância, b a largura do caminho óptico e c a concentração da espécie. No entanto, a definição ou determinação do valor de ε não é, para um polímero conjugado, um assunto tão directo como à primeira vista poderia parecer. De facto, se utilizarmos a concentração do polímero (à semelhança do que é efectuado para moléculas pequenas), devido aos elevados pesos moleculares deste, obtêm-se valores de $\varepsilon > 1\times10^8$ M^{-1} cm^{-1}! Estes são, obviamente, valores impossíveis. Outra aproximação consiste na utilização do peso molecular da unidade monomérica na determinação do valor de ε do polímero.[117] Este procedimento parece ser pouco realista pois, entre outros factores, o coeficiente de extinção molar depende da força da transição do electrão entre orbitais (força do oscilador) e esta depende obviamente da energia entre os dois estados. O reduzir à unidade monomérica não contempla

obviamente o grau de conjugação envolvido e por isso o valor de ε obtido não é o real. Tanto o modelo de banda semicondutora de um-electrão [66] como o modelo do excitão molecular [80] têm sido utilizados para descrever a estrutura electrónica dos polímeros conjugados. Porém, necessitamos de uma definição de ε que seja independente do modelo. Uma boa escolha parece ser aquela que define este valor em termos $L\ (mol\ cromóforo)^{-1}\ cm^{-1}$.

Os coeficientes de extinção (ou absorção) molar de polímeros conjugados podem assim ser determinados por dois métodos diferentes:

(i) utilizando a técnica de transferência de energia por radiólise de impulso [130]

(ii) pela comparação com valores dos correspondentes oligómeros [51, 102]

Centremo-nos um pouco mais no ponto (ii) anterior. Num estudo efectuado com diferentes polímeros do tiofeno, por comparação com oligómeros do tiofeno de diferente tamanho, foi possível estabelecer o número de anéis envolvidos na conjugação, ou mais propriamente o número de ligações duplas envolvidas na deslocalização dos electrões π, N_{ef}, do polímero em estudo. O valor de N_{ef} é pois, na prática, o número de ligações duplas efectivamente (daí o índice, ef) envolvidas na deslocalização dos electrões π. A estratégia de determinação do valor de N_{ef}, para uma série de polímeros derivados do tiofeno, foi obtida através do máximo da banda de absorção [51], bem como do limite energético (maior valor do comprimento de onda da banda de absorção) da mesma banda [84]. Esta última forma de obter N_{ef} foi efectuada por comparação com os valores gerados pelos oligómeros (linearidades obtidas).[50] No entanto, a aproximação de se considerar o valor da energia para o máximo de absorção parece ser mais razoável. De facto, por exemplo no caso do politiofeno PMOT (figura 15), se considerarmos o limite energético da banda de absorção, somos conduzidos a um valor de $N_{ef} \cong 2.8$, o que corresponde a algo envolvendo a deslocalização entre um e dois anéis de tiofeno, o que observando o máximo de emissão do PMOT (477 nm) [51] e comparando com o máximo do bitiofeno (362 nm) [48], não parece ser muito razoável. Se no entanto, aplicarmos a comparação do máximo do polímero, somos conduzidos a que o correspondente máximo do oligómero fique situado entre os oligómeros de dois e três anéis. Este modelo de comparação foi, como se disse, utilizado para obter valores de rendimento quântico de formação de estado tripleto numa série de polímeros da família do tiofeno (figura 15).

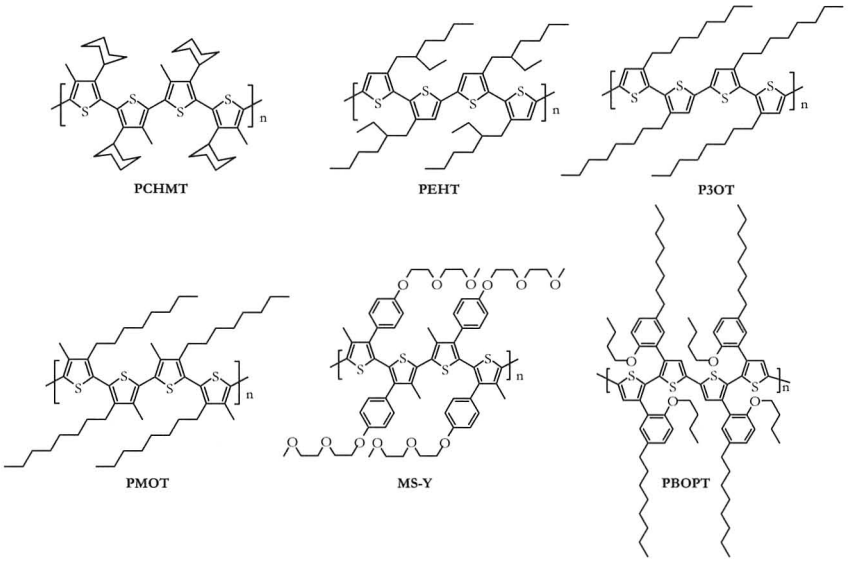


Figura 15- Estrutura de polímeros orgânicos conjugados da família do tiofeno.

Vejamos então a forma de determinar o correcto oligómero que traduza da melhor forma, as propriedades do polímero em estudo. Note-se que o pretendido é poder utilizar o método de depleção do estado singuleto (SD) para poder obter o coeficiente de absorção molar do estado tripleto do polímero.[135] O recurso a esta técnica é normalmente efectuado por utilização da equação [135]

$$\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1} \times \Delta DO_T = \varepsilon_{T_1 \rightarrow T_n} \times \Delta DO_S \qquad (4)$$

onde ΔDO_S e ΔDO_T (obtidos a partir dos espectros de absorção tripleto-tripleto, figura 16) traduzem, respectivamente, a variação da densidade óptica observadas na zona do máximo do singuleto e do tripleto no espectro de transiente, sendo os coeficientes de extinção molar para o estado fundamental singuleto e para a absorção tripleto-tripleto dados respectivamente por $\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ e $\varepsilon_{T_1 \rightarrow T_n}$. Os valores de ΔDO_S e ΔDO_T obtêm-se directamente a partir do espectro de absorção do transiente tripleto-tripleto, como é ilustrado na figura 16.

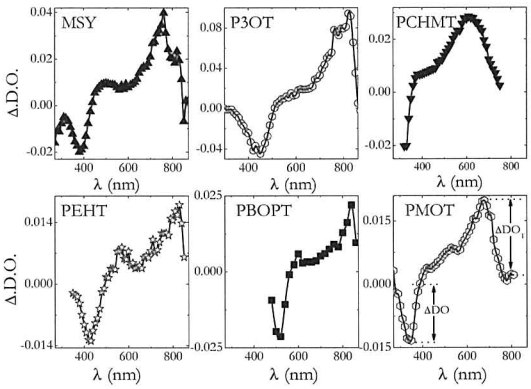


Figura 16 – Espectros de absorção transiente tripleto-tripleto para os diferentes polímeros derivados do tiofeno. Adaptado da refª [51], com permissão de AIP.

Vejamos agora um exemplo de aplicação ao polímero PMOT. Para poder utilizar a relação anterior (técnica de depleção do singuleto) é necessário conhecer o valor de $\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ para o polímero. No entanto, como atrás se disse, tal é de muito difícil definição. Se por outro lado, considerarmos o máximo de absorção do polímero, somos conduzidos a um valor aproximado para o correspondente oligómero situado entre o α2 e o α3 (ver Tabela II). Os valores de $\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ dos oligómeros determinados, permitem dizer que se o nível de conjugação do polímero envolve cerca de 3 unidades de tiofeno. Utilizando então, a técnica de depleção do estado singuleto, com o valor de $\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ do α3 ($\varepsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ = 22 540 M^{-1} cm^{-1}) [48, 116] somos conduzidos a um valor de $\varepsilon_{T_1 \rightarrow T_n}$ = 28980 M^{-1} cm^{-1}. O posterior uso do actinómetro benzofenona e por recurso à equação 5

$$\phi_T^{Polímero} = \frac{\varepsilon_{TT}^{Benzofenona}}{\varepsilon_{TT}^{Polímero}} \cdot \frac{\Delta OD_{\max}^{Polímero}}{\Delta OD_{\max}^{Benzofenona}} \cdot \phi_T^{Benzofenona} \qquad (5)$$

com os valores de $\varepsilon_T^{Benzofenona} = 7200\ M^{-1}cm^{-1}$ e ϕ_T(benzofenona)= 1 [136], conduz-nos ao valor de ϕ_T(PMOT)= 0.34. A Tabela II sumariza estes e outros valores de parâmetros fotofísicos e espectroscópicos para todos os polímeros da figura 15. Note-se que os valores de ϕ_T também podem ser obtidos pela técnica de calorimetria fotoacústica (PAC). Valores obtidos com esta técnica, para os mesmos polímeros, encontram-se igualmente apresentados na Tabela II. A PAC apresenta no entanto uma desvantagem. Esta consiste no facto de que, para obtenção do valor de ϕ_T é necessário o prévio conhecimento da energia dos estados singuleto e tripleto (S_1 e T_1), dos seus tempos de vida, do valor de ϕ_F,

para além do valor que se obtém experimentalmente com a técnica: calor depositado sob forma não radiativa (ϕ_1). Este balanço é traduzido na seguinte equação:

$$\phi_T \cdot E_T = (1-\phi_1) \cdot E_{h\nu} - \phi_F \cdot E_{\nu\,\max} \qquad (6)$$

onde E_T representa a energia do estado tripleto, ϕ_1 a fracção de calor libertada sob a forma não-radiativa, $E_{h\nu}$ a energia de excitação utilizada, $E_{\nu\,max}$ a energia do estado singuleto (obtida a partir do espectro de fluorescência) e ϕ_T e ϕ_F respectivamente os rendimentos de estado tripleto e fluorescência.[50] O que daqui advém é que por vezes, estamos a introduzir demasiadas variáveis (com os devidos erros associados) o que pode conduzir a uma elevada propagação do erro e a uma incerteza no valor final, elevada. No entanto, esta técnica foi utilizada, com sucesso, na obtenção dos valores das energias dos estados tripleto dos oligómeros do tiofeno (n=1 a 7).[50] De facto, devido à ausência de fosforescência por parte dos oligotiofenos, desconhecia-se totalmente a localização energética dos estados tripleto correspondentes.[50] A partir do balanço traduzido pela equação 6, e conhecendo-se agora o valor de ϕ_T [48], conjuntamente com o conhecimento dos restantes parâmetros do lado direito da mesma equação, é possível a obtenção do valor de ϕ_T.[50]

Retornemos, por breves momentos, à correcta definição do valor de N_{ef} e da sua utilização na determinação do correcto oligómero (baseado no valor do polímero). De acordo com o valor de N_{ef} obtido por Monkman e colaboradores [84], chegamos à conclusão que o PBOPT possui um valor de N_{ef}= 19.7. Isto equivale a ter aproximadamente 20 electrões π, significando que temos 10 ligações duplas C=C, i.e., estamos em presença do oligotiofeno com 5 anéis, α5. Se for este o caso, então na determinação de ϕ_T, pelo método de SD, dever-se-ia utilizar o valor de ε_S do α5 (42670 M^{-1} cm^{-1}) [48, 116], que conduziria a um valor de ε_T= 44 610 M^{-1} cm^{-1} e consequentemente a ϕ_T=0.32. No entanto, se utilizarmos o valor de N_{ef} obtido considerando o máximo de absorção, somos conduzidos ao α7 como sendo o oligómero de referência e o valor de ϕ_T, assim obtido é 0.27.[51] Dentro de um erro de 15%, normalmente obtido para uma determinação de ϕ_T, os dois valores anteriores encontram-se em excelente acordo. Utilizando um ou outro valor para ϕ_T (0.27 com α7 como "padrão" ou 0.32 com α5 como "padrão") obtemos valores muito similares para o rendimento quântico de conversão interna, ϕ_{IC}, respectivamente 0.43 e 0.38. Tal mostra que o processo de conversão interna constitui um importante caminho de desactivação neste tipo de polímeros, ao contrário do que acontecia com os oligotiofenos onde $\phi_T+\phi_F \cong 1$.[48]

TABELA II- Dados espectroscópicos e fotofísicos para os polímeros e oligómeros (αn) do tiofeno obtidos em benzeno a T=293 K.

Polímero	$\lambda_{máx}$ (abs)	$\lambda_{máx}$ (fluo)	$\lambda_{máx}$ ($T_1 \rightarrow T_n$)	ϕ_F	ϕ_T[¥] (SD)	ϕ_T* (PAC)	ϕ_{IC}	αn	$\lambda_{máx}$ (abs)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)	$\lambda_{máx}$ (fluo)	$\lambda_{máx}$ ($T_1 \rightarrow T_n$)	ϕ_F	ϕ_T	ϕ_{IC}
PCHMT	304	444	612	0.02_4	0.42 (α1)		0.55_6	α2	303	12440	362	522	0.02	0.99	$\cong$0
PMOT	333	477	670	0.04_7	0.34 (α3)	0.66	0.61	α3	354	22080	426	460	0.07	0.95	$\cong$0
MSY	382	524	742	0.06	0.17 (α4)		0.77	α4	392	31560	478	560	0.18	0.73	0.09
PEHT	428	567	830	0.26	0.18 (α5)		0.56	α5	417	42670	482	630	0.34	0.59	0.07
P3OT	438	576	825	0.27	0.21 (α6) 0.77 (α3)	0.77	0.52 (SD) $\cong$0 (PAC)	α6	436	47910	502	685	0.44	-	-
PBOPT	495	587	833	0.30	0.27 (α7)	0.47	0.43 (SD) 0.23 (PAC)	α7	441	50500	522	720	0.36	$\leq$0.6	$\geq$0.04

[¥] valores de rendimentos quânticos de conversão intersistemas obtidos pela técnica de deplecão de singuleto (SD). Entre parêntesis encontra-se o oligómero utilizado como padrão.

*valores obtidos a partir da ref [34] utilizando a técnica de calorimetria fotoacústica (PAC) juntamente com valores de ϕ_F e dados relativos ao estado singleto e tripleto.

Com os oligotiofenos a ausência de desactivação eficiente, através do processo de conversão interna, foi atribuída ao facto do estado S_1 possuir uma estutura de tipo quinoidal. Tal teria como resultado a ausência de qualquer acoplamento significativo entre os modos do estado excitado (S_1), estrutura de tipo- quinoidal planar, com os do estado fundamental (estrutura torcida ao longo de uma ligação simples).[48] No caso dos politiofenos é muito provável que uma contribuição relevante seja devida às cadeias alquílicas, o que resultará no acoplamento destes modos da estrutura S_1 com o estado fundamental "torcido". Com base na forma proíbida de Franck-Condon do espectro de absorção, e também devido ao largo desvio de Stokes observado, parece claro que de facto existe uma clara diferença entre as geometrias do estado fundamental (EF) e do estado excitado (EE) dos polímeros. A estrutura de S_1 parece ser semelhante à que ocorre nos oligotiofenos. No entanto, a presença de substituintes alquilo nos polímeros, significará que o estado excitado é menos planar do que o dos oligómeros. Os substituintes alquilo induzem, igualmente, um importante efeito nos processos não-radiativos, ao adicionarem novos modos de acoplamento que permitirão à molécula "desactivar" através de conversão interna. De facto, este comportamento não é totalmente inesperado uma vez que com o oligómero $\alpha 7$ (que de facto é o dibutilheptatiofeno), a soma $\phi_T+\phi_F$ é menor do que 1 [48], mostrando que as cadeias alquílicas se encontram a influenciar os caminhos de desactivação da molécula.

VII — Propriedades dos Estados Singuleto e Tripleto Excitados de Duas famílias de Polímeros Conjugados e do Alq3

Nesta secção discutiremos as propriedades, em solução, dos estados excitados de duas importantes famílias de polímeros conjugados, os poli(*p*-fenileno vinilenos) (PPV) e os polifluorenos, juntamente com as propriedades do importante emissor orgâncio, o *tris*(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (III) Alq_3.

VII.1 — Poli(*p*-fenileno vinilenos) (PPV)

Dado que o PPV é insolúvel, reportar-nos-emos seu derivado solúvel: o MEHPPV (figura 1). Este polímero apresenta uma banda de absorção alargada, com um máximo em torno dos 500 nm, enquanto que no seu espectro de fluorescência se observa a existência de uma banda emissiva estruturada entre

500 e 700 nm.[47, 137-141] Exemplos típicos dos espectros de absorção e de emissão para estes polímeros pertencentes à família dos *p*-fenileno vinileno (PPV) encontram-se apresentados na figura 17. Vejamos com algum detalhe, o caso do MEHPPV. Do "onset" das bandas de ambos -no caso da absorção para maiores valores de comprimentos de onda, no caso da emissão para menores valores de comprimentos de onda- é possível determinar o valor energético do estado singuleto excitado de mais baixa energia. Os espectros são dependentes do solvente, tendo sido mostrado, por dispersão de luz dinâmica [138] e por espectroscopia de NMR [142], estarem envolvidas tanto modificações conformacionais como agregação do polímero. Mudanças na conformação do polímero conduzem a modificações no grau de conjugação e consequentemente a desvios no espectro. Devido à existência de agregação o rendimento quântico de fluorescência é igualmente dependente da concentração e do solvente. [138-140] Os tempos de vida de fluorescência situam-se nas centenas de picosegundos (valores à volta de 300 ps foram observados para o MEHPPV em diferentes solventes) [138, 140, 143, 144], mas muito frequentemente os decaimentos não se ajustam a uma única exponencial [138, 144], dependendo o número de exponenciais da concentração [138].

Da análise teórica do espectro de emissão [139] e de estudos com os oligómeros do MEHPPV [145] foi sugerida, para o estado singuleto de mais baixa energia, a existência de uma distribuição de comprimentos de conjugação, com valores que correspondem ao envolvimento de 10-15 unidades monoméricas. Os comprimentos ou graus de conjugação, podem ser quimicamente modulados através da introdução de quebras de conjugação [146], conduzindo a que seja possível mudar o espectro de emissão e consequentemente a cor de qualquer dispositivo que faça uso deste polímero.

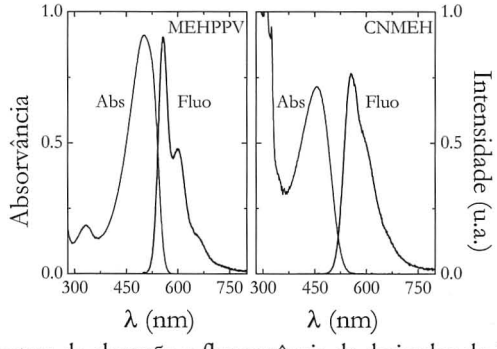


Figura 17-Espectros de absorção e fluorescência de derivados do PPV: MEHPV e CNMEH obtidos em solução de benzeno à temperatura ambiente.

Por radiólise de impulso e na presença de bifenilo [130] o estado tripleto de mais baixa energia do MEHPPV pode ser gerado em benzeno. O espectro obtido mostra a existência de uma banda de absorção estruturada com um máximo a 830 nm (figura 17). Da comparação com o espectro de absorção tripleto-tripleto do mesmo polímero mas em filmes [147], conclui-se que os estados tripleto se encontram mais localizados do que os estados singuleto excitados [146], o que está de acordo com observações advindas de outras técnicas.[148] Este comportamento parece ser generalizável e característico de todos os polímeros conjugados. A energia do estado tripleto de mais baixa energia foi determinada por experiências de transferência de energia por radiólise de impulso.[130, 149] Este método de determinação de energias encontra-se descrito em detalhe na referência [150]. Os resultados obtidos mostram a existência de uma separação energética S_1-T_1 de cerca de 0.8 eV. Este valor indícia a existência de uma elevada correlação electrão-electrão que não pode ser explicada por um modelo de banda semi-condutora, dando forte suporte à descrição do excitão molecular como sendo a que melhor se aplica a esta classe de compostos. Em solução o estado tripleto possui um tempo de vida de pelo menos 100 μs, sendo suprimido pelo oxigénio molecular com consequente formação do singuleto de oxigénio.[130] O rendimento quântico de formação de estado tripleto por conversão intersistemas (ϕ_T) foi determinado por calorimetria fotoacústica [47], e a partir deste valor juntamente com o valor do rendimento quântico de fluorescência foi possível calcular o valor do rendimento quântico de conversão interna (ϕ_{IC}). Os parâmetros fotofísicos para o MEHPPV em solução de benzeno encontram-se sumarizados na Tabela III.

TABELA III – Energias dos estados singuleto (S_1) e tripleto (T_1) de mais baixa energia e rendimentos quânticos dos diferentes processos de desactivação do estado S_1 para diversos polímeros conjugados e para o Alq_3 em benzeno e à temperatura de 298 K.

Composto	Energia de S_1 (eV)	Energia de T_1 (eV)	ϕ_F (± 5%)	ϕ_{IC}	ϕ_T (± 15%)
MEHPPV	2.23	1.30	0.28	0.75	0.012_5
PF2/6	3.01	2.30	0.79	0.18	0.031
P3OT	2.42	1.65	0.27	0.019	0.77
PMOT	3.22	2.20	0.04_7	0.29	0.66_4
PBOPT	2.18	1.60	0.30	0.23	0.47
Alq_3	2.79	2.10	0.22_5	0.53	0.24

Ao passarmos de solução para filmes finos, o rendimento quântico de fluorescência do MEHPPV cai significativamente [62, 151, 152], sendo fortemente dependente do solvente utilizado na preparação do filme.[62] Interacções entre cadeias envolvendo a formação de agregados fracamente luminescentes ou de espécies excimércas, têm sido invocadas como explicação para este comportamento. Tem sido igualmente sugerido que a supressão de fluorescência ocorre devido a defeitos químicos, como sejam os produtos de oxidação do PPV.[153] Estudos com filmes de MEHPPV utilizando espectroscopia de molécula-única (*"single-molecule spectroscopy"*) suportam esta interpretação.[154]

Os espectros de absorção e de emissão, bem como as energias dos estados excitados de derivados não-substituídos, ou substituídos com cadeias alquilo, do PPV encontram-se desviados para maiores energias (menores comprimentos de onda) relativamente ao MEHPPV e aos correspondentes oligómeros, [104, 145, 155-157] encontrando-se igualmente de acordo com previsões de cálculos de mecânica quântica.[91, 158]

VII.2 — Polifluorenos

Os polialquilofluorenos tornaram-se, de entre os polímeros conjugados, os mais importantes candidatos, emissores de luz azul, para utilização como LEDs para aplicações de iluminação e como mostradores.[60, 159-163] Estes polímeros combinam valores elevados de rendimentos quânticos de fotoluminescência, com uma boa estabilidade térmica e boa solubilidade numa variada gama de solventes. Por copolimerização [55, 164-166] ou dopagem com fluorófos apropriados de longo comprimento de onda [167, 168], é possível seleccionar a emissão ao longo de todo o espectro do visível. Para além disso, as fases líquidas cristalinas dos polialquilofluorenos encontram-se acessíveis, possibilitando a preparação de filmes de polímeros conjugados, emissores de luz, alinhados e polarizados [169, 170] podendo actuar como fontes de iluminação para mostradores baseados em cristais líquidos.

Consideremos como exemplo, o comportamento fotofísico do polímero poli(9,9-dietilhexilfluoreno), PF2/6, que possui duas ramificações alquílicas e onde se espera que os efeitos inter-cadeias e de agregação sejam mínimos. Os espectros de excitação (ou de absorção) e de emissão em solução de metilciclo-hexano e a 293 K e 77 K encontam-se apresentados na figura 18.[87] Verifica-se que, à temperatura ambiente, a excitação (absorção) apresenta um

espectro/banda de excitação alargado e desprovido de resolução (λ_{max} = 381 nm, 3.25 eV), atribuível ao alargamento inomogéneo [171] devido à presença, nas mesma cadeia de polímero, tanto de diferentes ambientes locais para os cromóforos, como à presença de segmentos de cadeia de diferente comprimento de conjugação [172]. O espectro de excitação não apresenta diferenças significativas quando a emissão é observada a diferentes comprimentos de onda, entre 392 e 470 nm, mostrando-se desta forma que a fluorescência advém de um único nível electrónico.[87] O espectro de emissão, entre *ca* de 390 e 530 nm, revela-se estruturado com pelo menos três componentes vibrónicas. Em estudos efectuados com filmes do mesmo polímero, cada uma destas bandas vibrónicas mostrou englobar pelo menos três modos vibracionais diferenciados.[171] Através destes espectros foi possível determinar a energia do estado singuleto excitado de mais baixa energia (Tabela III). Por contraste com o comportamento à temperatura ambiente, a 77 K o espectro de excitação de fluorescência torna-se estruturado, apresentando igualmente, um desvio para o vermelho, de cerca de 10 nm (80 meV), do seu máximo de emissão. Os estudos sobre os tempos de vida de fluorescência, mostram existir uma componente rápida, com um tempo de vida de cerca de 40 ps, com um crescimento numa parte do espectro, para além de uma componente adicional lenta, com um tempo de vida de 370 ps. A cinética da componente rápida revelou-se ser dependente da temperatura com uma energia de activação de ≈2.38 kcal mol^{-1}. Quando se troca o solvente metilciclohexano por decalina (solvente mais viscoso) o crescimento revela ser mais lento. Diferentes explicações têm sido apontadas para interpretar os processos rápidos de relaxação em polímeros conjugados, semelhantes aos que aqui acontecem. Nestas se incluem relaxação vibracional intra-cadeias [88, 171], separação/recombinação de carga [173, 174], migração da energia de excitação no polímero para os segmentos de conjugação (de menor energia) do polímero [88, 171, 172, 175] e movimentos torsionais conduzindo à reorganização conformacional do estado excitado.[176-178] Os dois primeiros mecanismos podem ser facilmente descartados devido às escalas temporais envolvidas. Na distinção entre os outros dois mecanismos é difícil de compreender porque é que migração de energia deverá mostrar a dependência observada com a temperatura e a viscosidade. De facto, de entre todas as anteriores hipóteses, a relaxação conformacional, envolvendo mudanças entre os ângulos de torsão entre anéis adjacentes, parece ser a hipótese mais credível. Um suporte adicional para esta hipótese vem da fotofísica do polímero relacionado, mas rígido MeLPPP.[87] Neste caso, a relaxação conformacional

não é possível e os espectros de excitação e emissão são ambos estruturados e espelham uma forma idêntica (figura 18). Para além disso, apenas uma componente lenta, de aproximadamente 300 ps, foi obtida no decaimento do MeLPPP.[87] Se a migração de energia estivesse envolvida o comportamento observado para este polímero deveria ser idêntico ao do PF2/6.

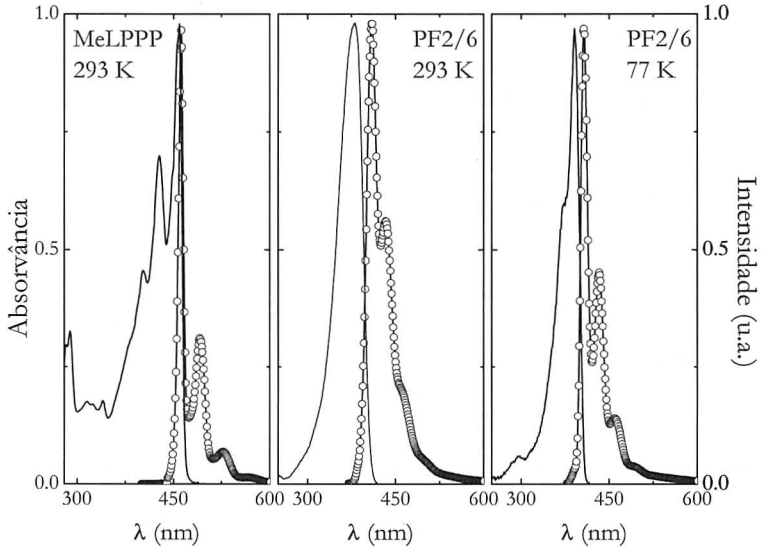


Figura 18 - Espectros de absorção/excitação (—) e de emissão (---) de fluorescência de dois polifluorenos: MeLPPP (polímero de estrutura rígida) em metilciclohexano a 293 K e do PF2/6 em metilciclo-hexano a 293 K e 77 K.

O estado tripleto do PF2/6 foi estudado em solução pelas técnicas de transferência de energia por radiólise de impulso [83], calorimetria fotoacústica e por medidas de produção sensibilizada de singuleto de oxigénio.[47] A conversão intersistemas entre os estados S_1 e T_1 é relativamente ineficiente e o processo de decaimento fotofísico mais importante é a fluorescência. Com este polímero, bons rendimentos quânticos de fluorescência são também observados em filmes. Todos os parâmetros fotofísicos encontram-se sumariamente apresentados na Tabela III.

Quando as cadeias ramificadas de 2-etilhexil são substituídas por cadeias lineares, como é o caso do que acontece com o poli(9,9-dioctilfluoreno), um comportamento ligeiramente diferente é observado. Apesar das energias dos estados singuleto e tripleto serem muito semelhantes, tanto em solução como

em certos filmes, observa-se um pico de emissão que se encontra desviado para o vermelho relativamente à banda de emissão normal. Este facto, foi atribuído à formação de agregados entre cadeias de diferentes polímeros.[179]

Num determinado número de casos observaram-se bandas de emissão de baixa energia, tanto nos espectros de fotoluminescência, como nos de electroluminescência de filmes de polifluoreno. Numa tentativa de interpretação inicial, sugeriu-se que estas eram devidas à formação de agregados ou de excímeros.[180, 181] No entanto, estudos posteriormente realizados mostraram que uma interpretação, mais plausível, é aquela que resulta do facto de existir oxidação de alguns dos anéis do 9,9-dialquilofluoreno com formação de defeitos de fluorenona [59, 60, 182]. Este comportamento observado para a fluorescência foi duplicado utilizando derivados do fluoreno, nos quais foram propositadamente introduzidos grupos de fluorenona.[183] Estudos de radiólise por impulso, mostraram igualmente, que a transferência de energia de tripleto para locais com defeito ocorre com estes sistemas de polifluoreno/fluorenona.[184] A formação de locais de fluorenona (no polímero) pode ser induzida por fotodegradação dos polímeros [60]. A formação destes locais pode ser minimizada, quer pela introdução de grupos nas posições terminais dos polímeros (como é o exemplo do PF2/6am4, ver figura 6) [39], quer pela introdução de grupos dendriméricos volumosos na posição 9 do fluoreno.[61]

VII.3 — Alq_3

Apesar de não ser um polímero conjugado, as propriedades fotofísicas do Alq_3 são igualmente de grande importância para o funcionamento destes dispositivos. Como foi anteriormente indicado, este composto é um dos principais componentes de um dispositivo orgânico emissor de luz [25], sendo igualmente considerado como uma importante camada transportadora de electrões. Em solução, em diversos solventes, o Alq_3 apresenta um máximo de absorção a 390 nm e um de emissão a 520 nm, que é atribuído à transição de mais baixa energia envolvendo o estado ^1L_a do isómero meridional (*mer*).[185, 186] Estudos teóricos mostraram que a excitação é principalmente localizada no ligando quinolato.[187] Da intercepção do espectro de absorção com o espectro de emissão, obtém-se uma energia de 2.79 eV para o estado S_1 do Alq_3, que se encontra em boa concordância com o valor de 2.77 eV calculado por Martin *et col.* para o isómero *mer* utilizando a teoria-funcional-de densidade temporalmente dependente (*"time-dependent density-functional-theory"*,

TDDFT).[188] Os rendimentos quânticos do Alq_3 em solução [186, 189] e em filmes finos [189, 190] encontram-se publicados. Os dados em benzeno encontram-se na Tabela III. O decaimento de fluorescência do Alq_3 em benzeno, possui uma componente dominante com um tempo de vida de 22 ns.[186] Para além do isómero *mer*, o Alq_3 possui um isómero *fac* de mais alta energia [191] que pode ser preparado em filmes por sublimação a altas temperaturas, e que mostra uma luminescência desviada para o azul relativamente ao isómero *mer*.[192] No entanto, estudos de NMR mostram que este (*fac*) isomeriza muito rapidamente em solução.[193] A emissão de fosforescência do Alq_3 foi observada tanto em vidro de iodeto de etilo como em benzeno (contendo a benzofenona como sensibilizador), e consequentemente a sua energia de estado tripleto determinada.[194] O estado tripleto foi igualmente produzido por transferência de energia através de radiólise de impulso, tendo-se obtido, dentro do erro experimental, um valor de energia idêntico ao que foi obtido/observado em fosforescência. O espectro de absorção tripleto-tripleto em benzeno e a fosforescência em iodeto de etilo encontram-se apresentados na figura 19. O rendimento quântico de conversão intersistemas de S_1 para T_1 foi igualmente determinado por fotólise de relâmpago e balizado por medidas de rendimentos quânticos de singuleto de oxigénio, tendo-se obtido, com as duas técnicas, valores muito semelhantes. Todos os dados fotofísicos relevantes, relativos ao Alq_3, encontram-se sumarizados na Tabela III.

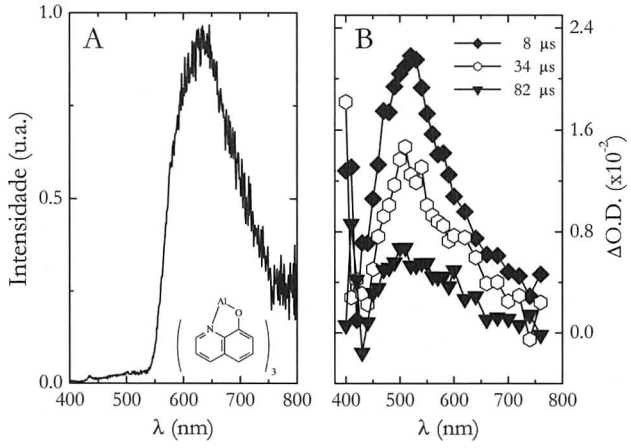


Figura 19 - Espectros de (A) fosforescência em matriz rígida (77 K) de iodeto de etilo e (B) absorção tripleto-tripleto em benzeno a 293 K. Adaptado da referência [194], com autorização de ACS.

VIII — DOPANTES E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Utilizando os atrás mencionados polímeros conjugados em dispositivos electroluminescentes, é possível, utilizando dopantes apropriados escolher a cor de emissão para todo o espectro do visível. A ideia básica envolve a transferência de energia electrónica do estado excitado do polímero para o dopante (dop), com a subsequente emissão a partir do estado excitado do dopante. Estes processos podem ser abreviadamente representados por:

$$Pol^{*} + dop \rightarrow Pol + dop^{*}$$

$$dop^{*} \rightarrow dop + h\nu$$

Os dois principais mecanismos, normalmente considerados para o processo de transferência de energia, são o de Förster [195], envolvendo o acoplamento dípolo-dípolo entre um doador e um aceitador de energia e o de Dexter,[196] envolvendo um mecanismo de permuta. Em ambos os mecanismos o dopante deve ter uma energia mais baixa do que o estado excitado do polímero envolvido na transferência. A transferência de Förster pode ocorrer através de distâncias relativamente longas (para cima de dezenas de nm), requerendo no entanto que exista uma boa sobreposição espectral entre a emissão do doador (polímero) e o espectro de absorção do aceitador (dopante), para além de que a absorção do dopante deve ter um razoável coeficiente de absorção molar. Como consequência, este mecanismo deverá ser de maior importância para a transferência de energia singuleto-singuleto, tal como é observado em PLEDs normais.

Um dos primeiros exemplos citados de selecção da cor de um PLED, utilizando transferência de energia, envolvia a dopagem do polímero emissivo no azul MeLPPP com um copolímero de perileno emissor no vermelho.[197] Para além da mudança de cor do LED, um pronunciado aumento da eficiência de electroluminescência foi igualmente observado. Mais ou menos na mesma altura, a transferência de energia foi igualmente reportada para LEDs baseados em misturas de vários co-polímeros de fenileno-vinileno e de tiofeno-vinileno com o emissor vermelho de baixo peso molecular MPD, sendo que a emissão observada advinha do MPD.[198] A partir de então numerosos outros exemplos apareceram e a informação relativa a possíveis dopantes, para uso como emissores de luz, pode encontrar-se no artigo de revisão da ref[a] [27].

Mostradores de cor total (*"full colour displays"*) utilizam misturas de emissores de vermelho, verde e azul sendo as cores definidas nos termos das

directrizes da *Commision Internationale de l'Eclairage* (CIE).[199] Um polímero LED multicolor foi descrito como envolvendo o PPV como emissor verde, um polifluoreno como o emissor de azul e o PPV, dopado com o corante Rodamina 101, como o emissor de vermelho [21]. Sendo que neste caso a Rodamina é excitada por transferência de energia a partir do PPV excitado. No entanto, para verdadeiros mostradores RGB de cor total (vermelho-verde-azul), para além das cores apresentadas pelas camadas emissoras, o espectro de emissão do dopante deve possuir uma banda o mais fina possível de forma a obter-se uma cor, o mais definida possível. As porfirinas constituem excelentes candidatas para este efeito, e um número de estudos envolvendo possíveis PLEDs contendo compostos como a tetrafenilporfirina (TPP) ou octaetilporfirinas (OEP) como dopantes fluorescentes podem ser encontrados na literatura.[167, 200-205] Por exemplo, um eficiente LED emissor de vermelho foi obtido através da mistura do PFO, emissor de azul, dopado com TPP.[201] Devido a possíveis problemas de separação de fases, quando a porfirina é misturada na camada do polímero emissor de luz, é possível ligar o dopante à cadeia de polímero conjugado; por exemplo através do enxerto por co-polimerização.[202] Os iões lantanídeo possuem também bandas emissivas muito finas, o que os torna bons candidatos para o uso em dispositivos LED de cor total, [206] existindo referências que os ligam a sistemas electroluminescentes baseados em polímeros conjugados.[207] No entanto, estes não involvem, muito provavelmente, transferência de energia de Förster, podendo ser antes considerados como dispositivos electrofosforescentes.

Debruçar-nos-emos de seguida, com maior detalhe sobre a electrofosforescência. Tal como foi indicado na secção II, uma das principais causas de perda de eficiência em dispositivos LED poliméricos resulta do facto da recombinação de carga produzir tanto estados singuleto como estados tripleto, sendo que normalmente somente os estados singuleto emitem luz. A transição electrónica de um estado tripleto para um estado singuleto fundamental é proíbida pela regra de selecção de spin, e como consequência, os estados tripleto de moléculas orgânicas possuem tempos de vida naturais longos. Durante este tempo de vida estão sujeitas a vários diversos processos de desactivação (supressão) física e química, de forma que a emissão de luz do estado tripleto (fosforescência) possui uma muito fraca probabilidade e baixo rendimento à temperatura ambiente. No entanto, na presença de átomos pesados, tal como um metal de transição, a transição $T_1 \rightarrow S_0$ torna-se menos proíbida devido ao acoplamento spin-orbital, o tempo de vida radiativo

decresce, e a fosforescência pode ser observada à temperatura ambiente. A fosforescência à temperatura ambiente é observada, por exemplo, com a PtOEP [208] e complexos de polipirídilo de irídio (III) [209] ou complexos de ruténio (II) [210]. O modelo de funcionamento base, inicialmente sugerido para um dispositivo electrofosforescente [45, 46], mostra que a energia dos estados excitados tripleto, formados por recombinação de cargas, será transferida para o dopante, que irá então fosforescer. A fosforescência destes sistemas encontra-se resumida na referência [211], existindo igualmente referências a eficientes sistemas poliméricos baseados em dispositivos electrofosforescentes com a PtOEP [133, 212] e com complexos de tris(fenilpiridilo)irídio(III) [213, 214] como constituindo os dopantes mais populares. Outro método útil e potencial, para obter electrofosforescência envolve a incorporação de um átomo pesado na cadeia do polímero, como é o exemplo dos polímeros de fenileno-etileno contento platina.[215] Com o polímero em escada poli(*p*-fenileno), existem referências à observação de electrofosforescência intrínseca.[216]

No caso da electrofosforescência envolvendo transferência de energia para o dopante, a transferência de Förster é pouco provável, uma vez que esta requere um valor razoável do coeficiente de extinção molar para a banda de absorção singuleto-tripleto, relativa ao dopante, que é proíbida por spin.[195] A transferência de Dexter não acarreta este problema, necessitando no entanto, de um razoável integral de sobreposição entre o doador e o aceitador.[196] A transferência de Dexter encontra-se referenciada como acontecendo no sistema PNP/PtOEP [212], tendo sido igualmente demonstrado, para este mesmo sistema, por utilização de medidas de electroluminescência pulsadas, pela existência de um longo crescimento na emissão depois do pulso de excitação ter terminado. No entanto, na maioria dos outros sitemas estudados, tal como o polifluoreno/PtOEP [133, 212], existe evidência em desfavor do mecanismo de transferência de Dexter, sugerindo-se que a electrofosforescência ocorre predominantemente através da recombinação de carga no dopante. Os valores das constantes de velocidade, obtidos com a técnica de radiólise por impulso, são consistentes com a transferência de Dexter de estados tripleto de polímeros conjugados [217], ou do Alq_3 [194] para a PtOEP. Uma vez que, a electrofosforescência parece ocorrer principalmente, através da recombinação de carga no dopante, torna-se importante por enfâse na necessidade da energia do estado tripleto do dopante ter de se situar abaixo da do polímero. De outro modo a supressão da emissão do dopante, pelo polímero conjugado, torna-se possível. [218] As energias de estado tripleto de um conjunto de polímeros

conjugados foram determinadas por radiólise de impulso [83], e as energias de outros polímeros podem ser obtidas a partir da relação [83].

$$T_1 = (1{,}13 E_{S_1} - 1{,}43) \pm 0{,}25 \ \ eV$$

onde E_{S_1} representa a energia (em eV) do estado electrónico singuleto de mais baixa energia. A partir do conhecimento dos valores de energia assim obtidos é possível atingir um desenho racional para sistemas electrofosforescentes.

IX — Estabilidade e Degradação de Dispositivos Constituídos por Polímeros Conjugados

Desde as primeiras experiências com polímeros conjugados baseadas em díodos emissores de luz [11], que se notou uma relativamente rápida degradação dos sistemas. Várias explicações, para a falha de estabilidade do dispositivo, foram apontadas e descritas desde então.[27, 219] Nestas incluem-se a formação de manchas negras na camada do cátodo, degradação do ânodo (normalmente o ITO), reacções nas interfaces polímero-eléctrodo e degradação do próprio polímero. A formação de manchas negras no cátodo metálico parece ser devida essencialmente à oxidação do metal pela água e oxigénio, podendo ser facilitada pela presença de partículas de pó durante o processo de fabricação do dispositivo.[27, 220] Esta contrariedade pode ser minimizada preparando os dispositivos em atmosfera inerte e encapsulando-os em matrizes poliméricas impermeáveis.[27] Para além disso, metais inertes, como o ouro, podem ser utilizados como cátodos.[221] Por outro lado, é sabido que o eléctrodo de ITO se degrada [219], sendo o oxigénio [222] um dos produtos formados [220]. Este é altamente reactivo para com muitos dos componentes existentes nestes sistemas. De forma a minimizar este problema, polímeros condutores como a polianilina ou o PEDOT (ver figura 6), podem ser utilizados tanto como ânodos [223] como transportadores de lacuna e camadas bloqueadores da difusão de oxigénio.[203] Estes efeitos não dependem, em geral, das propriedades do estado excitado dos polímeros conjugados. No entanto, com a degradação oxidativa dos próprios polímeros, um dos mais importantes mecanismos envolve a produção de singuleto de oxigénio molecular, $^1O_2^*$ ($^1\Delta_g$), através de transferência de energia entre o estado tripleto do polímero conjugado e oxigénio molecular por intermédio da reacção [128-130]

$$^3Pol^* + O_2\,(^3\Sigma_g^-) \rightarrow Pol + {}^1O_2^*\,(^1\Delta_g).$$

Rendimentos quânticos de formação de singuleto de oxigénio (ϕ_Δ), de diversos polímeros e oligómeros, foram determinados, em solução, através da excitação com luz.[47, 128-130] Estes constituem um bom elemento de referência para o que acontece num LED, uma vez que nestes, depois da recombinação de carga, é pouco provável que os valores de ϕ_Δ sejam muito diferentes dos obtidos em solução.

A reacção do singuleto de oxigénio com polímeros e oligómeros, baseados no *p*-fenileno vinileno, pode conduzir à cisão da cadeia [131, 222] com introdução de grupos carbonilo.[131, 222, 224] Em ambos os processos (quebra da cadeia e formação de grupos C=O), tal conduzirá a uma supressão da electroluminescência e de um modo geral a uma avaria dos dispositivos LED. Apesar das reacções do singuleto de oxigénio com polímeros e oligómeros baseados no fluoreno não terem ainda sido estudadas com muito detalhe, a formação de defeitos de fluorenona na cadeia de polímero [59, 60] pode de facto ser explicada em termos da oxidação por aquelas espécies.

X — Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesta nossa contribuição tentámos mostrar alguns das mais importantes propriedades fotofísicas dos mais comuns polímeros orgânicos conjugados com relevo na utilização como dispositivos LED. Concentrámo-nos essencialmente, em díodos emissores de luz, dado que esta é uma área na qual os polímeros conjugados parecem apresentar um impacto inicial de maior monta. No entanto, as suas propriedades espectroscópicas e fotofísicas são também relevantes para outras áreas, nestas se incluindo, por exemplo, sistemas fotovoltaicos [16] e sensores para sistemas químicos e biológicos.[19, 225, 226] Apesar dos estados excitados destes sistemas terem sido inicalmente tratados do ponto de vista teórico, como semi-condutores, foi mostrado que ficam melhor representados dentro de um modelo de excitão molecular, de forma que as suas propriedades fotofísicas se encontram muito mais próximas de pequenas moléculas orgânicas do que os semi-condutores inorgânicos. Verificam-se no entanto algumas diferenças importantes, nomeadamente o facto de ser possível ter mais do que um estado excitado numa mesma molécula.[227] No entanto, em termos gerais, o que é de realçar é a possibilidade de utilização da mesma linguagem na descrição do comportamento do estado excitado de polímeros conjugados e de outras moléculas orgânicas. Neste particular ganha uma

especial enfâse a aproximação do oligómero que permite, a partir de estruturas de menor dimensão, perfeitamente definidas e caracterizadas, obter, por extrapolação, propriedades de um polímero. Como o polímero não possui um grau de conjugação infinito, dependendo isso da sua estrutura, diferentes oligómeros, perfeitamente definidos do ponto de vista espectroscópico e fotofísico, com diferentes graus de conjugação, permitem a caracterização de idênticos parâmetros do polímero. De tudo isto se falou um pouco nesta contribuição de uma forma sucinta e tanto quanto possível objectiva. Se o leitor desejar aprofundar os seus conhecimentos, é convidado a consultar a extensa bibliografia anexa.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da FCT, FEDER e POCTI (QUI/39593/2001).

XI — BIBLIOGRAFIA

[1] *Chemistry in Britain* **2002**, *June*, 16.

[2] Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.-Chem. Comm.* **1977**, 578.

[3] Letheby, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 161.

[4] Macdiarmid, A. G., Epstein, A. J. *Faraday Discussions* **1989**, 317.

[5] Berthelot, M. *C.r. Acad. Sci. Paris* **1866**, *62*, 905.

[6] Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S. *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* **1974**, *12*, 11.

[7] Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 840.

[8] Shirakawa, H., Ito, T., Ikeda, S. *Polymer J.* **1973**, *4*, 460.

[9] Cram, D. J., Hammond, G. S. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1964.

[10] Furukawa, Y. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15644.

[11] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.

[12] Kraft, A., Grimsdale, A. C., Holmes, A. B. *Angew. Chem.-Int. Ed* **1998**, *37*, 402.

[13] Braun, D., Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.

[14] Partridge, R. H. *Polymer* **1983**, *24*, 748.

[15] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Bredas, J. L., Logdlund, M., Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.

[16] Yu, G., Gao, Y., Hummelen, J. C., Wudl, F., Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789.

[17] Scherf, U., Riechel, S., Lemmer, U., Mahrt, R. F. *Curr. Opin Sol. State. Mater. Sci.* **2001**, *5*, 143.

[18] Drury, C. J., Mutsaers, C. M. J., Hart, C. M., Matters, M., de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.

[19] Chen, L. H., McBranch, D., Wang, R., Whitten, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 27.

[20] Deutsch, M., Vlasov, Y. A., Norris, D. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1176.

[21] Kobayashi, H., Kanbe, S., Seki, S., Kigchi, H., Kimura, M., Yudasaka, I., Miyashita, S., Shimoda, T., Towns, C. R., Burroughes, J. H., Friend, R. H. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 125.

[22] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P. *Science* **2000**, *290*, 2123.

[23] Yu, G., Srdanov, G., Wang, J., Wang, H., Cao, Y., Heeger, A. J. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 133.

[24] Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G. M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.

[25] Tang, C. W., VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **1987**, *51*, 913.

[26] Meyers, A., Weck, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1766.

[27] Berntsen, A. J. M., Van de Weijer, P., Croonen, Y., Liedenbaum, C., Vleggaar, J. J. M. *Philips J. Res.* **1998**, *51*, 511.

[28] Gruner, J., Cacialli, F., Friend, R. H. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 207.

[29] Mitschke, U., Bauerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.

[30] Becker, H., Spreitzer, H., Kreuder, W., Kluge, E., Vestweber, H., Schenk, H., Treacher, K. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 105.

[31] Antoniadis, H., Abkowitz, M. A., Hsieh, B. R. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2030.

[32] Monkman, A. P., Burrows, H. D., *Triplet and Charge States in Isolated Polymer Chains as Viewed by Pulse Radiolysis*, in *Light Emitting Polymers*, J. Shinar and J. Sheats, Editors. 2004, Wiley.

[33] Burrows, H. D., Miguel, M. D., Monkman, A. P., Horsburgh, L. E., Hamblett, I., Navaratnam, S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3082.

[34] Burrows, H. D., Miguel, M. D., Monkman, A. P., Hamblett, I., Navaratnam, S. *J. Mol. Struct.* **2001**, *563*, 41.

[35] Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Forster, M., Günter, R., Scherf, U., Monkman, A. P., Navaratnam, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 105.

[36] Hoofman, R., de Haas, M. P., Siebbeles, L. D. A., Warman, J. M. *Nature* **1998**, *392*, 54.

[37] Grozema, F. C., Siebbeles, L. D. A., Warman, J. M., Seki, S., Tagawa, S., Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 228.

[38] Ego, C., Grimsdale, A. C., Uckert, F., Yu, G., Srdanov, G., Mullen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 809.

[39] Miteva, T., Meisel, A., Knoll, W., Nothofer, H. G., Scherf, U., Muller, D. C., Meerholz, K., Yasuda, A., Neher, D. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 565.

[40] Baldo, M. A., O'Brien, D. F., Thompson, M. E., Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.

[41] Cao, Y., Parker, I. D., Yu, G., Zhang, C., Heeger, A. J. *Nature* **1999**, *397*, 414.

[42] Shuai, Z., Beljonne, D., Silbey, R. J., Bredas, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 131.

[43] Wohlgenannt, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesha, S., Vardeny, Z. V. *Nature* **2001**, *409*, 494.

[44] Wilson, J. S., Dhoot, A. S., Seeley, A., Khan, M. S., Kohler, A., Friend, R. H. *Nature* **2001**, *413*, 828.

[45] Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.

[46] Thompson, M. E., Burrows, P. E., Forrest, S. R. *Curr. Opinion Sol. State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 369.

[47] Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Serpa, C., Arnaut, L. G., Monkman, A. P., Hamblett, I., Navaratnam, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9601.

[48] Becker, R. S., Seixas de Melo, J., Macanita, A. L., Elisei, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683.

[49] Kraabel, B., Moses, D., Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5102.

[50] Seixas de Melo, J., Silva, L. M., Arnaut, L. G., Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5427.

[51] Seixas de Melo, J., Burrows, H. D., Svensson, M., Andersson, M. R., Monkman, A. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1550.

[52] Seixas de Melo, J., Elisei, F., Gartner, C., Aloisi, G. G., Becker, R. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6907.

[53] Wong, K. S., Law, C. W. Y., Sun, T., Monkman, A. P., Vaschetto, M. E., Hartwell, L. J., Horsburgh, L. E., Burrows, H. D., Miguel, M. D. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 15.

[54] Beljonne, D., Shuai, Z., Pourtois, G., Bredas, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899.

[55] Charas, A., Morgado, J., Martinho, J. M. G., Alcacer, L., Lim, S. F., Friend, R. H., Cacialli, F. *Polymer* **2003**, *44*, 1843.

[56] Palsson, L. O., Wang, C. S., Russell, D. L., Monkman, A. P., Bryce, M. R., Rumbles, G., Samuel, I. D. W. *Chem. Phys.* **2002**, *279*, 229.

[57] Jenekhe, S. A., Osaheni, J. A. *Science* **1994**, *265*, 765.

[58] Wang, P., Collison, C. J., Rothberg, L. J. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *144*, 63.

[59] List, E. J. W., Guentner, R., de Freitas, P. S., Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.

[60] Scherf, U., List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.

[61] Becker, S., Ego, C., Grimsdale, A. C., List, E. J. W., Marsitzky, D., Pogantsch, A., Setayesh, S., Leising, G., Mullen, K. *Synth. Met.* **2001**, *125*, 73.

[62] Nguyen, T. Q., Martini, I. B., Liu, J., Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 237.

[63] Greenham, N. C., Friend, R. H., Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 491.

[64] Cox, P. A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*; Oxford University Press: Oxford, 1987.

[65] Patil, A. O., Heeger, A. J., Wudl, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183.

[66] Su, W. P., Schrieffer, J. R., Heeger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698.

[67] Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R., Su, W. P. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781.

[68] Fesser, K., Bishop, A. R., Campbell, D. K. *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 4804.

[69] Mizes, H. A., Conwell, E. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 519.

[70] Janssen, R. A. J., Hummelen, J. C., Lee, K., Pakbaz, K., Sariciftci, N. S., Heeger, A. J., Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 788.

[71] Friend, R. H., Bradley, D. D. C., Townsend, P. D. *J. Phys D-Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1367.

[72] Voss, K. F., Foster, C. M., Smilowitz, L., Mihailovic, D., Askari, S., Srdanov, G., Ni, Z., Shi, S., Heeger, A. J., Wudl, F. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 5109.

[73] Hsu, J. W. P., Yan, M., Jedju, T. M., Rothberg, L. J., Hsieh, B. R. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 712.

[74] Conwell, E. M., Mizes, H. A. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 6953.

[75] Rauscher, U., Bassler, H., Bradley, D. D. C., Hennecke, M. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9830.

[76] Romanovskii, Y. V., Gerhard, A., Schweitzer, B., Scherf, U., Personov, R. I., Bassler, H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1027.

[77] Rothe, C., Monkman, A. P. *Phys.Rev.B* **2002**, *65*, 073201.

[78] Schweitzer, B., Arkhipov, V. I., Bassler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 365.

[79] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 467.

[80] Schweitzer, B., Bassler, H. *Synth. Met.* **2000**, *109*, 1.

[81] Pope, M., Swenberg, L. *Electronic Processes in Organic Crystals*; Clarendon Press: Oxford, 1982.

[82] *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers. Molecular Exciton versus Semiconductor Band Model*; World Scientific: Singapore, 1997.

[83] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Hartwell, L. J., Horsburgh, L. E., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1358.

[84] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Hamblett, I., Navarathnam, S., Svensson, M., Andersson, M. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9046.

[85] Monkman, A. P., Burrows, H. D. *Synth. Met.* **2004**, 141, 81.

[86] Becker, R. S. *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*; Wiley-Interscience: New York, 1969.

[87] Dias, F. B., Macanita, A. L., Seixas de Melo, J., Burrows, H. D., Guntner, R., Scherf, U., Monkman, A. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7119.

[88] Meskers, S. C. J., Hubner, J., Oestreich, M., Bassler, H. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 223.

[89] Bredas, J. L., Cornil, J., Beljonne, D., dos Santos, D., Shuai, Z. G. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267.

[90] Ozaki, M., Ehrenfreund, E., Benner, R. E., Barton, T. J., Yoshino, K., Vardeny, Z. V. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1762.

[91] Chandross, M., Mazumdar, S., Liess, M., Lane, P. A., Vardeny, Z. V., Hamaguchi, M., Yoshino, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 1486.

[92] Chandross, M., Mazumdar, S. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 1497.

[93] Shukla, A., Ghosh, H., Mazumdar, S. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*.

[94] Cornil, J., Heeger, A. J., Bredas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 463.

[95] Cornil, J., Beljonne, D., Calbert, J. P., Bredas, J. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053.

[96] Fagerstrom, J., Stafstrom, S. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 13713.

[97] Colaneri, N. F., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B., Spangler, C. W. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 11670.

[98] List, E. J. W., Partee, J., Shinar, J., Scherf, U., Mullen, K., Zojer, E., Petritsch, K., Leising, G., Graupner, W. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10807.

[99] Harrison, M. G., Fichou, D., Garnier, F., Yassar, A. *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 53.

[100] Seixas de Melo, J., Silva, L. M., Kuroda, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5625.

[101] Grebner, D., Helbig, M., Rentsch, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16991.

[102] Candeias, L. P., Wildeman, J., Hadziioannou, G., Warman, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8366.

[103] Klaerner, G., Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.

[104] Seixas de Melo, J., Pina, J., Burrows, H. D., Narwark, O., Thorn-Csányi, E. *Chem.Phys.Lett., (submetido).*

[105] *Electronic Materials-The Olygomer Approach,*; Mullen, K., Wegner, G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.

[106] Becker, R. S., Seixas de Melo, J., Macanita, A. L., Elisei, F. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 9.

[107] Yang, A., Kuroda, M., Shiraishi, Y., Kobayashi, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3706.

[108] Beljonne, D., Cornil, J., Friend, R. H., Janssen, R. A. J., Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6453.

[109] Janssen, R. A. J., Moses, D., Sariciftci, N. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9519.

[110] Janssen, R. A. J., Sariciftci, N. S., Heeger, A. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8641.

[111] Fichou, D., Horowitz, G., Xu, B., Garnier, F. *Synth. Met.* **1992**, *48*, 167.

[112] *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics, and Molecular Electronics*; Brédas, J. L., Chance, R. R., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1990; Vol. 182.

[113] Ostoja, P., Guerri, S., Rossini, S., Servidori, M., Taliani, C., Zamboni, R. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 447.

[114] Janssen, R. A. J., Smilowitz, L., Sariciftci, N. S., Moses, D. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1787.

[115] Haberkern, H., Asmis, K. R., Allan, M., Swiderek, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 827.

[116] Seixas de Melo, J. Tese de Doutoramento; IST-UTL: Lisboa, 1996; pp 511.

[117] Theander, M., Inganäs, O., Mammo, W., Olinga, T., Svensson, M., Andersson, M. R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7771.

[118] Rentsch, S., Yang, J. P., Paa, W., Birckner, E., Schiedt, J., Weinkauf, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1707.

[119] Xu, B., Holdcroft, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8447.

[120] Xu, B., Holdcroft, S. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 325.

[121] Xu, B., Holdcroft, S. *Thin Solid Films* **1994**, *242*, 174.

[122] Kuhn, H. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198.

[123] Kuhn, H., Kuhn, C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 206.

[124] Colditz, R., Grebner, D., Helbig, M., Rentsch, S. *Chem. Phys.* **1995**, *201*, 309.

[125] Taubmann, G. *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 96.

[126] Seixas de Melo, J., Elisei, F., Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4428.

[127] Seixas de Melo, J., Pina, J., Kuroda, M., Burrows, H. D. *manuscrito em preparação.*

[128] Scurlock, R. D., Wang, B. J., Ogilby, P. R., Sheats, J. R., Clough, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10194.

[129] Dam, N., Scurlock, R. D., Wang, B. J., Ma, L. C., Sundahl, M., Ogilby, P. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1302.

[130] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Miguel, M. D., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 303.

[131] Narwark, O., Peetz, R., Thorn-Csányi, E., Burrows, H. D., Monkman, A. P., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Chem. Mater. aceite para publicação.*

[132] Cleave, V., Yahioglu, G., Le Barny, P., Friend, R. H., Tessler, N. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.

[133] O'Brien, D. F., Giebeler, C., Fletcher, R. B., Cadby, A. J., Palilis, L. C., Lidzey, D. G., Lane, P. A., Bradley, D. D. C., Blau, W. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 379.

[134] Baldo, M. A., Thompson, M. E., Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750.

[135] Carmichael, I., Hug, G. L. *J. Chem. Phys. Ref. Data* **1986**, *15*, 1.

[136] Murov, S., Charmichael, I., Hug, G. L. *Handbook of Photochemistry*; M. Dekker Inc.: New York, 1993.

[137] Zheng, M., Bai, F., Zhu, D. *J.Photochem.Photobiol. A* **1998**, *116*, 143.

[138] Nguyen, T. Q., Doan, V., Schwartz, B. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068.

[139] Chang, R., Hsu, J. H., Fann, W. S., Liang, K. K., Chiang, C. H., Hayashi, M., Yu, J., Lin, S. H., Chang, E. C., Chuang, K. R., Chen, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 142.

[140] Burrows, H. D., Miguel, M. d. G., Seixas de Melo, J., Monkman, A. P., Hamblett, I., Navaratnam, S. XVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. In *Livro de Resumos*, 2001; pp p.87.

[141] Wachsmann-Hogiu, S., Peteanu, L. A., Liu, L. A., Yaron, D. J., Wildeman, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5133.

[142] Collison, C. J., Rothberg, L. J., Treemaneekarn, V., Li, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2346.

[143] Smilowitz, L., Hays, A., Heeger, A. J., Wang, G., Bowers, J. E. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6504.

[144] Samuel, I. D. W., Crystall, B., Rumbles, G., Burn, P. L., Holmes, A. B., Friend, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 472.

[145] Oelkrug, D., Gierschner, J., Egelhaaf, H. J., Luer, L., Tompert, A., Mullen, K., Stalmach, U., Meier, H. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1693.

[146] Padmanaban, G., Ramakrishnan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2244.

[147] Wei, X., Hess, B. C., Vardeny, Z. V., Wudl, F. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 666.

[148] Swanson, L. S., Lane, P. A., Shinar, J., Wudl, F. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 10617.

[149] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Hartwell, L. J., Horsburgh, L. E., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 1358.

[150] Monkman, A. P., Burrows, H. D., Miguel, M. D., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 75.

[151] Greenham, N. C., Samuel, I. D. W., Hayes, G. R., Phillips, R. T., Kessener, Y., Moratti, S. C., Holmes, A. B., Friend, R. H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 89.

[152] Jakubiak, R., Collison, C. J., Wan, W. C., Rothberg, L. J., Hsieh, B. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394.

[153] Yan, M., Rothberg, L. J., Papadimitrakopoulos, F., Galvin, M. E., Miller, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 744.

[154] Hu, D. H., Yu, J., Barbara, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6936.

[155] Brown, A. R., Greenham, N. C., Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., Burn, P. L., Kraft, A., Holmes, A. B. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 46.

[156] Narwark, O., Meskers, S. C. J., Peetz, R., Thorn-Csanyi, E., Bassler, H. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 1.

[157] Narwark, O., Gerhard, A., Meskers, S. C. J., Brocke, S., Thorn-Csanyi, E., Bassler, H. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 17.

[158] Cornil, J., Beljonne, D., Friend, R. H., Bredas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 82.

[159] Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K., Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* **1991**, *30*, L1941.

[160] Pei, Q. B., Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.

[161] Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W., Woo, E. P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.

[162] Kreyenschmidt, M., Klaerner, G., Fuhrer, T., Ashenhurst, J., Karg, S., Chen, W. D., Lee, V. Y., Scott, J. C., Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099.

[163] Leclerc, M. *J. Polym. Sci. A- Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.

[164] Inbasekaran, M., Woo, E., Wu, W. S., Bernius, M., Wujkowski, L. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 397.

[165] Charas, A., Morgado, J., Martinho, J. M. G., Alcacer, L., Cacialli, F. *Chem. Comm.* **2001**, 1216.

[166] Morgado, J., Charas, A., Alcácer, L. *este livro cap.XX.*

[167] Cerullo, G., Stagira, S., Zavelani-Rossi, M., De Silvestri, S., Virgili, T., Lidzey, D. G., Bradley, D. D. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 27.

[168] Higgins, R. W. T., Monkman, A. P., Nothofer, H. G., Scherf, U. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 857.

[169] Grell, M., Bradley, D. D. C., Long, X., Chamberlain, T., Inbasekaran, M., Woo, E. P., Soliman, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439.

[170] Grell, M., Knoll, W., Lupo, D., Meisel, A., Miteva, T., Neher, D., Nothofer, H. G., Scherf, U., Yasuda, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.

[171] Meskers, S. C. J., Hubner, J., Oestreich, M., Bassler, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9139.

[172] Lemmer, U., Mahrt, R. F., Wada, Y., Greiner, A., Bassler, H., Gobel, E. O. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 243.

[173] Cadby, A. J., Lane, P. A., Wohlgenannt, M., An, C., Vardeny, Z. V., Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 515.

[174] Korovyanko, O. J., Vardeny, Z. V. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 361.

[175] Brunner, K., Tortschanoff, A., Warmuth, C., Bassler, H., Kauffmann, H. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3781.

[176] Sluch, M. I., Godt, A., Bunz, U. H. F., Berg, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6447.

[177] Beeby, A., Findlay, K., Low, P. J., Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8280.

[178] Schmieder, K., Levitus, M., Dang, H., Garcia-Garibay, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1551.

[179] Dias, F. B., Maçanita, A. L., Morgado, J., Burrows, H. D., Monkman, A. P. *em preparação.*

[180] Bliznyuk, V. N., Carter, S. A., Scott, J. C., Klarner, G., Miller, R. D., Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361.

[181] Klarner, G., Lee, J. I., Lee, V. Y., Chan, E., Chen, J. P., Nelson, A., Markiewicz, D., Siemens, R., Scott, J. C., Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1800.

[182] Gaal, M., List, E. J. W., Scherf, U. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4236.

[183] Hintschich, S. I., Rothe, C., Sinha, S., Monkman, A. P., de Freitas, P. S., Scherf, U. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12017.

[184] Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Pina, J., Monkman, A. P., Navaratnam, S., de Freitas, P. S., Scherf, U. *resultados não publicados.*

[185] Ohnesorge, W. E., Rogers, L. B. *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 41.

[186] Fernandes, M., Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Pina, J., Monkman, A. P., Navaratnam, S. *Livro de Resumos 1as Jornadas Ibéricas de Fotoquímica.* 2003. Santiago de Compostela.

[187] Halls, M. D., Schlegel, H. B. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2632.

[188] Martin, R. L., Kress, J. D., Campbell, I. H., Smith, D. L. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 15804.

[189] Garbuzov, D. Z., Bulovic, V., Burrows, P. E., Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 433.

[190] Kishore, V., Narasimhan, K. L., Periasamy, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1386.

[191] Baker, B. C., Sawyer, D. T. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1945.

[192] Braun, M., Gmeiner, J., Tzolov, M., Coelle, M., Meyer, F. D., Milius, W., Hillebrecht, H., Wendland, O., von Schutz, J. U., Brutting, W. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9625.

[193] Utz, M., Chen, C. Q., Morton, M., Papadimitrakopoulos, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1371.

[194] Burrows, H. D., Fernandes, M., Seixas de Melo, J., Monkman, A. P., Navaratnam, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15310.

[195] Forster, T. *Disc. Faraday Soc.* **1959**, 7.

[196] Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.

[197] Tasch, S., List, E. J. W., Hochfilzer, C., Leising, G., Schlichting, P., Rohr, U., Geerts, Y., Scherf, U., Mullen, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4479.

[198] Hu, B., Zhang, N., Karasz, F. E. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 6002.

[199] Millard, I. S. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 119.

[200] Virgili, T., Lidzey, D. G., Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 203.

[201] Virgili, T., Lidzey, D. G., Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 58.

[202] Morgado, J., Cacialli, F., Friend, R. H., Iqbal, R., Yahioglu, G., Milgrom, L. R., Moratti, S. C., Holmes, A. B. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 552.

[203] Morgado, J., Cacialli, F., Iqbal, R., Moratti, S. C., Holmes, A. B., Yahioglu, G., Milgrom, L. R., Friend, R. H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 278.

[204] Higgins, R. W. T., Monkman, A. P., Nothofer, H. G., Scherf, U. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 99.

[205] Lyons, B. P., Wong, K. S., Monkman, A. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4707.

[206] Kido, J., Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2357.

[207] Slooff, L. H., Polman, A., Cacialli, F., Friend, R. H., Hebbink, G. A., van Veggel, F., Reinhoudt, D. N. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2122.

[208] Eastwood, D., Gouterma.M. *J. Mol. Spectroscopy* **1970**, *35*, 359.

[209] Dedeian, K., Djurovich, P. I., Garces, F. O., Carlson, G., Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1685.

[210] Meyer, T. J. *C.r.Acad.Sci.Paris* **1984**, *130*, 389.

[211] Kohler, A., Wilson, J. S., Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 701.

[212] Cleave, V., Yahioglu, G., Le Barny, P., Hwang, D. H., Holmes, A. B., Friend, R. H., Tessler, N. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 44.

[213] Gong, X., Ostrowski, J. C., Bazan, G. C., Moses, D., Heeger, A. J., Liu, M. S., Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 45.

[214] Noh, Y. Y., Lee, C. L., Kim, J. J., Yase, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2853.

[215] Kohler, A., Wilson, J. S., Friend, R. H., Al-Suti, M. K., Khan, M. S., Gerhard, A., Bassler, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9457.

[216] Lupton, J. M., Pogantsch, A., Piok, T., List, E. J. W., Patil, S., Scherf, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*.

[217] Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Pina, J., Monkman, A. P., Navaratnam, S. *resultados não publicados.*

[218] Sudhakar, M., Djurovich, P. I., Hogen-Esch, T. E., Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7796.

[219] Sheats, J. R., Roitman, D. B. *Synth. Met.* **1998**, *95*, 79.

[220] Andersson, G. G., de Jong, M. P., Winands, G. J. J., van der Gon, A. W. D., van Ijzendoorn, L. J., Brongersma, H. H., de Voigt, M. J. A. *J. Phys. D- Appl. Phys.* **2002**, *35*, 1103.

[221] Armstrong, N. R., Wightman, R. M., Gross, E. M. *Ann. Rev. Phys. Chem* **2001**, *52*, 391.

[222] Scott, J. C., Kaufman, J. H., Brock, P. J., DiPietro, R., Salem, J., Goitia, J. A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745.

[223] Carter, S. A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. J., Scott, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 2067.

[224] Papadimitrakopoulos, F., Konstadinidis, K., Miller, T. M., Opila, R., Chandross, E. A., Galvin, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1563.

[225] Chen, L. H., McBranch, D. W., Wang, H. L., Helgeson, R., Wudl, F., Whitten, D. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, *96*, 12287.

[226] Fan, C. H., Plaxco, K. W., Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5642.

[227] Burrows, H. D., Seixas de Melo, J., Serpa, C., Arnaut, L. G., Miguel, M. D., Monkman, A. P., Hamblett, I., Navaratnam, S. *Chem. Phys.* **2002**, *285*, 3.

(Página deixada propositadamente em branco)

Jorge Morgado *
Ana Charas
Luís Alcácer

IV.2 — SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ELECTROQUÍMICA DE POLIFLUORENOS

I — INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados de que o poliacetileno, -$(CHCH)_n$-, são, do ponto de vista da estrutura molecular, os mais simples, são conhecidos desde há muito pela possibilidade de, através de um processo de dopagem química (por adição de agentes redutores ou oxidantes) ou electroquímica, apresentarem uma variação de várias ordens de grandeza do valor da sua condutividade eléctrica. Refira-se que o valor mais elevado da condutividade obtido para o poliacetileno dopado e orientado é 10^7 S/cm à temperatura ambiente [1], muito próximo da condutividade do cobre. A descoberta desta potencialidade do poliacetileno [2] esteve na origem da atribuição do Prémio Nobel da Química em 2000 a A. Heeger, A. McDiarmid e H. Shirakawa. Dada a instabilidade do poliacetileno quando exposto ao ar, outros polímeros conjugados têm vindo a ser desenvolvidos para aplicação como materiais condutores e anti-estáticos (por exemplo nos filmes de fotografia). Actualmente, também as propriedades semicondutoras de polímeros conjugados não dopados (intencionalmente) estão a ser exploradas no fabrico de dispositivos electrónicos "de plástico". Contudo, a baixa mobilidade dos portadores de carga (habitualmente buracos) limitam a utilização destes dispositivos electrónicos de polímero a circuitos electrónicos "lentos".

No início de 1990, Richard Friend e colaboradores comunicaram a observação de electroluminescência (EL) no poli(p-fenileno vinileno) (PPV) [3]. Este polímero, além das propriedades condutoras, que advêm do carácter conjugado das ligações duplas como acontece com o poliacetileno, emite luz

* Instituto de Telecomunicações e Departamento de Engenharia Química, IST, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

quando é colocado entre dois eléctrodos aos quais se aplica uma tensão suficientemente elevada (electroluminescência). Estes primeiros díodos emissores de luz, LEDs, consistindo num filme de PPV depositado sobre ITO (óxido misto de índio e estanho) e com um contra-eléctrodo de alumínio eram pouco eficientes, mas demonstravam a possibilidade de utilização de polímeros em substituição dos semicondutores inorgânicos. Apesar de Partridge [4] ter anteriormente observado electroluminescência no poli(vinilcarbazole) (PVK), esta foi a primeira observação de EL em polímeros conjugados e deu origem a uma autêntica explosão da investigação nesta área, congregando os esforços de químicos, físicos e investigadores nas áreas dos materiais e da electrónica. Abria-se assim a possibilidade de fabrico de écrans flexíveis, ultra-finos e de grande área, do jornal electrónico e a possibilidade, ainda não demonstrada, do fabrico de *lasers* de injecção de carga (embora o efeito *laser* tenha já sido observado quando o polímero é excitado fotonicamente [5]). Perspectiva-se ainda que a tecnologia requerida seja muito menos onerosa do que a tecnologia convencional para os semicondutores inorgânicos. A baixa eficiência de emissão (rendimento de fluorescência) do PPV e o facto de não ser processável (não funde nem se dissolve), impulsionaram os químicos a preparar outros polímeros conjugados electroluminescentes, processáveis em solução e com maior rendimento de fluorescência. A possibilidade de, quimicamente, se poderem controlar as propriedades destes polímeros, constitui uma forte motivação para o envolvimento dos químicos de síntese, e é mais um campo em que se manifesta fortemente a correlação entre propriedades e estrutura molecular.

Uma das direcções seguidas na pesquisa de novos materiais que conjuguem elevada estabilidade térmica e fotoquímica, bom rendimento de fluorescência, bom transporte de carga e cor de emissão estável, consistiu na procura de vários tipos de polímeros. Actualmente, as classes principais de polímeros luminescentes podem agrupar-se em poli(p-fenileno)s, PPVs, polifluorenos, politiofenos e respectivos derivados. Outros tipos de polímeros têm sido preparados apresentando, em geral, propriedades electroluminescentes mais limitadas. Mais recentemente, foram apresentados a síntese e propriedades de polímeros incorporando unidades spiro [6].

A optimização da eficiência de emissão dos LEDs (eficiência de electroluminescência), implica que as mobilidades dos electrões e buracos no polímero sejam semelhantes. Por outro lado, se se pretender aplicar esses LEDs como elementos de *displays* a cores é essencial que se consigam obter LEDs com emissão (eficiente) de cor adequada (pura) na região do azul, verde e vermelho.

É o hiato energético do polímero que determina a cor da emissão. Enquanto que a obtenção de polímeros eficientes com emissão adequada na região do verde, e com tempo de vida em operação da ordem das 100000 horas, foi conseguida com relativo sucesso, há ainda investigação em curso em relação a polímeros que emitam cores azul e vermelha adequadas, de forma eficiente e que possuam um longo tempo de vida.

Uma segunda estratégia, seguida pelos químicos, é a via da copolimerização. Nomeadamente, a copolimerização do fluoreno com comonómeros adequados permite controlar a cor da luz emitida, as mobilidades dos portadores de carga, o posicionamento energético dos níveis fronteira (HOMO - orbital molecular ocupada de energia mais elevada, e LUMO - orbital molecular não ocupada de energia mais baixa), a eficiência da conversão intersistemas e a eficiência da emissão. Neste contexto, apresentamos aqui os resultados do trabalho desenvolvido nesta área, em que seleccionámos o 9,9-bis(2′-etilhexil)fluoreno para copolimerizar com vários comonómeros (X) [7-10], obtendo-se estruturas do tipo poli(fluoreno-*alt*-X) ou PFX. Para obter uma estrutura alternada seleccionou-se a reacção de acoplamento de Suzuki. A escolha de um grupo ramificado (2-etilhexilo) como substituinte do fluoreno, em vez dos mais comuns grupos alquilo lineares (como o n-octilo), pretende limitar a formação de estados intercadeias de energia mais baixa (como agregados e excímeros) que se supõem serem os responsáveis pela presença de uma componente esverdeada na emissão azul dos polifluorenos [11,12]. Foi entretanto sugerido que essa emissão verde contaminante [13] estaria associada à existência de defeitos na cadeia de polímero, mais concretamente, de unidades fluorenona.

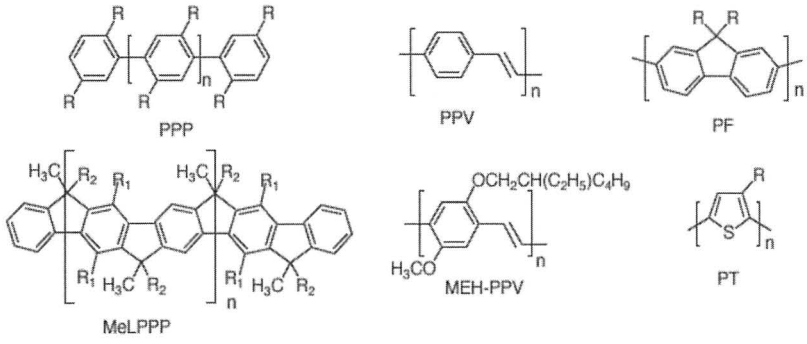


Figura 1 – Classes principais de polímeros electroluminescentes: poli(p-fenileno)s (PPP e MeLPPP); poli(p-fenileno vinileno)s (PPV e MEH-PPV); polifluorenos (PF); politiofenos (PT).

Os espectros de absorção e de fotoluminescência FL, permitem avaliar a modificação do hiato energético, E_g, dos copolímeros em função da natureza dos comonómeros (X). Estes estudos, dando, como se verá, uma ideia da separação HOMO-LUMO, não dão porém qualquer indicação sob o seu posicionamento energético em relação ao nível do vácuo. Para obter essa informação, os filmes de copolímeros foram caracterizados através de ensaios de voltametria cíclica (VC). Os valores dos potenciais de início de oxidação e redução (que designaremos por E_{ox}^{onset} e E_{red}^{onset}, respectivamente), permitem aceder ao potencial de ionização (Ip) e à electroafinidade (EA). Apesar de os potenciais assim obtidos poderem ser afectados por efeitos difusionais dos contra-iões nos filmes durante os processos redox, eles permitem obter valores aceitáveis para as energias necessárias para a injecção de buracos (oxidação: Ip) e de electrões (redução: EA). Do ponto de vista molecular, Ip deve corresponder à energia da HOMO e EA à energia da LUMO da espécie reduzida. Contudo, estando numa fase condensada (filme sólido), há efeitos de polarização que atenuam os efeitos das cargas nas moléculas (face à situação de moléculas isoladas como acontece em solução), e por isso a separação Ip-EA deverá constituir uma boa aproximação do hiato energético monopartícula. Este, como veremos, pode diferir do hiato $E_{g,\,opt}$ determinado a partir do espectro de absorção. Contudo, o erro associado aos valores de Ip e EA obtidos por VC mascara essa diferença. Subjacente a esta discussão estão duas perspectivas diferentes no que se refere à descrição das propriedades electrónicas destes sistemas e que têm sido essencialmente polarizadas em torno de dois grupos: o grupo de R.H. Friend, no Laboratório de Cavendish, em Cambridge (Reino Unido), com uma visão molecular, e em que é feita uma descrição localizada dos estados excitados de mais baixa energia; e o grupo de A. Heeger, na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, EUA, com uma descrição deslocalizada, invocando assim a existência de bandas de energia. Após vários episódios em que estes grupos e seus seguidores se têm "degladiado" com resultados e interpretações antagónicas, a disputa permanece [14]. Apesar de não pretendermos aqui entrar nessa discussão, usaremos a visão molecular por considerarmos a mais adequada para a descrição das propriedades destes sistemas desordenados e em que as funções de onda electrónicas não têm, por isso, a simetria translaccional subjacente ao modelo das bandas de energia.

A figura 2 ilustra, simplificadamente, os níveis de energia de um polímero conjugado luminescente e o modo como ocorre a sua excitação electrónica.

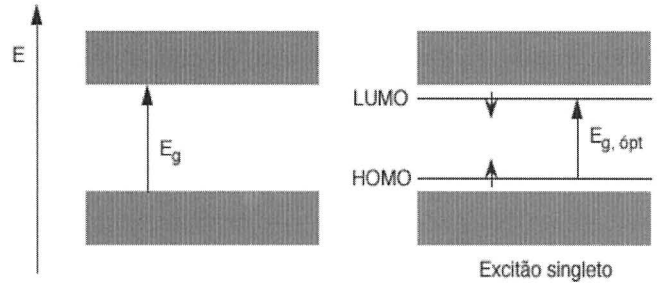


Figura 2 – Diagramas de níveis de energia π para um polímero conjugado no estado fundamental e após a criação de um excitão singleto por excitação de um electrão da HOMO para a LUMO. Indica-se ainda o hiato de energia "monopartícula", E_g, e o hiato de energia óptico, $E_{g,\,opt}$.

Em geral, quando os polímeros exibem picos evidentes de oxidação e de redução, os valores de Ip e de EA estimados a partir dos voltamogramas permitem obter uma estimativa das barreiras de injecção de carga, quando os polímeros são incorporados em LEDs. Este é o principal objectivo desta caracterização, uma vez que estas barreiras controlam o balanço entre electrões e buracos injectados no polímero, como se ilustra na figura 3. Refira-se que, dada a semelhança, e por vezes a exacta sobreposição, entre os espectros de FL e de EL, se admite que o estado excitado responsável pela emissão é o mesmo. A promoção electrónica da HOMO à LUMO por excitação fotónica de um polímero, conduz à formação de um par ligado (por interacção coulombiana) electrão-buraco que se designa por excitão, o qual se comporta como uma "partícula" móvel até se localizar e decair, para o estado fundamental, com a provável emissão de um fotão. Numa estrutura LED, pretende-se injectar um buraco na HOMO (equivalendo à remoção de um electrão) e um electrão na LUMO. Como estas cargas são injectadas junto de cada um dos eléctrodos (ânodo e cátodo, respectivamente), elas terão que se deslocar através do polímero até, eventualmente, se recombinarem, formando assim um excitão idêntico ao criado por excitação fotónica. A probabilidade de decaímento radiativo é semelhante à do decaimento do excitão criado fotonicamente, a menos que os eléctrodos, as cargas em excesso no polímero ou, eventualmente o campo eléctrico, tenham um efeito de extinção significativo. Assim, a probabilidade de formação de um excitão depende da probabilidade do encontro electrão-buraco (captura) e do balanço entre o número de electrões e de buracos injectados. Este balanço entre electrões e buracos depende, por sua vez, da altura das barreiras de injecção de carga e da mobilidade relativa dos

electrões e buracos, já que os efeitos de acumulação de carga (efeitos de carga espacial) podem modificar a distribuição interna do campo eléctrico ao longo da espessura do LED, alterando por sua vez a largura (mas não a altura) das barreiras. A figura 3 ilustra os processos principais envolvidos na operação de um LED e o papel da altura das barreiras de injecção de carga.

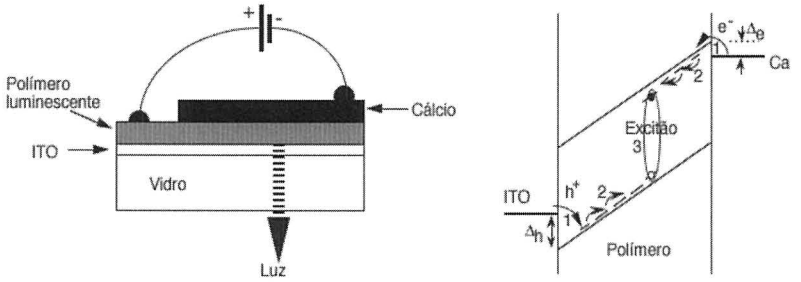


Figura 3 – Estrutura simples de um LED de polímero (e.g. poli(9,9-dioctilfluoreno), PFO) e passos principais do seu funcionamento: 1- injecção de carga; 2-transporte; 3- formação de um excitão por recombinação de um electrão (e^-) e de um buraco (h^+). Evidenciam-se as barreiras de injecção de buracos entre o eléctrodo de ITO (óxido misto de índio e estanho, que é transparente e se usa habitualmente como ânodo) e a HOMO do polímero, Δ_h, e a barreira de injecção de electrões entre o cátodo de cálcio e a LUMO do polímero, Δ_e.

Nesta discussão relativa à formação de um excitão num polímero conjugado não foi incluída a análise do spin. Por excitação fotónica, o spin total do estado excitado é zero, designando-se por isso por excitão singleto. Contudo, quando o excitão é criado por excitação eléctrica, os spins do electrão e do buraco não estão relacionados, pelo que, estatisticamente, há apenas 25% de probabilidade de um par ligado electrão-buraco ter spin total nulo. Refira-se no entanto que, em particular nos LEDs de polímero, mas não nos LEDs fabricados com moléculas ou complexos luminescentes de baixo peso molecular, há evidência experimental e suporte teórico que eleva aquela probabilidade para valores acima de 50%.

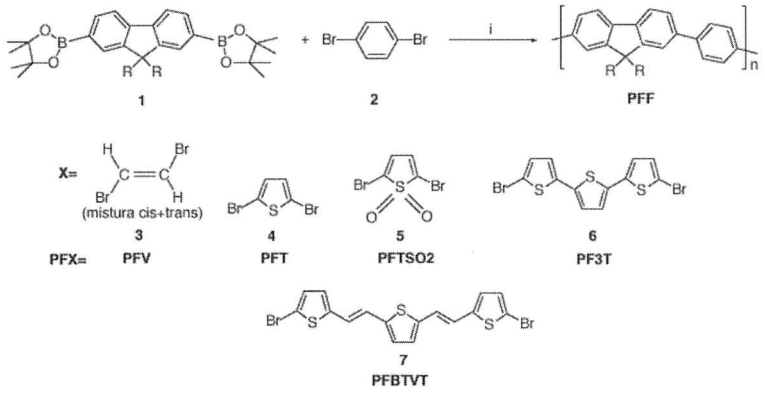
Num polímero, as cargas (electrões e buracos) comportam-se como entidades diferentes das dos semicondutores inorgânicos, no sentido em que a própria estrutura local numa molécula (ângulos e comprimentos de ligação) é alterada por adição de um electrão (formando-se por isso um radical anião) ou de um buraco (formando-se um radical catião). Num polímero conjugado estes radicais carregados designam-se por polarões (ou bipolarões se a carga for dupla)

e correspondem por isso a uma entidade constituída pela carga e pela região "deformada" da cadeia do polímero. Refira-se que a região da cadeia de polímero conjugado que suporta a carga, e que por isso se deforma, se estende habitualmente ao longo de algumas unidades monoméricas.

Iremos aqui apresentar e discutir os resultados que obtivemos para uma série de copolímeros alternados, combinando o 9,9-bis(2'-etilhexil)fluoreno e vários comonómeros (fenilo, vinilo e tiofeno e derivados). Os resultados da caracterização óptica e electroquímica serão discutidos em termos dos efeitos dos comonómeros, realçando a relação estrutura molecular-propriedades. Finalmente, apresentaremos os resultados da utilização dos polímeros obtidos, quer isolados quer misturados com poli(9,9-dioctilfluoreno), PFO, no fabrico de LEDs.

II — SÍNTESE DE COPOLÍMEROS ALTERNADOS

Para a síntese dos copolímeros alternados derivados do fluoreno, seleccionou-se a reacção de acoplamento de Suzuki. Tal como se mostra no esquema I, esta reacção consiste na condensação entre um monómero bromado e outro possuindo um grupo éster de boro, na presença de um catalisador de paládio $\{Pd[P(C_6H_5)_3]_4\}$. Uma descrição mais detalhada das condições reaccionais utilizadas pode ser encontrada nas refs. [7,10].



(i) K_2CO_3(aq)/THF, $Pd[(PPh_3)_4]$, refluxo, no escuro, sob atmosfera de azoto, durante 3 a 7 dias

Esquema I – Via de síntese dos copolímeros alternados poli(fluoreno-*alt*-X) e identificação dos comonómeros **2** a **7** polimerizados com 9,9-bis(2'-etilhexil)fluoreno.

A reacção de polimerização foi efectuada entre o éster de boro do 9,9-di(2'-etilhexil)fluoreno e o comonómero adequado dibromado. Os monómeros **2**, **3** e **4** foram adquiridos à Aldrich. O monómero **5**, 2,5-dibromo-S,S-dióxido-tiofeno, foi preparado usando um procedimento idêntico ao descrito por Furukawa et al. [15]. 5,5''-dibromo-2,2':5'2''-tertiofeno, **6**, e 2,5-bis(2'-bromo-5'-viniltienil)tiofeno, **7**, foram preparados segundo procedimentos descritos nas Ref. [16,17] e [18], respectivamente. O éster de boro do fluoreno, **1**, foi preparado seguindo o procedimento de Ranger e Leclerc [19]. No final da reacção, o polímero foi isolado por precipitação em metanol e sujeito a pelo menos dois ciclos de redissolução em clorofórmio, precipitação em metanol e separação do precipitado. No final, o material isolado foi seco sob vácuo durante 24 horas. Os polímeros obtidos foram caracterizados por ^{1}H- e ^{13}C-RMN, FT-IR e por análise elementar. O peso molecular foi determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) em relação a padrões de poliestireno (tabela I). Os valores obtidos são típicos da reacção de polimerização via Suzuki. São também semelhantes aos obtidos para copolímeros idênticos preparados através da reacção de acoplamento de Stille [20].

TABELA I – Pesos moleculares- média numérica, M_n, e média ponderal, M_w, e índices de polidispersão (PD).

Polímero	M_n	M_w	PD
PFF	12700	50230	3.9
PFV	5400	13300	2.5
PFT	14100	48200	3.4
PFTSO2	8700	27400	3.1
PF3T	2800	4100	1.5
PFBTVT	5300	18500	3.5

III — Caracterização Óptica e Electroquímica

III.1 — Procedimentos

Os polímeros foram caracterizados, quer em soluções diluídas de clorofórmio e também de ciclo-hexano, quer sob a forma de filmes finos, depositados sobre discos de spectrosil usando a técnica de *spin coating*, através da determinação dos espectros de absorção UV/Vis e de fluorescência (ou fotoluminescência, FL). Foram ainda determinados os rendimentos quânticos

de fluorescência (Φ_{FL}) em solução, usando o método relativo, baseado na comparação das áreas dos espectros de fluorescência da amostra e de uma referência [21]. As soluções de polímeros (quer em clorofórmio quer em ciclo-hexano), com uma concentração da ordem de 10^{-6} M (calculada com base na unidade repetitiva), de modo a manter o máximo de absorvância a um valor inferior a 0.1, foram saturadas com argon. Como referências para este cálculo usaram-se o 9,10-difenilantraceno em ciclo-hexano (Φ_{FL} =0.90 [21]), sulfato de quinino numa solução de ácido sulfúrico 0.1M (Φ_{FL} =0.546 [22]) e rodamina 101 em etanol acidificado (Φ_{FL} =0.89[23]), conforme a zona espectral de emissão. Nos cálculos de Φ_{FL} foi tido em conta o índice de refracção das soluções diluídas, considerando-o igual ao do solvente correspondente. Os rendimentos quânticos de FL dos filmes finos (espessura da ordem de 100 nm) foram determinados no Cavendish Laboratory (Cambridge, UK), em colaboração com o Dr. Franco Cacialli, usando uma esfera integradora e seguindo o procedimento descrito por deMello et al [24], por excitação dos filmes com um laser a 325nm ou a 442 nm, dependendo do espectro de absorção.

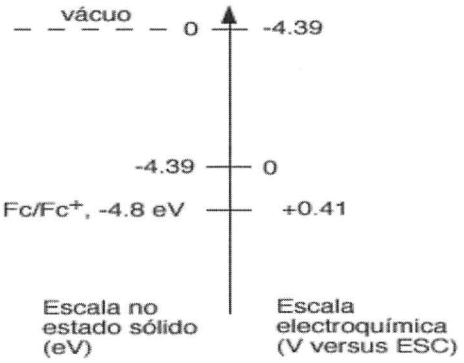


Figura 4 – Relação entre os potenciais de oxidação e redução, determinados em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos, e a energia no estado sólido referida ao nível de vácuo.

A caracterização electroquímica dos copolímeros, sob a forma de filme, envolveu ensaios de voltametria cíclica, visto pretender-se obter, sobretudo, informação sobre o posicionamento energético dos níveis fronteira – HOMO e LUMO, que definem o hiato de energia. Para a realização destes ensaios, usou-se uma solução de tetrafluorborato de tetra-*n*-butilamónio (Bu_4NBF_4) em acetonitrilo desarejado, um eléctrodo saturado de calomelanos como eléctrodo

de referência, um fio de platina como eléctrodo auxiliar e um disco de platina (área de ≈ 0.2 cm^2) como eléctrodo de trabalho. O eléctrodo de referência foi calibrado em relação ao potencial de 0.41 V para o ferroceno, Fc/Fc^+. Como o nível de energia do par Fc/Fc^+ se estima estar localizado 4.8 eV abaixo do nível do vácuo [25], foi possível estimar os valores do potencial de ionização, Ip, e da electroafinidade, EA, com base nas relações: $Ip(eV) = E_{ox}^{onset}(V) + 4.39$ e $EA(eV) = E_{red}^{onset}(V) + 4.39$. Podemos ainda calcular um "hiato electroquímico", $E_{ec}(eV) = E_{ox}^{onset}(V) - E_{red}^{onset}(V)$. Para o traçado dos voltamogramas dos filmes dos copolímeros, estes foram depositados sobre o eléctrodo de trabalho por *solvent casting*.

III.2 — Resultados

A figura 5 compara os espectros de absorção e de FL dos copolímeros em solução diluída de ciclo-hexano e sob a forma de filmes finos.

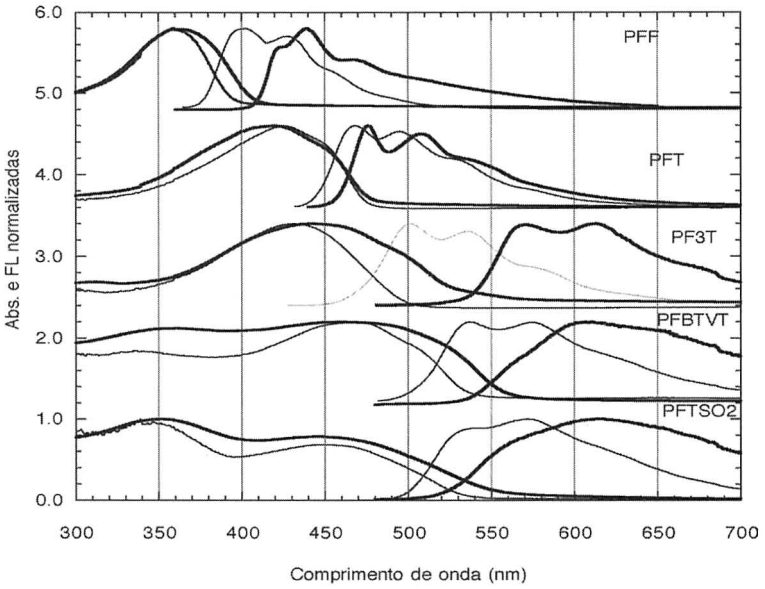


Figura 5 – Espectros de absorção e de FL (obtidos por excitação a um comprimento de onda próximo do correspondente ao máximo de absorção ou, no caso de haver duas bandas de absorção, próximo do máximo da banda de absorção de menor energia) dos copolímeros, quer em solução diluída de ciclo-hexano (linha mais fina) quer sob a forma de filmes finos (linha mais larga).

Uma primeira análise dos espectros obtidos permite concluir que, ao contrário do que acontece habitualmente para fluoróferos (de baixo peso molecular) em solução diluída, em que os espectros de absorção e de fluorescência são a imagem no espelho, um do outro (que corresponde à "acção" do princípio de Franck-Condon), os espectros de absorção não apresentam uma resolução vibrónica tão marcada (estando nalguns casos mesmo ausente) quanto os de fluorescência. Embora os dados da figura 5 respeitem a copolímeros alternados, esta observação é também válida para homopolímeros, como por exemplo para o poli(9,9-dioctilfluoreno). Aliás, esta observação é comum para a generalidade dos polímeros conjugados luminescentes, quer estes se encontrem em solução diluída quer sob a forma de filmes. A explicação para tal reside na ausência de rigidez das cadeias de polímero, ou seja, na sua flexibilidade. Efectivamente, os polímeros em que os espectros de absorção e de fluorescência mais se assemelham à imagem no espelho um do outro são os poli(p-fenileno)s em escada ou LPPP (ver figura 1), em que se impõe a rigidez (e planaridade) das cadeias.

Para abordar esta questão, podemos recorrer a um modelo extremamente simples como é o da partícula numa caixa (ou fosso) de potencial a uma dimensão (caso académico exemplificativo da resolução da equação de Schrödinger): quanto maior for o comprimento da caixa menor é a separação energética entre os níveis de energia consecutivos. Transpondo esta conclusão para um sistema π conjugado (polímero), e considerando que a cadeia de polímero se assemelha a uma caixa unidimensional, esperamos que a separação energética entre o estado fundamental (S_0) e o primeiro estado excitado singleto (S_1) varie de modo inversamente proporcional com o comprimento desse sistema. Esta relação tem aliás sido comprovada em estudos ópticos de oligómeros conjugados de comprimento variável. Não se espera que uma molécula ou cadeia de polímero esteja disposta linearmente, num plano (como seria exigido se o sistema de ligações π estivesse totalmente deslocalizado ao longo de toda a cadeia), quer esta esteja "livre", numa solução diluída de um bom solvente, e menos ainda se estiver constrangida por interacções com moléculas vizinhas, como acontece num filme sólido desse polímero. Os cálculos feitos com o programa Hyperchem® para os copolímeros estudados neste trabalho, para cadeias em fase gasosa, confirmam esta descrição. Por exemplo, a figura 6 mostra a conformação obtida com base neste programa para uma cadeia de PFF com 30 monómeros.



Figura 6 – Conformação de uma cadeia de PFF em fase gasosa, com 30 monómeros, obtida com base no programa Hyperchem ®.

Os polímeros conjugados (com excepção da classe dos polímeros em escada – ver figura 1), assemelham-se assim a uma cadeia de "oligómeros" de comprimento variável, ou seja, a uma distribuição de vários comprimentos de conjugação efectivos. Esta descrição de uma cadeia de polímero conjugado luminescente como uma cadeia de fluoróferos é a mais simples. Ao traçarmos um espectro de absorção UV/Vis, cada um destes oligómeros ou comprimentos de conjugação tem um espectro de absorção ligeiramente diferente, sendo o espectro do polímero a envolvente da soma de todos eles. Por essa razão é muito raro observar a resolução vibrónica no espectro de absorção. Se cada um destes "oligómeros" fosse independente dos "oligómeros" vizinhos, e considerando que, após excitação, não ocorreria uma relaxação da sua energia (processo designado por termalização) nem transferência de energia para "oligómeros vizinhos", então esperar-se-ia que o espectro de fluorescência fosse também um espectro sem qualquer resolução vibrónica. Há contudo dois processos que alteram esta descrição: 1) quando um determinado "oligómero" está no estado excitado, pode acontecer que por alteração da configuração de uma porção adjacente da cadeia, ele se estenda a mais unidades, ficando o estado excitado mais deslocalizado (ou seja, envolvendo agora um "oligómero" maior) – processo de relaxação vibracional; 2) pode ocorrer uma transferência da energia do estado excitado do primeiro "oligómero" para um outro oligómero próximo. Os estudos efectuados indicam que o primeiro mecanismo é eficiente em solução [26,27]. Contudo, o segundo processo, que corresponde a uma transferência de energia de um excitão para outra região da cadeia ou a migração do excitão ao longo da cadeia, é muito ineficiente [28,29]. No estado sólido, face ao congelamento dos movimentos de alteração conformacional (em geral a temperatura de transição vítrea é superior à temperatura ambiente), e face à maior proximidade das cadeias, apenas o segundo processo é muito eficiente, sendo provavelmente este o mecanismo que permite a relaxação energética de

um excitão. Há evidência de que, no estado sólido, um estado excitado de um "oligómero" pode "visitar" uma região de cerca de 10 nm de raio antes de decaír, o que mostra que ele pode efectivamente procurar o local de menor energia que, sem considerar estados intercadeias – que veremos mais adiante, corresponderia ao "oligómero" mais longo, e decairia nesse local. O espectro de emissão seria pois o característico desse local, após ter ocorrido uma estabilização energética do excitão, e já não do "oligómero" inicialmente excitado. Por esta razão, o desvio de Stokes que, para sistemas moleculares (de baixo peso molecular), corresponde à separação energética entre os vibrónicos $0 \leftarrow 0$ da absorção e $0 \rightarrow 0$ da emissão, não pode assim definir-se para estes sistemas "desordenados", já que a separação energética entre a absorção e a emissão envolve também a energia de relaxação conformacional do excitão. Refira-se ainda que mesmo na hipótese de termos uma cadeia muito longa, em que a deslocalização π fosse efectiva ao longo de todo o seu comprimento, há resultados teóricos que mostram que o excitão estaria apenas deslocalizado ao longo de alguns monómeros (tipicamente cerca de 5 a 6 unidades). Nesta descrição está implícito que consideramos que o electrão e o buraco não são livres (o que poderia acontecer se, como acontece por exemplo nos semicondutores inorgânicos, houvesse efectivamente bandas que envolvessem "todo" o cristal), mas que formam um par ligado por interacção de Coulomb. A intensidade da ligação entre o electrão e o buraco está no cerne da discussão entre a visão excitónica e a do modelo de bandas deslocalizadas destes sistemas. Estudos de microscopia atómica parecem confirmar que por excitação óptica se forma de facto um par ligado electrão-buraco e não um par de duas cargas livres (o buraco na banda de valência e o electrão na banda de condução). O hiato determinado a partir dos espectros de absorção será assim inferior ao hiato "monopartícula", que corresponderia à separação energética HOMO-LUMO, sendo essa diferença a energia de ligação entre o electrão e o buraco (cujo valor varia entre 0, no contexto do modelo de bandas e um valor comumente aceite de ca. 0.5 eV, no modelo excitónico).

Na situação descrita, o excitão poderá deslocar-se ao longo da cadeia antes de decair. Contudo, estudos experimentais mostram que essa mobilidade não é muito grande, ou que, pelo menos, é muito menor do que a que se verifica no estado sólido.

Num copolímero do tipo estatístico, em que haja blocos de menor hiato (dispostos de forma irregular ao longo da cadeia), os excitões terão tendência para se transferirem para esses blocos e decaírem aí. Este processo é muito

eficiente no estado sólido. Se o copolímero combinar, alternadamente, monómeros de diferentes hiatos, é necessário atender ao grau de interacção entre os níveis electrónicos dos dois monómeros. Estudos teóricos comprovam a previsão de que se houver uma diferença energética significativa entre os níveis electrónicos fronteira (HOMO e LUMO) de cada um dos dois comonómeros, como acontece por exemplo com 9,9'-dioctilfluoreno (FO) e com o benzotiadiazole (BT) [30], então a HOMO e/ou LUMO de um dímero formado com estas duas unidades não estará igualmente distribuída entre os dois comonómeros. No polímero correspondente, poli(9,9'-dioctilfluoreno-*alt*-benzotiadiazole) ou F8BT (ver figura 7), o excitão pode assim transferir-se e localizar-se quase essencialmente no monómero de menor hiato em vez de se distribuir pelos dois comonómeros. O espectro de absorção pode assim ter duas bandas de absorção, correspondentes à criação de um excitão em cada um dos dois sítios.

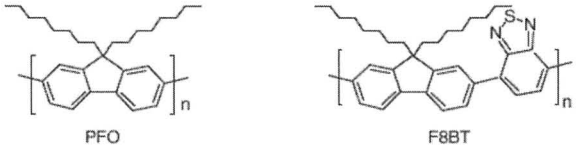


Figura 7 – Unidades repetitivas do poli(9,9'-dioctilfluoreno), PFO, e do poli(9,9'-dioctilfluoreno-*alt*-benzotiadiazole), F8BT.

TABELA II – Propriedades ópticas e electroquímicas dos copolímeros. Os potenciais de início de oxidação e de redução são relativos ao eléctrodo saturado de calomelanos.

Polímero	$E_{g,\,opt}$ (eV)	Φ_{FL}(%) (C_6H_{12})	Φ_{FL}(%) ($CHCl_3$)	Φ_{FL}(%) filme	E_{ox}^{onset} (V)	E_{red}^{onset} (V)	E_{ec} (eV)
PFF	2.94	100[a]	96[a]	9.4	1.45	-2.00	3.45
PFV	2.65	11[b]	9[b]	0.2	1.14	-1.75	2.89
PFT	2.54	61[b]	51[b]	3.2	1.10	-1.55	2.65
PF3T	2.30	53[c]	37[c]	8.1	1.00	-1.58	2.58
PFBTVT	2.20	14[c]	11[c]	0.8	0.85	-1.50	2.35
PFTSO2	2.19	19[c]	16[c]	0.5	1.23	-1.45	2.68

Referências para o cálculo de Φ_{FL}: [a] -9,10-difenilantraceno; [b] -sulfato de quinino; [c] -rodamina 101

A tabela II resume as características ópticas dos copolímeros bem como os potenciais de oxidação e de redução. O hiato de energia óptico, $E_{g,\,opt}$, foi

obtido a partir do comprimento de onda correspondente ao ínicio da banda de absorção de filmes dos copolímeros.

A informação da figura 5 e os dados da Tabela II mostram uma clara dependência das propriedades ópticas e electroquímicas da natureza do comonómero X, copolimerizado com o fluoreno. A figura 8 realça essa dependência no que se refere ao posicionamento energético de Ip e de EA. Nessa figura indicam-se as funções de trabalho do ITO (≈4.8 eV) e do Ca (≈2.9 eV), para melhor se evidenciar a relevância dessa evolução para a operação de um LED onde esses polímeros sejam incorporados como camada electroluminescente.

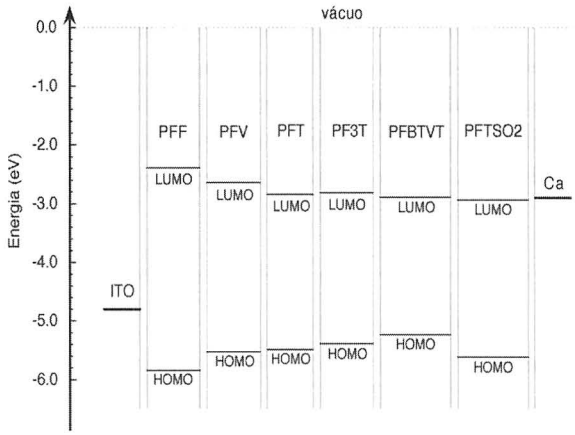


Figura 8 – Posicionamento energético dos níveis fronteira (HOMO e LUMO) dos copolímeros PFX estimado a partir dos estudos de voltametria cíclica, ou seja, as energias são: E(HOMO)=-Ip e E(LUMO)≈-EA.

IV — RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS COPOLÍMEROS.

O homopolímero poli(9,9-bis(2'-etilhexil)fluoreno) [31, 32], possui um espectro de absorção e de emissão que, em solução, se encontra ligeiramente desviado para o vermelho em relação ao copolímero PFF, sugerindo a existência de uma maior desordem conformacional para o PFF.

Na sequência da discussão anterior, a análise do efeito da natureza do comonómero X sobre as propriedades ópticas será feita com base no previsível efeito dessa natureza sobre os hiatos HOMO-LUMO associados aos vários segmentos conjugados que se possam considerar na cadeia. Discutimos

anteriormente que, um homopolímero, em consequência da existência de desordem conformacional, poderá ser descrito como um conjunto de fluoróferos ligados, em que cada um deles pode ter um comprimento de conjugação diferente (assemelhando-se o polímero a um conjunto de oligómeros). A introdução de um comonómero, de forma alternada, introduz um grau de liberdade adicional que corresponde ao grau de deslocalização da HOMO e LUMO entre os dois comonómeros. Comparando o espectro de absorção do PFO e do F8BT, verifica-se que na mesma região espectral o F8BT apresenta duas bandas de absorção, ao contrário do PFO (ver figura 9). Como no F8BT há uma grande assimetria no que se refere à contribuição dos dois monómeros 9,9'-dioctilfluoreno (FO) e benzotiadiazole (BT) para a LUMO particularmente, a observação de duas bandas de absorção corresponde, provavelmente, à absorção de cada um dos dois monómeros perturbada pela presença do segundo. A evidência de uma emissão de fluorescência residual do F8BT em solução diluída, quando se excita na banda de maior energia, sugere que esta banda de absorção a maior energia não corresponde a uma transição S_0-S_2 [33].

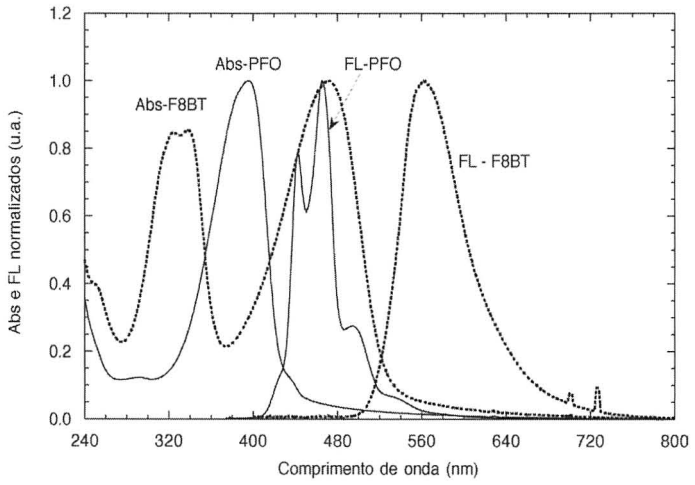


Figura 9 – Comparação dos espectros de absorção e de FL do PFO (linha contínua) e F8BT (tracejado), obtidos em filmes finos.

No caso dos copolímeros aqui apresentados (esquema I), com excepção de PFBTVT e de PFTSO2, todos apresentam uma única banda de absorção na mesma região espectral. Esta observação indica que nos casos de PFF, PFT, PF3T haverá uma relativa deslocalização da HOMO e LUMO entre o fluoreno

e o copolímero X. Verifica-se que a substituição do grupo fenilo por um grupo tienilo reduz o hiato, deslocando quer a absorção quer a emissão para o vermelho. Esta evolução reflecte o efeito indutivo do grupo tienilo, que é electronicamente mais rico do que o fenilo, reduzindo o hiato (tabela II). Consequentemente, o potencial de ionização diminui. Uma redução semelhante do hiato de energia foi observada por Ranger e Leclerc [19] em copolímeros equivalentes, em que é usado o 9,9-dioctilfluoreno. A evolução posterior quando o comonómero X é um tertienilo (3T), é interpretada pela redução do hiato deste monómero face ao tienilo devido a um aumento de deslocalização. Tal induz uma redução do hiato do copolímero face a PFT e o desvio para o vermelho dos espectros de absorção e de emissão. Quando em vez de 3T se usa o monómero BTVT, ocorre um aumento adicional do comprimento de conjugação acentuando, provavelmente, a diferença energética entre os seus níveis fronteira e os do 9,9-bis(2'-etilhexil)fluoreno. O facto de agora, na mesma região espectral, o espectro de absorção apresentar duas bandas, parece indicar uma situação semelhante à do F8BT, com possível assimetria de deslocalização da HOMO e da LUMO entre os dois monómeros quando estes se ligam. O desvio adicional para o vermelho do espectro de absorção e de emissão (quando o copolímero é excitado na segunda banda de absorção), face a PF3T, e a redução do hiato, parecem ser pois uma consequência de um menor hiato do monómero BTVT e de uma localização do excitão nesse segmento (onde decai).

Curiosamente, a utilização do comonómero S,S-dióxido de tienilo (TSO2) tem um efeito muito semelhante ao de BTVT. O monómero TSO2 foi escolhido na sequência de estudos efectuados por Barbarella et al. [34,35] em oligotiofenos, verificando-se que promovia um desvio para o vermelho do espectro de emissão face aos análogos oligotiofenos e ainda um aumento da sua electroafinidade (o que conduz a uma redução da barreira de injecção de electrões quando incorporados em LEDs). Além disso, verificou-se que conduz a um aumento da eficiência de luminescência [36]. O espectro de absorção de PFTSO2 apresenta também duas bandas de absorção na região entre 300 e 600 nm, sendo o hiato semelhante ao de PFBTVT. A incorporação de unidades TSO2 em copolímeros de fluoreno foi também estudada por Beaupré e Leclerc [37], verificando-se que os espectros de absorção desses copolímeros exibem também duas bandas de absorção na mesma região espectral. Tal como se mostra na tabela II, PFTSO2 e PFBTVT são os copolímeros que exibem uma maior EA.

Os rendimentos de fluorescência (tabela II) variam significativamente com a unidade X copolimerizada com o fluoreno, variando de cerca de 100% para o PFF até 11% para o PFV. Há um ligeiro efeito da polaridade do solvente sobre os valores de Φ_{FL}, sendo maiores no solvente apolar [38]. Contudo a variação com a natureza do comonómero X é igual nos dois solventes. A redução de Φ_{FL} de PFF para PFT (de 100% para 61%) é atribuída ao efeito de átomo pesado do enxofre, que favorece o cruzamento intersistemas para estados (excitados) tripleto (T_1). Uma redução equivalente foi observada por Ranger e Leclerc [19] para copolímeros equivalentes com base no 9,9-dioctilfluoreno. A importância do efeito de átomo pesado, do enxofre, na eficiência de cruzamento intersistemas em politiofenos foi também evidenciada por Cadby et al. [39]. A posterior redução de Φ_{FL} de PFT para PF3T e ainda mais para PFBTVT, está muito provavelmente associada a um reforço deste efeito.

A causa da redução de Φ_{FL} de PFT para PFTSO2 não está ainda estabelecida, estando em curso estudos complementares. Refira-se no entanto que o valor obtido de 19% para Φ_{FL} (PFTSO2) em ciclo-hexano é significativamente superior ao referido por Beaupré e Leclerc [37] para dois copolímeros de 9,9-dihexilfluoreno com unidades TSO2 incorporadas (5%).
Os rendimentos de fluorescência dos copolímeros no estado sólido são muito inferiores aos obtidos em solução. Esta forte redução de eficiência é comummente observada e resulta essencialmente das interacções no estado sólido que favorecem a mobilidade dos excitões, sondando mais espaço antes de decaírem, sendo maior a probabilidade de encontrarem locais de extinção. Por vezes, a formação de estados intercadeias, como agregados e excímeros, de menor energia e de menor eficiência emissiva, também funcionam como centros de extinção da fluorescência. Nestes copolímeros não temos, contudo, qualquer evidência para a formação de tais estados. Em consequência do método de síntese, as cadeias devem possuir átomos de bromo terminais, já que por RMN não se encontra evidência para a presença dos ésteres de boro, que verificámos serem estáveis nas condições reaccionais usadas. Os átomos de bromo, favorecem o cruzamento intersistemas, actuando como aniquiladores da luminescência. Como o peso molecular dos polímeros é moderado, significa que teremos uma concentração relativamente elevada de átomos de bromo num filme, havendo por isso uma probabilidade significativa de os excitões os encontrarem e serem aí aniquilados, com a consequente perda de emissão de luz. Além desta redução de Φ_{FL}, na passagem de solução diluída para estado sólido, ocorre também um desvio para o vermelho dos espectros de emissão de

todos os copolímeros, o que se atribui ao efeito das interacções entre cadeias. Um aumento da planaridade das cadeias no estado sólido é também uma causa provável deste desvio espectral.

V — PROPRIEDADES ELECTROLUMINESCENTES.

Para avaliar o desempenho dos copolímeros, foram preparados LEDs "monocamada" que consistem num filme fino do polímero (cerca de 100 nm de espessura) depositado sobre ITO e com cátodos de cálcio (depositado termicamente sob vácuo e manuseado numa caixa de luvas), e que se representam simplificadamente como ITO/Copolímero/Ca. A camada de cálcio é ainda recoberta com uma camada protectora de alumínio, dada a reactividade do cálcio por exposição ao ar e à humidade. Apesar desta instabilidade, o que obriga ao manuseamento dos LEDs em atmosfera inerte, a escolha do cálcio para material de cátodo resulta do facto de a sua função de trabalho (cerca de 2.9 eV) ser próxima da EA dos copolímeros. A barreira para a injecção de electrões é assim minimizada, sendo por isso de prever que os LEDs com cátodos de cálcio sejam mais eficientes do que os fabricados com cátodos de alumínio. Este é mais usado por ser estável, mas tem uma função de trabalho mais elevada (cerca de 4.3 eV). Os resultados da caracterização dos LEDs ITO/Copolímero/Ca encontram-se resumidos na tabela III. A intensidade da luz emitida é dada em candelas/m^2 e a eficiência quântica interna corresponde à percentagem de fotões emitidos por carga injectada.

TABELA III – Características dos LEDs fabricados com os coplímeros.

ITO/Polímero/Ca	$L^{on}(V)^a$	$L_{máx}{}^b$ (cd/m^2)	Eficiência[c] (cd/A)	Φ_{EL} (%)[d]
PFF	20	8	0.012	$5 \times 10\text{-}2$
PFV	19	1	0.0003	$8 \times 10\text{-}4$
PFT	19	55	0.004	$9 \times 10\text{-}3$
PF3T	9	38	0.005	$2 \times 10\text{-}2$
PFBTVT	10	10	0.002	$8 \times 10\text{-}3$
PFTSO2	20	0.2	0.0003	$1 \times 10\text{-}3$

[a] - Tensão a que se inicia a emissão de luz;
[b] - Luminância máxima (intensidade de luz emitida por unidade de área),
[c] - Eficiência fotométrica; d-Eficiência quântica interna

Os resultados da tabela III são muito modestos, quer em termos da eficiência quântica quer em termos da intensidade de luz máxima emitida (para efeitos comparativos refira-se que a luminância de uma lâmpada fluorescente é de cerca de 100 cd/m^2). Há essencialmente dois factores que justificam o fraco desempenho destes LEDs: 1) limitações de transporte de carga, que se reflectem em valores de tensão de início de emissão elevados e em baixos valores de corrente que circula através dos díodos, e 2) forte extinção da luminescência no estado sólido (como se mostra na Tabela II). Esta análise sugere que é possível melhorar significativamente o desempenho de LEDs fabricados com estes copolímeros. Para tal, a estratégia seguida consistiu na dispersão de PF3T e PFTSO2 em PFO. O PFO é um bom transportador de buracos, facilitando assim o transporte de carga para as cadeias de PF3T e PFTSO2 e, consequentemente, aumentando a probabilidade de formação de excitões. Além disso, o PFO possui um hiato de energia maior do que o de qualquer dos dois copolímeros (ver figura 10) [40]. Como a HOMO do PFO tem menor energia, os buracos que forem injectados na HOMO do PFO terão tendência a transferir-se para a HOMO dos copolímeros. Por outro lado, como a LUMO do PFO tem maior energia do que a LUMO de qualquer dos dois copolímeros, os electrões que forem aí injectados terão tendência para se transferirem para a LUMO dos copolímeros. Ou seja, os copolímeros actuarão como ratoeiras para as cargas, resultando numa maior probabilidade de formação de excitões. Mesmo que ocorra formação de excitões nas cadeias de PFO, estes podem transferir-se para as cadeias de PF3T ou de PFTSO2, onde o hiato é menor, e decaírem radiativamente nesses locais. Há assim um confinamento dos excitões nas cadeias de PF3T ou de PFTSO2, dispersas no seio da matriz de PFO (componente maioritário), reduzindo a probabilidade de se aniquilarem em locais de extinção. Resultados obtidos em estudos de fluorescência resolvida no tempo [41] confirmaram esta descrição de excitões confinados nas cadeias de PF3T ou de PFTSO2 (dispersas no PFO). Refira-se que o facto de ambos os níveis HOMO e LUMO dos copolímeros (hóspedes) estarem dentro do hiato de energia (entre a HOMO e a LUMO) do PFO corresponde ao arranjo adequado para que os excitões que se formem nas cadeias de PFO se transfiram para as cadeias dos copolímeros. Se porventura a HOMO do copolímero estivesse abaixo da HOMO do PFO ou a LUMO do copolímero hóspede estivesse acima da LUMO do PFO, sendo o hiato de energia do copolímero inferior ao do PFO, e desde que a diferença de energias entre esses níveis fosse superior à energia de ligação do excitão, seria de prever que, em vez da

transferência do excitão ocorresse a sua separação (no electrão e no buraco) ficando cada um dos dois polímeros da mistura com sua carga [42]. Este é o esquema energético que está na base do aumento da eficiência das células fotovoltaicas fabricadas com misturas de polímeros.

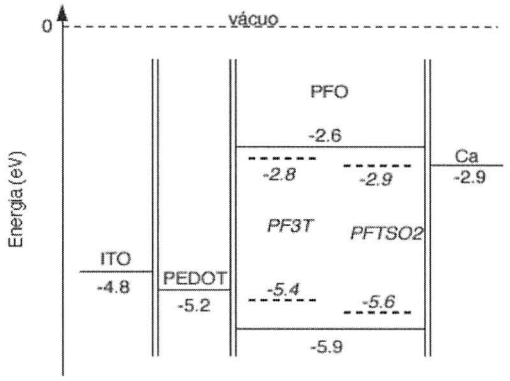


Figura 10 – Posicionamento energético dos níveis fronteira dos materiais de eléctrodo e dos polímeros usados no fabrico dos LEDs de mistura.

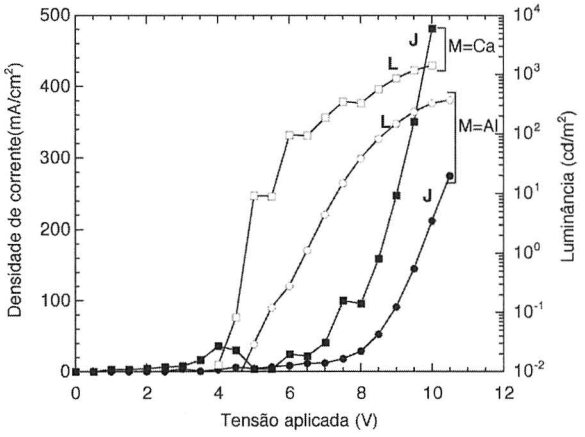


Figura 11 – Densidade de corrente (J,símbolos a cheio) e luminância (L) de LEDs ITO/PEDOT/PFO+PF3T/M, com M=Ca e Al, em função da tensão aplicada.

Os LEDs foram preparados com uma camada de transporte de buracos constituída por poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com ácido poli(estireno sulfónico), PEDOT-PSS, que possui uma função de trabalho de 5.2 eV [43],

reduzindo por isso a barreira de injecção de buracos em relação ao uso de ITO. As misturas PFO+PF3T e PFO+PFTSO2 foram preparadas com um teor de copolímero de 5% em massa, sendo a espessura dos filmes respectivos de 95 nm e 80 nm. Os resultados obtidos (figura 11 e Tabela IV) mostram de facto uma melhoria assinalável do desempenho destes LEDs face aos preparados com os copolímeros PF3T e PFTSO2 puros [41].

TABELA IV – Características de LEDs.

LED	Φ_{EL}(%) [a]	$L_{máx}$ (cd/m2)
ITO/PEDOT/PF3T/Ca	0.14	21
ITO/PEDOT/PFO+PF3T/Ca	0.99	1500
ITO/PEDOT/PFTSO2/Ca	4.05×10^{-3}	5.3
ITO/PEDOT/PFO+PFTSO2/Ca	0.63	1500

[a] – Eficiência quântica interna

Tal como se mostra na figura 12, o espectro de emissão (ou de electroluminescência) dos LEDs é essencialmente o espectro de emissão do copolímero hóspede, havendo apenas uma emissão residual na região espectral da emissão do PFO.

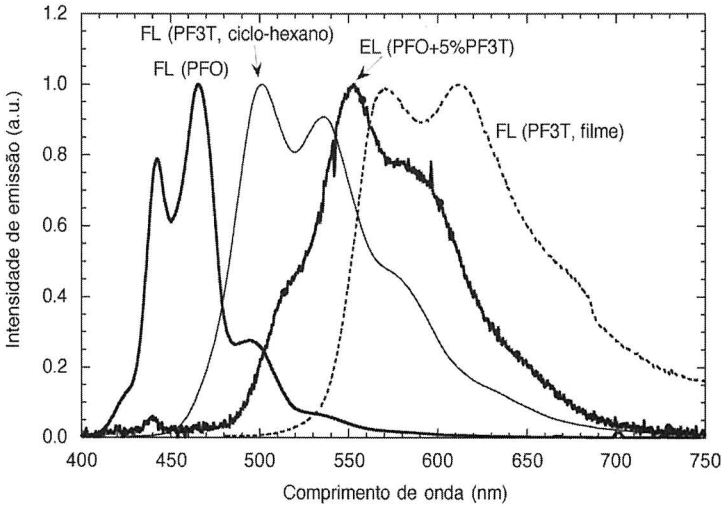


Figura 12 – Espectro de EL do LED ITO/PEDOT/PFO+PF3T/Ca. Para comparação são também mostrados os espectros de fluorescência de filmes de PFO e de PF3T, puros, e o espectro de fluorescência do PF3T em solução de ciclo-hexano.

Tal como se mostra na figura 12, a banda principal do espectro de EL do LED ITO/PEDOT/PFO+PF3T/Ca, com máximo a cerca de 550 nm, é atribuída à emissão das cadeias de PF3T dispersas no PFO. Além disso, pode concluir-se que há apenas uma pequena emissão na região de emissão do PFO puro, o que permite concluir que a maioria dos excitões decaem de facto nas cadeias do copolímero hóspede de PF3T. Podemos ainda concluir que o espectro de emissão de cadeias de PF3T isoladas, no seio do PFO, ocorre sensivelmente a meio da região espectral que separa o espectro de emissão do PF3T em solução do espectro de emissão de filmes de PF3T puro. Apesar de estarmos numa fase condensada, em que as cadeias estão sujeitas a interacções com as cadeias vizinhas e eventualmente "congeladas" em conformações que em média originam maiores comprimentos de conjugação efectivos, o facto de os excitões estarem confinados às cadeias de PF3T, com uma menor influência das cadeias vizinhas do que num filme de PF3T puro, leva a uma situação intermédia de estabilização energética dos estados excitados. Refira-se ainda que não podemos excluir totalmente a existência de algumas interacções entre cadeias de PF3T na mistura com PFO. Os fenómenos de segregação e de separação de fases são muito comuns em misturas de polímeros. Por isso, pode de facto acontecer que, pelo menos nalgumas regiões dos filmes, haja uma maior concentração ou mesmo aglomeração de cadeias de PF3T. Não se observaram indícios de tais efeitos nos filmes de PFO+PF3T nem de PFO+PFTSO2, mas, para os excluir, é necessário efectuar estudos mais aprofundados. A técnica de microscopia de força atómica tem-se revelado bastante eficiente para caracterização dos efeitos de separação de fases em misturas de polímero, embora haja situações em que esta técnica não tenha sido capaz de fornecer a informação adequada [44].

VI — CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho aqui descrito insere-se numa linha de investigação em curso no nosso grupo, e em muitos outros grupos de investigação, com o objectivo de optimizar as propriedades dos polímeros electroluminescentes: propriedades luminescentes, de transporte de carga, da estabilidade térmica e fotoquímica. Além do interesse puramente científico, pretende-se que estes materiais possam ser incorporados em dispositivos com real interesse tecnológico.

A optimização dos LEDs (do ponto de vista da eficiência, tensão de operação e luminância máxima e ainda do tempo de vida) e a sua integração em *displays* envolve, além da selecção dos polímeros e suas combinações, um trabalho de "arquitectura" electrónica e também óptica. As interfaces assumem aqui um papel preponderante. A capacidade de modificar as superfícies dos eléctrodos, nomeadamente do ITO, quer por processos químicos quer recorrendo à auto-organização de moléculas com polaridade e hidrofobicidade controladas (permitindo um controle fino quer das barreiras de injecção de carga quer da adesão dos polímeros a esses eléctrodos), tem permitido uma significativa melhoria do desempenho dos LEDs. O desenvolvimento de processos de *patterning*, necessários para o fabrico de pixéis, passa também pela síntese de polímeros com actividade ou fotoactividade específica para essa manipulação.

As células fotovoltaicas e os fotodíodos constituem o segundo grande grupo de dispositivos fabricados com base nestes materiais. A evolução do seu desempenho tem seguido de perto a verificada para os LEDs, já que em grande parte tem sido devida ao progresso na obtenção de novos materiais ou da melhoria da sua pureza.

Os transístores e circuitos electrónicos constituem um terceiro grupo de grandes aplicações dos polímeros conjugados. Os progressos conseguidos com a preparação de novos materiais e controle do seu arranjo tem sido também fantásticos.

Merece também realce a procura, ainda sem sucesso, de *lasers* de injecção de carga à base de polímero. O efeito laser por excitação fotónica foi já observado em vários polímeros e oligómeros, mas não foi ainda observado efeito *laser* por excitação eléctrica. Embora haja investigadores que sugiram que há limitações intrínsecas dos polímeros conhecidos que impedem tal processo, outros continuam com essas pesquisas.

Finalmente, é de referir que do ponto de vista do estudo fundamental, nesta área dos polímeros conjugados (particularmente dos luminescentes) muito trabalho está ainda em curso, não sendo de excluir que a obtenção de novos materiais promova uma actividade contínua neste campo. Em particular, a investigação da fotofísica dos polímeros conjugados luminescentes, tem-se mostrado bastante profícua. É de referir, pela relevância na operação dos LEDs e também pelo seu papel na estabilidade fotoquímica dos polímeros, o estudo dos estados excitados tripleto [45].

Desta breve análise às perspectivas de aplicações dos polímeros conjugados, e aos desafios que se colocam ainda do ponto de vista do desenvolvimento de

novos materiais, ressalta a necessidade de controlar as suas propriedades através da "manipulação" molecular. Embora se trate, como se referiu, de uma área de investigação transdisciplinar, os químicos assumem aqui um papel de grande relevo. Os polímeros congregam vários graus de liberdade, no que se refere à exploração da relação entre estrutura e propriedades. Assim, a composição química dos monómeros e a forma como eles se arranjam ao longo das cadeias (arquitectura molecular) determinam, em grande medida, as propriedades electrónicas e ópticas dos polímeros. Um terceiro grau de liberdade é o controle da organização supramolecular das cadeias. Os estudos sobre auto-organização de polímeros têm sido particularmente desenvolvidos em copolímeros de bloco não conjugados [46], e será sobretudo importante, do ponto de vista da exploração das propriedades electrónicas e optoelectrónicas, que este estudo ganhe uma maior incidência sobre os polímeros conjugados e luminescentes.

VII — BIBLIOGRAFIA

[1] H. Naarman, N. Theophilou. *Synth. Met.* **1987**, 22,1.

[2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.

[3] J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes. *Nature* **1990**, 347, 539.

[4] R.H. Partridge. *Polymer* **1983**, 24, 733-762.

[5] N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend. *Nature* **1996**,382, 695.

[6] C.D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz. *Nature* **2003**,421, 829.

[7] A. Charas, *Tese de Doutoramento*, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Junho **2002**.

[8] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, L. Alcácer, F. Cacialli. *Chem. Comm.* **2001**, 1216.

[9] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, L. Alcácer, F. Cacialli. *Synth. Met.* **2002**, 127, 251.

[10] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, L. Alcácer, S.F. Lim, R.H. Friend, F. Cacialli. *Polymer* **2003**, 44, 1843.

[11] D.D.C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. Grice. *SPIE Proc.* **1997**, 3145, 254.

[12] U. Lemmer, S, Heun, R.F. Mahrt, U. Scherf. M. Hopmeier, U. Siegner, E.O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 373.

[13] E.J. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374.

[14] *Primary photoexcitations in conjugated polymers: molecular exciton versus semiconductor band model*, N.S. Sariciftci, ed., World Scientific, Singapore, **1997**

[15] N. Furukawa, H. Hoshiai, T. Shibutani, M. Higaki, F. Iwasaki, H. Fujihara. *Heterocycles* **1992**, 34, 1085.

[16] P.A. Chaloner, S.R. Gunutunga, P.B. Hitchcock. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1597.

[17] P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. Effenberger. *Synthesis* **1993**, 1099.

[18] Von G. Kossmehl, M. Härtel, G. Manecke. *Makromol. Chem.* **1970**, 131, 15.

[19] M. Ranger, M. Leclerc. *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 1571.

[20] U. Asawapirom, R. Güntner, M. Forster, T. Farrel, U. Scherf. *Synthesis* **2002**, 1136.

[21] S.R. Meech, D. Phillips. *J. of Photochem.* **1983**, 23, 195.

[22] W. H. Melhuish. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 229.

[23] E.J.N. Pereira, M.N. Berberan-Santos, A. Fedorov, M. Vincent, J. Gallay, J.M.G. Martinho. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1600.

[24] J.C. de Mello, H.F. Wittmann, R.H. Friend. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 230.

[25] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R.F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsh, J. Daub. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551.

[26] F.B. Dias, A.L. Maçanita, J.S. de Melo, H.D. Burrows, R. Güntner, U. Scherf, A.P. Monkman. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7119.

[27] C.F. Wang, J.D. White, T.L. Lim, J.H. Hsu, S.C. Yang, W.S. Fann, K.Y. Peng, S.A. Chen. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 035202.

[28] D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G.D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen, J.L. Brédas. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 10982.

[29] C.F. Wang, J.D. White, T.L. Lim, J.H. Hsu, S.C. Yang, W.S. Fann, K.Y. Peng, S.A. Chen. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 035202.

[30] J. Cornil, I. Gueli, A. Dkhissi, J.C. Sancho-Garcia, E. Hennebicq, J.P. Calbert, V. Lemaur, D. Beljonne, J.L. Brédas. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118,6615.

[31] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher. *Macromolecules* **2000**, 33, 4490.

[32] D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner, U. Scherf. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10007.

[33] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, L. Alcácer, resultados não publicados.

[34] G. Barbarella, O. Pudova, C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Bongini. *J. Org. Chem.* **1998,** 63, 1742.

[35] G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5497.

[36] G. Gigli, G. Barbarella, L. Favaretto, F. Cacialli, R. Cingolani. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 439.

[37] S. Beaupré, M. Leclerc. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 192.

[38] K.-M. Bark, R. K. Forcé. *Spectrochim. Acta* **1993**, 49A, 1605.

[39] A.J. Cadby, C. Yang, S. Holdcroft, D.D.C. Bradley, P.A. Lane. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 57.

[40] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, H. Antoniadis. *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 3343.

[41] A. Charas, J. Morgado, J.M.G. Martinho, A. Fedorov, L. Alcácer, F. Cacialli. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3523.

[42] J.J.M. Halls, J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Silbey, D.-H. Hwang, A.B. Holmes, J.-L. Brédas, R.H. Friend. *Phys. Rev. B,* **1999**, 60, 5721.

[43] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast.*Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1679.

[44] J. Morgado, E. Moons, R. H. Friend, F. Cacialli. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 810.

[45] A.P. Monkman, H.D. Burrows, L.J. Hartwell, L.E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 1358.

[46] D.G. Bucknall, H.L. Anderson. *Science* **2003**, 302, 1904.

(Página deixada propositadamente em branco)

Michael J. Smith *
M. Manuela Silva
Sandra C. Barros

IV.3 — ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS: PREPARAÇÃO E COMPORTAMENTO

I — INTRODUÇÃO

De uma maneira geral, pode considerar-se um electrólito polimérico qualquer mistura de polímero hospedeiro com um sal, que conduz ionicamente. Dentro desta classe de materiais existem várias sub-classes. Um exemplo destes materiais são as membranas ionómeras, que podem ser utilizadas como resinas de troca protónica [1]. As membranas de polímeros hidratados, condutores de protões, também têm sido investigadas como componentes de células de combustível [2]. Diversas células primárias e secundárias comerciais, já utilizam como electrólito membranas poliméricas com elevadas quantidades de plasticizantes [3]. Estes materiais podem ser considerados como electrólitos líquidos imobilizados pelo componente polimérico. Mais recentemente, os resultados de estudos de composições de elevada concentração de sal em solventes poliméricos, designadas por "salt-in-polymer electrolytes" [4] têm atraído atenção como possíveis componentes em células avançadas. Os materiais considerados nesta contribuição são electrólitos poliméricos sólidos, frequentemente descritos como "secos" ou "sem solvente", e são os mais simples a nível da composição uma vez que contêm apenas polímero e sal. Dada a importância de conseguir elevadas condutividades em electrólitos com aplicações práticas, alguns dos resultados obtidos com filmes poliméricos com aditivos plasticizantes são também apresentados.

Pode considerar-se que a investigação no domínio dos electrólitos poliméricos sólidos (designados por SPEs) teve início em 1973, quando Wright [5] divulgou os resultados do seu estudo da formação de complexos cristalinos entre metais alcalinos e poli(óxido de etileno) de elevado peso molecular

* Centro de Química, Universidade do Minho, Braga, Portugal

(abreviado por PEO). Poucos anos depois foi descoberto que estes sistemas eram capazes de suportar níveis moderados de condutividade iónica [6]. Na opinião de muitos investigadores, o reconhecimento do potencial desta nova classe de materiais sólidos condutores iónicos, como componentes de baterias avançadas, só ocorreu vários anos mais tarde quando Armand [7, 8] caracterizou vários sistemas de electrólitos baseados numa série de sais de lítio.

As primeiras composições de materiais SPE foram designadas por PEO_nLiX, onde n indica o número de moles de oxigénio (na unidade repetitiva do polímero hospedeiro CH_2CH_2O) por mole de sal LiX. No entanto, os valores de condutividade obtidos nestes electrólitos poliméricos eram modestos, comparados com os dos electrólitos sólidos tradicionais [9]. As vantagens das estruturas poliméricas (a facilidade de serem processados sob a forma de um filme fino flexível e o baixo custo de produção), aliadas à boa estabilidade térmica e à compatibilidade mecânica e electroquímica com os materiais anódicos e catódicos utilizados, foram suficientes para atrair a atenção de muitos investigadores. O comportamento destes materiais era muito diferente do comportamento dos electrólitos sólidos tradicionais, apresentados sob a forma de sólidos cristalinos ou vidros [9]. Estas diferenças, ou talvez a tentativa de explicar o comportamento dos SPEs à luz do comportamento dos materiais já conhecidos, atrasou o aprofundamento do conhecimento sobre as propriedades dos electrólitos poliméricos.

Nas últimas duas décadas assistiu-se a uma evolução explosiva do mercado de equipamento electrónico portátil. O dispositivo que mais sobressaiu destes novos aparelhos é certamente o telefone portátil, embora também tivessem surgido, mais recentemente, muitos outros dispositivos portáteis que requerem uma fonte de energia apropriada. A contínua evolução de equipamentos torna necessário um melhoramento, também contínuo, das especificações técnicas das células primárias e secundárias. Os recursos financeiros investidos no desenvolvimeto de electrólitos poliméricos e o número de patentes registadas cada ano neste domínio, demonstram bem a convicção da comunidade científica de que estes materiais serão a base de futuras células. O sucesso comercial de qualquer célula, primária ou secundária, resulta de uma série de compromissos entre parâmetros operacionais que frequentemente são mutuamente antagónicos. Uma célula ideal deve possuir elevada densidade de energia e/ou potência, ter um extenso tempo de vida de armazenamento (*shelf-life*), ser capaz de funcionar durante muitos ciclos de carga/descarga, resistir ao abuso por parte dos consumidores, ser segura em relação ao ambiente e ainda

ter um baixo custo de produção [10, 11]. As células baseadas em filmes finos de electrólito polimérico podem ser montadas em configurações bipolares, eficientes em termos volumétricos. As propriedades mecânicas destes materiais permitem que as baterias se adaptem facilmente às arquitecturas do tipo bobina, placa paralela ou concertina e permitem ainda que a expansão ou contracção do material de eléctrodo tenha lugar durante os ciclos de carga-descarga das células secundárias. Para usufruirem de todas as suas vantagens inerentes e alcançar sucesso comercial, os electrólitos poliméricos devem também possuir elevada condutividade iónica, boa resistência mecânica e baixos níveis de condutividade electrónica.

Os 30 anos de desenvolvimento destes materiais resultaram em melhorias significativas das características dos electrólitos poliméricos [12-17]. A primeira geração de electrólitos poliméricos foi baseada em PEO de elevado peso molecular, um material sólido e semi-cristalino nas células que funcionam à temperatura ambiente. Os primeiros estudos dos SPEs concentraram-se na caracterização de diversas combinações polímero-sal. A notável capacidade de PEO de solubilizar espécies mono ou multivalentes pode ser confirmada consultando a figura originalmente apresentada por Armand [17], na qual se encontram identificados alguns dos muitos sais que podem ser incorporados em SPEs. Numa fase posterior, a estratégia de desenvolvimento de novos electrólitos poliméricos baseava-se no estudo de polímeros hospedeiros com diferentes heteroátomos na espinha dorsal da macromolécula. Quando se tornou evidente que a flexibilidade e a mobilidade das cadeias poliméricas [18] influenciavam a condutividade iónica total dos electrólitos poliméricos, foram aplicadas diversas estratégias para obter matrizes amorfas. As informações obtidas com a primeira geração de electrólitos demonstraram que, para alcançar os elevados níveis de mobilidade iónica, a interacção entre o polímero hospedeiro e o sal deve ser suficientemente forte para superar a energia de rede do sal e permitir a dissolução deste, mas não tão forte que a interacção imobilize o ião no local de coordenação do polímero. Apesar de se terem estudado diversos polímeros, chegou-se à conclusão que muito poucos efectuavam a tarefa de solvatação/coordenação melhor que o PEO. A separação dos heteroátomos e a flexibilidade da cadeia polimérica foram identificados como aspectos cruciais na determinação da aplicabilidade de um polímero hospedeiro. Embora os primeiros electrólitos poliméricos produzidos nos primeiros anos de desenvolvimento de electrólitos possuissem boas propriedades mecânicas, as

suas condutividades moderadas limitavam a velocidade de descarga da célula para C/10 ou menos [16].

As conclusões resultantes de estudos exploratórios de SPEs conduziram ao desenvolvimento de copolímeros em bloco, redes ou cadeias interpenetrantes, com o grupo funcional éter, baseados no mesmo espaçamento de oxigénios da unidade estrutural do PEO. O objectivo de muitos destes projectos foi produzir uma segunda geração de electrólitos poliméricos com baixos valores de temperatura de transição vítrea, por forma a obter a estrutura flexível essencial para formar um electrólito com bom desempenho. No entanto, para conseguir um material com um valor de T_g adequado, em certos casos foram sacrificadas as propriedades mecânicas. Como os electrólitos poliméricos desempenham um segundo papel, o de separador dos eléctrodos da célula, não existe nenhuma vantagem em produzir materiais com pouca robustez mecânica. É desejável obter um produto intermédio entre os filmes relativamente rígidos de PEO semicristalino e os filmes muito pouco consistentes de certos polímeros híbridos.

Com o intuito de melhorar as condutividades dos electrólitos baseados em matrizes hospedeiras amorfas a baixas temperaturas, desenvolveu-se uma estratégia para suprimir a tendência dos homopolímeros de elevado peso molecular de formarem regiões semi-cristalinas: a adição de plasticizantes. Estes aditivos plasticizantes podem actuar segundo diversos mecanismos [19]. Quando o plasticizante existe em elevadas concentrações, o aditivo baixa a viscosidade do meio polimérico, facilitando o transporte de iões. Nesta situação, o electrólito pode ter o comportamento de um líquido imobilizado e o mecanismo de condução pode não ser dependente do polímero. O uso de plasticizantes com elevada constante dieléctrica, como por exemplo o carbonato de propileno ou o carbonato de etileno, contribui para uma maior dissociação do sal nos seus iões [20]. Este aumento do número das espécies portadoras de carga, resulta naturalmente num aumento da condutividade do electrólito. Uma terceira possibilidade reside no facto do plasticizante, frequentemente uma molécula polar pequena, interagir directamente com o ião lítio livre e complexar parcialmente com esta espécie, enfraquecendo a interacção com o polímero hospedeiro. Neste cenário, o movimento do segmento da cadeia é independente do transporte da espécie iónica e, em certas circunstâncias, este desacoplamento pode resultar num aumento da mobilidade do ião. A teoria mais defendida relativamente à actuação dos plasticizantes [21] é baseada na ideia de que a incorporação dos plasticizantes cria volume livre, facilitando a movimentação

dos segmentos da cadeia polimérica. Nos polímeros em que o transporte iónico depende da mobilidade dos segmentos da cadeia, é de esperar que esta alteração conduza a um aumento da condutividade iónica total do electrólito polimérico. O mesmo resultado pode ser observado quando o ião está associado com um local de complexação no polímero hospedeiro e o transporte iónico tem lugar através de saltos do catião (*hopping*) entre locais de coordenação transientes que são criados na matriz polimérica hospedeira através do movimento do segmento polimérico.

II — ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM POLI(CARBONATO DE TRIMETILENO)

Apesar da grande maioria dos electrólitos poliméricos possuírem locais de coordenação com oxigénios éter, surgiram alguns exemplos em que é utilizado outro heteroátomo, ou outros grupos funcionais, no local de coordenação. Uma das melhores alternativas ao grupo éter é o grupo carbonilo. Com o intuito de aumentar a condutividade, os carbonetos de alquilo foram já aplicados como aditivos em electrólitos poliméricos utilizados em células de lítio [22, 23]. As mesmas substâncias químicas foram também empregues como aditivos plasticizantes em polímeros com outras aplicações tecnológicas [21] ou como electrólitos gel [24]. A aparente facilidade com que os carbonatos dissolvem e coordenam os sais de lítio sugeriu que matrizes de elevado peso molecular baseadas no grupo carbonato e ligadas por unidades de metileno, pudessem constituir uma boa base para um novo polímero hospedeiro. O reconhecimento do interesse em desenvolver novos materiais baseados em policarbonatos incentivou o estudo desta nova série de electrólitos.

III — PREPARAÇÃO DO ELECTRÓLITO

Os filmes de electrólitos poliméricos podem ser obtidos por várias técnicas preparativas [16]. A técnica mais utilizada envolve a co-dissolução do polímero e do sal num solvente, como o tetrahidrofurano ou acetonitrilo. Este processso designa-se por deposição (*solvent casting*) e envolve a decantação de uma solução, contendo quantidades conhecidas de sal e polímero hospedeiro, para anéis de suporte colocados sobre uma superfície plana. Posteriormente, o solvente é evaporado para obter um filme polimérico fino, no qual as espécies

iónicas estão uniformemente distribuídas. Naturalmente foram desenvolvidas outras técnicas de produção de SPE, como por exemplo, a imersão de polímero numa solução contendo um sal apropriado. Neste caso, os iões presentes na solução difundem lentamente através do polímero hospedeiro, para eventualmente formar um electrólito com uma composição uniforme. A técnica de prensagem a quente (*hot-pressing*) também tem sido empregue na preparação dos SPE. Uma mistura uniforme de polímero e sal finamente dividida pode ser sujeita a condições de temperatura e pressão adequadas, de modo a formar um filme fino de material electrólito. Destes três procedimentos, o processo de deposição é o que se aproxima mais do processo industrial usado para preparar filmes finos de grandes áreas. Tiveram lugar vários projectos de produção de SPEs em grande escala, mas os resultados mais promissores foram obtidos pela técnica de distribuição conhecida por *doctor-blade*, adaptada da indústria de papel [10].

O método de deposição foi o método adoptado para preparar materiais SPE baseados na matriz polimérica poli(carbonato de trimetileno), tendo em conta a natureza dos componentes do electrólito e uma eventual adaptação à escala industrial. Os componentes do electrólito foram secos antes de serem usados e o processo de mistura e decantação teve lugar numa atmosfera de árgon seco. Quando se trabalha com materiais que irão estar em contacto com o lítio, que é um material anódico muito reactivo adequado para células avançadas de elevada densidade energética, é essencial o uso de uma caixa de manipulação, com uma atmosfera com baixo teor de água. A solução homogénea de polímero, sal e solvente é decantada para anéis de vidro localizados numa câmara isolada no interior de uma caixa de luvas preparativa. Os filmes finos produzidos, ainda suportados nos anéis de vidro, são depois submetidos a purgas de árgon num forno para remover resíduos de solventes. Este procedimento foi utilizado para preparar electrólitos baseados em triflato de lítio [25, 26], perclorato de lítio [25, 26], trifluorometilsulfunilimida de lítio [27, 28] (abreviado por LiTFSI), iodeto de lítio [28], hexafluoroarsenato de lítio [28, 29] e tetrafluoroborato de lítio [28].

IV — Condutividade iónica dos SPE

Um breve estudo dos resultados de condutividade observados com electrólitos poliméricos confirma que estes materiais podem ser classificados de acordo com o seu comportamento. Alguns electrólitos apresentam uma variação

linear de log(condutividade) com 1/T, o que se enquadra no modelo de Arrhenius; outros electrólitos apresentam um comportamento não-linear, adequadamente descrito pelo modelo Vogel–Tamman-Fulcher [30]. Frequentemente associa-se o comportamento linear com materiais cristalinos ou semi-cristalinos e o comportamento não-linear com electrólitos amorfos. Infelizmente, a distinção não é muito fácil e existem electrólitos que são excepção a esta classificação simples. Embora a maioria dos electrólitos poliméricos no estado amorfo apresentam comportamento log(condutividade) versus 1/T não-linear, é interessante constatar que os electrólitos baseados em p(TMC) apresentam uma variação da condutividade linear, sem quebras ou inflexões. Os resultados observados com os materiais baseados em p(TMC) são ilustrados na figura 1 e é notável uma influência clara da espécie iónica no comportamento do electrólito. Nesta figura, o melhor electrólito, baseado em perclorato de lítio, atinge níveis de condutividade que merecem atenção especial.

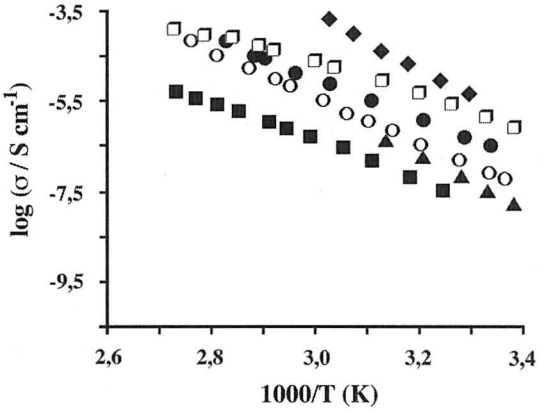


Figura 1 - Variação de condutividade iónica com a temperatura de alguns electrólitos de sistema p(TMC)$_n$ LiX (◆ n = 1,5 $LiClO_4$, □ n = 4 $LiBF_4$, ● n = 5 $LiN(CF_3SO_2)_2$, O n = 5 $LiAsF_6$, ▲ n = 10 LiI e ■ n = 10 $LiCF_3SO_3$).

De uma maneira geral, os SPEs baseados em PEO de elevado peso molecular apresentam diagramas de fases bastante bem definidos, com regiões em que se identificam facilmente as zonas de composição onde aparentemente várias fases co-existem. Em muitos sistemas poliméricos, as transições de fase ocorrem muito lentamente e as propriedades dos electrólitos poliméricos baseados em PEO são altamente influenciadas pela cristalização ou fusão de sal livre ou

complexos polímero-sal. Como a cinética de cristalização do polímero hospedeiro varia com a quantidade de sal presente no electrólito, a interpretação do comportamento destes electrólitos de várias fases torna-se bastante complexa.

Os electrólitos baseados em p(TMC) são completamente amorfos e, assim, é de esperar que a condutividade e o comportamento térmico seja substancialmente diferente dos materiais baseados em PEO. O facto do p(TMC) apresentar cadeias flexíveis e átomos de coordenação distribuídos pela estrutura polimérica, confere a este material a capacidade de dissolver elevadas quantidades de sal, sem que ocorra separação de fases. Esta situação contrasta com o que ocorre nos electrólitos baseados em PEO, onde os limites de solubilidade são mais restritos. Nos electrólitos poliméricos baseados em p(TMC), a condutividade começa a diminuir antes de ser atingido o limite de solubilidade. A figura 2 representa o comportamento típico de um electrólito da classe p(TMC)nLiX. Embora a composição do electrólito com a melhor condutividade de um dado sistema p(TMC)/sal dependa da natureza do sal, o comportamento de todos os sistemas é semelhante. Na referida figura, é evidente que um aumento do teor em sal para além da concentração óptima, resulta numa diminuição da condutividade. Nos electrólitos poliméricos sólidos ditos "convencionais", este decréscimo na condutividade à medida que se aumenta o teor em sal para além da composição óptima, é explicado por dois factores. Estes dois factores estão naturalmente relacionados com a mobilidade dos portadores de carga. A condutividade de qualquer electrólito, quer seja sólido ou líquido, é determinada pelo número de portadores de carga presentes e a pela sua mobilidade no meio. Nos electrólitos poliméricos baseados em PEO a constante dieléctrica da matriz polimérica é aproximadamente 5. Como este valor é baixo, as espécies iónicas são fracamente dissociadas, o que implica que grande parte do sal presente no electrólito em composições concentradas existe sob a forma de agregados iónicos com carga positiva ou negativa e pares iónicos. É de esperar que a mobilidade destes agregados seja inferior à de um ião livre, se atendermos simplesmente ao tamanho físico do agregado. O polímero hospedeiro p(TMC) apresenta uma constante dieléctrica da mesma ordem de grandeza da do PEO, logo é previsível que algo semelhante ao descrito anteriormente ocorra.

O outro factor que condiciona a mobilidade iónica está relacionado com o efeito provocado pela presença de iões na mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica. Não é difícil imaginar uma situação em que um catião ou um agregado carregado coordena com dois segmentos de polímeros, pertencentes a

cadeias poliméricas diferentes. Nestas circunstâncias, o ião ou o agregado funciona como uma ponte entre as cadeias poliméricas, restringindo o seu movimento. Em electrólitos poliméricos com um teor em sal elevado, esta restrição pode conduzir ao deslocamento da temperatura de transição vítrea para valores superiores. Como a condutividade iónica do electrólito depende da mobilidade segmental das cadeias, esta interligação iónica (ionic cross-linking) vai também reduzir a condutividade total do electrólito. Existem diversas referências onde este efeito foi observado para materiais baseados em PEO.[31-33]

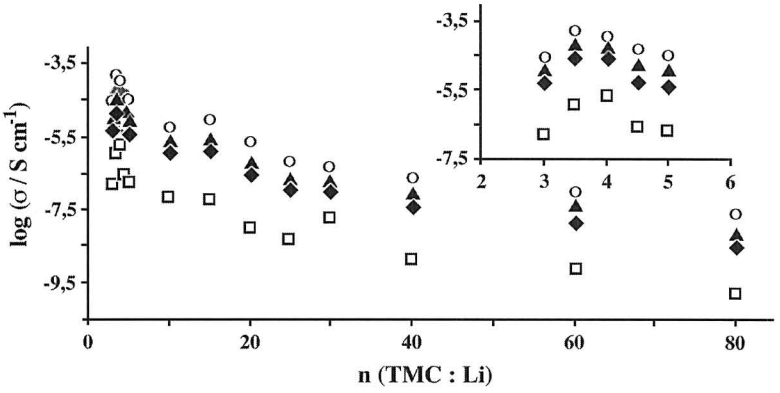


Figura 2 - Variação de condutividade iónica com a composição de um electrólito do sistema p(TMC)n Li BF4. A ampliação mostra uma expansão da escala na zona 2 < n < 6. (O 80ºC, ▲ 70ºC, ◆ 55ºC e □ 40ºC).

A mobilidade da cadeia, e portanto a mobilidade dos iões na matriz polimérica, pode ser aumentada utilizando polímeros hospedeiros com baixos valores de temperatura de transição vítrea. A validade desta afirmação pode ser confirmada recorrendo ao estudo do comportamento do poli(bis(metoxietoxi)fosfazeno). Este polímero hospedeiro apresenta uma cadeia extremamente flexível, com energias de activação de rotação das ligações da cadeia muito baixas. Com o intuito de produzir um electrólito com elevada condutividade, Allcock e os seus colaboradores [34] prepararam um polímero com uma estrutura em pente (*comb co-polymer*), com segmentos etér como cadeias laterais. Este material apresenta uma condutividade iónica relativamente elevada quando dopado com níveis apropriados de sais de lítio, como era previsível dadas as propriedades físicas do polímero hospedeiro. Infelizmente, os níveis elevados de condutividade neste polímero estão associados com um mau

comportamento mecânico e uma baixa estabilidade dimensional. Este exemplo serve também para fundamentar a afirmação de que os SPEs devem apresentar um equilibrio entre as suas propriedades, para terem sucesso como componentes nos sistemas a que se destinam. A condutividade iónica é sem dúvida importante num SPE, mas em aplicações tecnológicas as propriedades mecânicas têm que ser adequadas para a função a desempenhar. O uso de segmentos de oxietileno para estabelecer ligações cruzadas (*crosslinks*) entre as cadeias poliméricas do poli(fosfazeno) [35], demonstra a importância das propriedades mecânicas num polímero. Os autores deste último estudo procuraram melhorar as propriedades mecânicas do polímero hospedeiro, polifosfazeno, mantendo os níveis de condutividade elevados.

V — Efeito dos plasticizantes no comportamento dos SPEs

Diversos estudos confirmaram que a adição de plasticizantes [19, 20, 23] aumenta a condutividade iónica de determinados electrólitos poliméricos. Tendo como objectivo um aumento considerável da condutividade nos electrólitos baseados em p(TMC), foram adicionados a estes materiais aditivos apropriados [26-28, 36]. Nestes estudos, a quantidade de plasticizante empregue foi muito reduzida, uma vez que se pretendia evitar o efeito indesejável de perda progressiva do plasticizante na qualidade da interface eléctrodo/electrólito ou na condutividade do electrólito [24]. Os benefícios da incorporação de determinadas moléculas plasticizantes nos electrólitos poliméricos podem ser melhor compreendidos analisando a figura 3.

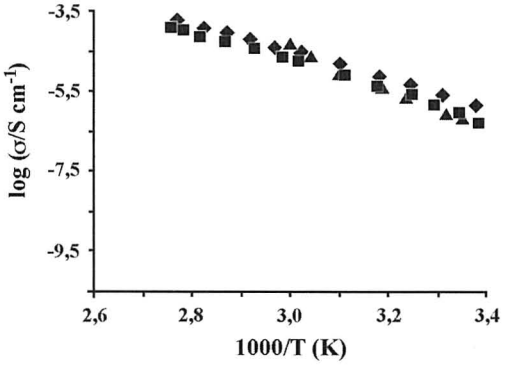
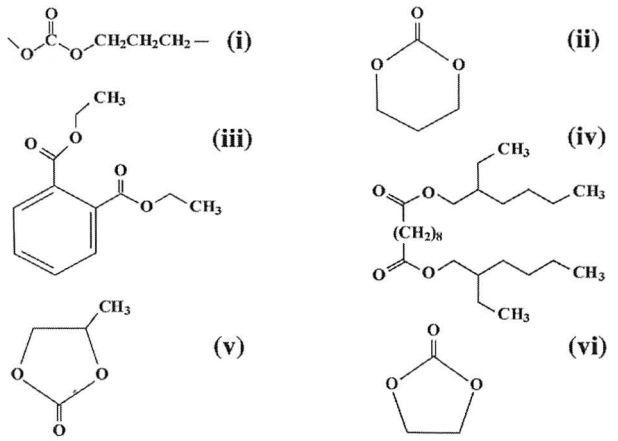


Figura 3 - Efeito de plasticizante na condutividade iónica de electrólitos poliméricos (■ $p(TMC)_9 LiCF_3SO_3$ + 10wt% TMC, ◆ $p(TMC)_{10} LiClO_4$ + 5wt% PC, ▲ $p(TMC)_5LiN(CF_3SO_2)_2$ + 15wt% TMC).

Neste gráfico, estão compilados alguns dos dados de condutividade obtidos com electrólitos baseados no polímero hospedeiro p(TMC), sais de lítio e plasticizantes apropriados, cuja estruturas estão representadas no esquema I. Com este estudo, esperava-se encontrar uma relação directa entre a percentagem em massa de plasticizante (wt%) e a condutividade. O facto de cada sistema se comportar de forma característica realça a importância das interacções ião-plasticizante, polímero-plasticizante e polímero-ião, no mecanismo de transporte iónico. Por um lado, a adição de elevadas concentrações de plasticizante aos SPEs conduz a um aumento significativo da condutividade iónica do electrólito plasticizado mas, por outro lado, a adição de plasticizantes provoca a alteração das propriedades mecânicas do material electrólito, resultando na formação de um gel. Nos estudos dos electrólitos baseados em poli(carbonato de trimetileno), a quantidade máxima de plasticizante utilizada foi de 15 wt%, com o intuito de manter a boa estabilidade dimensional dos electrólitos aditivados. Os resultados obtidos, demonstram que nem sempre as condutividades mais elevadas foram obtidas nos electrólitos aditivados com elevadas quantidades de plasticizante. Esta observação pode ser explicada à luz dos modelos de interacção polímero-sal-plasticizante, anteriormente descritos por Abraham [19], e mais recentemente por Labrèche e Prud'homme [37]. Nestes estudos, os autores concluíram que num sistema polímero-sal-plasticizante a composição de melhor comportamento é determinada pela eficácia com que a molécula de plasticizante compete com os locais de coordenação do polímero, para complexar o ião móvel. A figura 4 apresenta um esquema simplificado das interacções polímero-sal-plasticizante. A consequência da presença de pequenas quantidades de plasticizante na composição do electrólito, pode ser um aumento de volume livre e da facilidade de movimento da cadeia polimérica. A adição de mais plasticizante pode resultar numa maior interacção entre as moléculas de plasticizante e as espécies iónicas presentes, com a optimização de mobilidade iónica. Um aumento da quantidade de plasticizante, além da composição óptima, pode provocar uma alteração do estado das espécies presentes, por exemplo a formação de um complexo entre o plasticizante e o catião, que resulta numa redução da mobilidade iónica. Assim, seria de esperar que as interacções entre o polímero, o sal e o plasticizante determinam a composição de condutividade máxima.



Esquema I - (i) p(TMC), (ii) carbonato de trimetileno, (iii) dietilftalato, (iv) bis(2etilhexil) sebacato, (v) carbonato de propileno e (vi) carbonato de etileno.

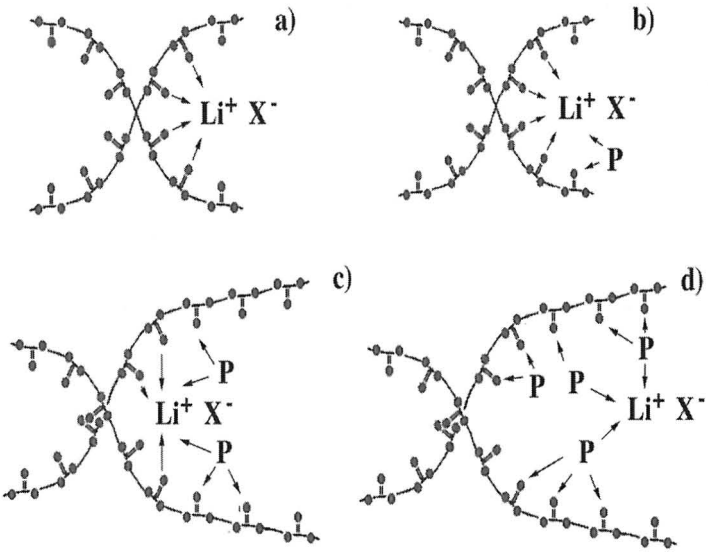


Figura 4 - Interacções entre plasticizante, sal e polímero.

VI — COMPORTAMENTO TÉRMICO DE SISTEMAS DE ELECTRÓLITO

A desvantagem principal dos electrólitos baseados na unidade estrutural CH_2CH_2O está relacionada com a tendência que os homopolímeros polares de

elevada massa molecular têm para cristalizar. Em composições de electrólito com baixas concentrações em sal, a fase polimérica pode separar e formar zonas cristalinas. A presença de material cristalino provoca um aumento de rigidez mecânica do electrólito, melhorando a robustez do electrólito por um lado, mas reduzindo a mobilidade segmental e assim também a condutividade iónica total. Por outro lado, em composições de electrólito com elevadas concentrações de sal, a interacção entre os heteroátomos do polímero hospedeiro e os iões dopantes pode ser tão forte que conduz à formação de complexos cristalinos sólidos. Naturalmente a presença destas regiões cristalinas provoca uma diminuição na condutividade, não só pelo efeito na mobilidade segmental das cadeias poliméricas responsáveis pelo transporte de iões, mas também pela redução que resulta no número de espécies carregadas móveis. Ambas as estruturas cristalinas, o polímero e o complexo formado entre o polímero e o sal, podem ser detectadas por técnicas instrumentais de análise térmica. Em muitos casos, os diagramas de fases de sistemas de electrólitos poliméricos são bem caracterizados [13], mas alguns electrólitos são difíceis de estudar por cristalizarem lentamente, sendo nestes casos observada uma alteração das características térmicas e de condutividade iónica que pode durar meses ou anos. A este respeito os sistemas de electrólito baseados em electrólitos amorfos são mais facilmente compreendidos. Estes electrólitos, não só têm um comportamento mais simples, como também as suas propriedades são virtualmente invariantes com tempo.

O estudo do comportamento térmico das amostras dos sistemas de electrólitos baseados em p(TMC), demonstrou que todos os electrólitos eram amorfos em toda a gama de composições caracterizada, sem qualquer indicação da presença de complexos sal-polímero ou de polímero livre. Em electrólitos formados pela adição de vários sais à matriz policarbonato, a evolução da temperatura de transição vítrea era semelhante. O valor de T_g da matriz poli(carbonato de trimetileno), sem a presença de espécies iónicas dopantes, foi perto de −18°C. Com a adição de sal a T_g das composições estudadas foi deslocada progressivamente para valores mais baixos de temperatura, até uma composição rica em sal que foi associada com a condutividade mais elevada de cada sistema de electrólito. Este comportamento típico, ilustrado em figura 5 para o sistema $p(TMC)_n$ Li BF_4, confirmou que o mecanismo de transferência iónica está directamente ligado ao movimento da cadeia polimérica. A alteração observada do valor de T_g do electrólito é consistente com a sugestão de que a

presença do sal dopante, perturba a estrutura de empacotamento das cadeias macromoleculares e aumenta o volume livre no electrólito [28].

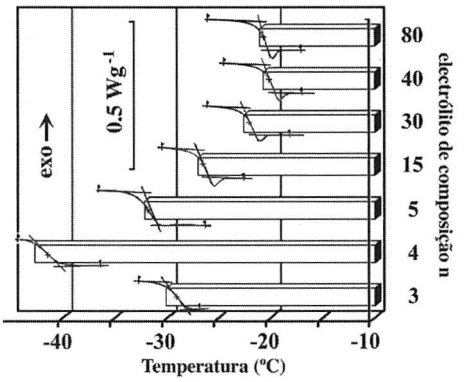


Figura 5 - Variação típica de T_g num sistema p(TMC)$_n$ LiX. Adaptado da referência [38] com autorização de Elsevier.

A ausência de esferulites ou a formação de complexos entre a molécula hospedeira e o sal dopante, e os processos térmicos associados com a fusão destas fases, atribui duas vantagens importantes aos electrólitos desta classe. Por um lado, a condutividade iónica destes sistemas é relativamente elevada e por outro, os filmes de electrólitos são flexíveis mas suficientemente rígidos para serem facilmente manipulados. Em termos práticos, estas propriedades são apropriadas para conciliar as funções de electrólito e separador em aplicações tecnológicas, não se verificando alterações bruscas de comportamento na gama de temperaturas de funcionamento de células comerciais. Por outro lado, sendo completamente amorfos, estes filmes podem também encontrar aplicações em mostradores electroquímicos ou janelas inteligentes, onde elevada transparência da fase condutora é de importância fundamental.

O início de degradação térmica de electrólitos é outro parâmetro de funcionamento que assume grande importância e pode limitar a aplicabilidade comercial de SPEs em dispositivos tecnológicos. Não supreende que o p(TMC) siga a mesma tendência que outros polímeros como o PEO [39]. Tal como os casos anteriores caracterizados, a matriz polimérica de p(TMC) é menos estável na presença de sais dopantes. A variação da temperatura do início (T_{onset}) de degradação térmica de várias composições de electrólitos está indicado na figura 6. É apropriado sublinhar que a incorporação de Li ClO_4 como componente de electrólitos comerciais é sempre encarada com um certo receio,

devido ao comportamento exotérmico deste sal em decomposição. Em células primárias e secundárias, situações em que a evolução localizada de calor pode começar são bem conhecidas. A presença de percloratos em electrólitos não é inédita mas é sempre alvo de uma atenção especial no desenho de uma célula. Embora os electrólitos da classe p(TMC) sejam claramente menos estáveis termicamente do que outros materiais baseados em PEO, são ainda considerados como suficientemente seguros para aplicação em células destinadas a funcionar à temperatura ambiente.

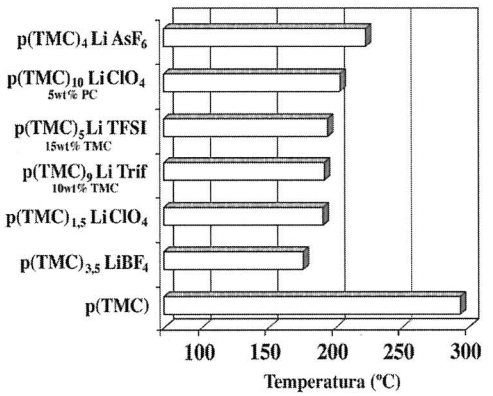


Figura 6 - Variação de T_{onset} de degradação de electrólitos seleccionados da classe $p(TMC)_n$ LiX (LiTFSI representa $LiN(CF_3SO_2)_2$, LiTrif representa $LiCF_3SO_3$).

VII — OUTROS ASPECTOS IMPORTANTES DE COMPORTAMENTO DE ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS

Se, por um lado, o nível de condutividade iónica, as transições de fases e as propriedades térmicas de electrólitos têm sido objecto de estudos intensos, por outro existem outros aspectos do comportamento dos electrólitos que são também importantes em termos de dispositivos práticos. A estabilidade electroquímica, por exemplo, determina a capacidade da fase condutora de resistir à degradação electrolítica quando o electrólito é sujeito a diferenças de potencial em aplicações comerciais. A estabilidade electroquímica de electrólitos é convenientemente avaliada através de voltametria cíclica e, embora certos electrólitos sejam limitados à aplicação em células primárias [40], a maior parte de formulações de SPE têm comportamento adequado para aplicações em

armazenamento energético, sensores ou dispositivos electrocrómicos. A estabilidade química dos electrólitos é obviamente de importância fundamental. Reacções de corrosão entre as fases na interface electrólito/eléctrodo, têm que ter velocidades muito reduzidas para não haver alterações do comportamento de dispositivos durante a sua vida normal de serviço. A interface deve ser mecanicamente estável. Neste aspecto, os electrólitos poliméricos têm vantagens notáveis sobre electrólitos convencionais do estado líquido ou electrólitos sólidos cristalinos ou vítreos. A capacidade de produzir interfaces com áreas superficiais elevadas é importante, porque permite a passagem de correntes elevadas pelo dispositivo, sem a evolução de calor ou a formação de depósitos dendríticos que podem conduzir a ligações directas internas entre os eléctrodos dos dispositivos electroquímicos. Estes aspectos práticos de comportamento de electrólitos são mais facilmente avaliados em células protótipas. Este modo de testar células primárias ou secundárias está, infelizmente, raramente disponível na literatura científica aberta. O facto de componentes baseados em SPEs estarem actualmente a ser testados por vários fabricantes [10], sugere que esta classe de electrólito é válida e satisfaz os parâmetros de comportamento procurados pela próxima geração de células avançadas.

VIII — Conclusões

A introdução da nova sub-classe de electrólitos poliméricos preparada a partir do homo-polímero poli(carbonato de trimetileno), representa um desenvolvimento interessante no domínio de componentes para células avançadas. Os aspectos do comportamento que favorecem estes sistemas de electrólito incluem a sua robustez mecânica, a boa estabilidade térmica, a natureza amorfa e a elevada transparência óptica. Estudos preliminares de células protótipos incorporando electrólitos baseados em p(TMC), confirmaram que estes materiais possuem estabilidade adequada em contacto com o ânodo de lítio. O único factor que ainda pesa contra a aplicação destes novos electrólitos em dispositivos tecnológicos é a sua moderada condutividade. Mesmo nas melhores composições de electrólitos estudados, os valores deste parâmetro são inferiores aos melhores electrólitos conhecidos baseados em estruturas incorporando funções oxietilénicas. Embora a condutividade seja certamente um dos factores que determina a viabilidade de componentes para células comerciais, quando o electrólito se apresenta em formato de filmes de baixa

espessura outros parâmetros podem também assumir importância determinante. Em dispositivos práticos, a capacidade de produzir filmes com boas propriedades mecânicas que permitem o uso de arquitecturas inovadoras e satisfazem as exigências físicas do papel de separador, pode compensar outros aspectos de comportamento.

Um aumento da potência fornecida por células primárias ou secundárias, ou uma redução do tempo de resposta de um sensor ou de um dispositivo electrocrómico, pode também ser conseguido através de um aumento da área de interface eléctrodo/electrólito ou por uma redução da espessura do electrólito [41]. Boas compatibilidades químicas e electroquímicas, relativamente aos materiais de eléctrodo, são essenciais e são determinadas por todos os componentes do electrólito. O polímero hospedeiro p(TMC) descrito neste artigo não foi ainda extensivamente caracterizado, mas a avaliação preliminar em células protótipas sugere que a matriz macromolecular tem estabilidade suficiente, mesmo em condições não optimizadas, para merecer atenção em estudos mais completos. Até certo ponto, o bom comportamento destes materiais podia ser previsto quer pelos estudos já efectuados em carbonatos alquilo acíclicos [22, 42], utilizados como solventes para células do tipo "ião de lítio", quer pela eficácia observada de carbonatos orgânicos assimétricos como aditivos para electrólitos. Os materiais apresentados neste artigo estão evidentemente, num estado ainda preliminar de desenvolvimento e é óbvio que uma caracterização mais completa é necessária para determinar até que ponto o potencial evidente desta classe de electrólitos pode ser realizado em dispositivos práticos.

Nos últimos cinco anos, as células secundárias baseadas no ião de lítio atingiram um êxito comercial considerável e melhorias significativas são esperadas da incorporação de membranas flexíveis de electrólitos. Se for possível desenvolver filmes que combinam as funções de electrólitos e separadores do tipo SPE de modo a complementar o funcionamento dos materiais catódicos nanotecnológicos já disponíveis, é provável que as células resultantes dominem o mercado comercial de dispositivos portáteis.

IX — BIBLIOGRAFIA

[1] F. Helfferich. *Ion Exchange*, Dover Science Books: New York, EUA, 1995.

[2] G. Hoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press: Boca Raton, EUA, **2002**.

[3] A. Christie, C. A. Vincent. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26*, 255.

[4] M. Forsyth, J. Sun, D. R. MacFarlane. *Sol. St. Ion.* **1998**, 112, 161.

[5] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright. *Polymer*, **1973**, *14*, 589.

[6] P. V. Wright. Br. *Polymer* J. **1975**, *7*, 319.

[7] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot. *Second International Conference on Solid Electrolytes*, Extended Abstracts, St. Andrews, Scotland, **1978**.

[8] M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot. *Fast Ion Transport in Solids*, eds P. Vashista, J. N. Mundy, G. K. Shenoy. North Holland: Amsterdam, p. 131, **1979**.

[9] P. G. Bruce. *Solid State Electrochemistry*, Cambridge Univ. Press: Cambridge, **1995**.

[10] R. M. Dell, D. A. J. Rand. *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry: Londres, **2001**.

[11] C. A. Vincent, B. Scrosati. *Modern Batteries*, Arnold Press: Londres, **1997**.

[12] J. R. MacCallum, C. A. Vincent. *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier: Londres, **1989**.

[13] F. M. Gray. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications, VCH Publishers: New York, **1991**.

[14] B. Scrosati. *Applications of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall: London, **1993**.

[15] R. G. Linford. Electrochemical Science and Technology of Polymers, Elsevier: Londres, **1991**.

[16] F. M. Gray. *Polymer Electrolytes*, RSC Materials Monographs: Londres, **1997**.

[17] M. B. Armand, M. Gauthier. *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, Ed. T. Takahashi, World Scientific Press: Singapore, **1989**.

[18] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud. *Sol. St. Ion.* **1983**, *11*, 91.

[19] K. M. Abraham, M. Alamgir. *Sol. St. Ion.* **1994**, *70/71*, 20.

[20] M. Alamgir, K. M. Abraham. *Lithium Batteries*, Elsevier: Amsterdam, **1994**.

[21] J. T. Lutz, R. F. Grossman. *Polymer Modifiers and Additives*, Marcel Dekker, Inc: New York, **2001**.

[22] G.Y. Gu, S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik, K. Abraham. *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 3127.

[23] M.S. Michael, M.M. E. Jacob, S.R. Prabaharan, S. Radhakraishna. *Sol. St. Ion.* **1997**, *98*, 167.

[24] C.S. Kim, S. M. Oh. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1323.

[25] M.J. Smith, M.M. Silva, S. Cerqueira, J.R. MacCallum. *Sol. St. Ion.* **2001**, *140*, 345.

[26] S. Cerqueira. Tese de Mestrado, Univ. Minho, Braga, **2002**.

[27] M.M. Silva, S. Cerqueira Barros, E. Fernandes, M.J. Smith, J.R. MacCallum. *Advanced Batteries and Supercapacitors*, G. Nazri, (Ed.), Electrochem. Soc. Proc.: PV2001-21, **2003**.

[28] S. Cerqueira. Tese de Doutoramento em preparação, Univ. Minho, Braga, **2004**.

[29] S. Cerqueira Barros, M. M. Silva, M. J. Smith, J. R. MacCallum. *Materials Science Forum*, aceite para publicação, **2003**.

[30] H. Vogel. Phys. Z. **1921**, *22*, 645; G. Tammann, W. Heese. Z. Anorg. *All. Chem.* **1926**, *156*, 245; G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339.

[31] C. D. Robitaille, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 315.

[32] G. Chiodelli, P. Ferloni, A. Magistris, M. Sanesi. *Sol. St. Ion.* **1988**, *28-30*, 1009.

[33] F. M. Gray. *Sol. St. Ion.* **1990**, *40/41*, 637.

[34] P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, H. R. Allcock. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6854.

[35] J. S. Tonge, D. F. Shriver. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 269.

[36] M. M. Silva, S. Cerqueira Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum. *J. Power Sources* **2002**, *111*, 52.

[37] C. Labrèche, J. Prud'homme. *J. Power Sources.* **1999**, *81/82*,130.

[38] M. M. Silva, S. C. Barros, M. J. Smith, J. R. MacCallum. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1887.

[39] G. K. Jones, G. C. Farrington, A. R. McGhie e L. Costa, A. M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M. D. Ingram, M. Y. Qureshi. *Proceedings of the 2nd International Symposium on Polymer Electrolytes*, B. Scrosati (Ed.), Elsevier: Amsterdam, **1990**.

[40] M. B. Armand, M. J. Duclot, P. Rigaud. *Sol. St. Ion.* **1981**, *3/4*, 429.

[41] A.P. Karpinski, S.J. Russell, J.R. Serenyi, J. Murphy. *J. Power Sources* **2000**, *91*, 77.

[42] I. Geoffrey, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Biensan, S. Herreyre. *J. Power Sources* **2002**, *112*, 191.

(Página deixada propositadamente em branco)

Christopher M.A. Brett *
Anda Iulia Ioanitescu
Carolin Thiemann

IV.4 — SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS CONDUTORES

I — INTRODUÇÃO

Os polímeros electronicamente condutores, também designados por polímeros intrinsecamente condutores, têm tido um aumento considerável de interesse nas últimas duas décadas. Polímeros intrinsecamente condutores ("intrinsically conducting polymers"), (ICP), são polímeros que têm as propriedades eléctricas, electrónicas, magnéticas e ópticas de um metal, tendo ao mesmo tempo, as propriedades mecânicas e processabilidade de um polímero convencional. As propriedades intrínsecas são características da forma dopada do polímero, sendo a forma não-dopada isoladora ou semicondutora. Nalguns casos a condutividade eléctrica do polímero aumenta por muitas ordens de grandeza ao sofrer dopagem, fazendo prever a sua utilização em interruptores ou em sensores da concentração do dopante. Os polímeros condutores possuem uma importância tecnológica extremamente grande, com novas aplicações em constante surgimento.

Além dos polímeros intrinsecamente condutores a classificação geral de polímeros condutores também engloba igualmente [1]:

- polímeros compósitos nos quais uma matriz polimérica não-condutora é preenchida com um pó condutor de um metal ou de carbono.
- polímeros ionicamente condutores em que a carga eléctrica é conduzida por iões, sendo efectivamente electrólitos poliméricos, importantes na indústria de baterias.
- polímeros redox que contêm centros electroactivos imobilizados que podem transportar iões entre si por saltos - "hopping mechanism". A

* Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

densidade destes centros redox tem de ser suficiente, para que a probabilidade dos electrões poderem efectuar o "tunneling" de um centro activo para outro, seja suficientemente elevada.

Neste artigo serão exclusivamente tratados os polímeros intrinsecamente condutores, polímeros condutores orgânicos, aqui designados apenas por polímeros condutores. Exemplos de polímeros condutores de interesse são dados na figura1. Serão descritas algumas das propriedades gerais dos polímeros condutores, bem como particularidades dos polímeros mais conhecidos e finalmente, as conclusões de alguns estudos particularmente interessantes relativos à polianilina.

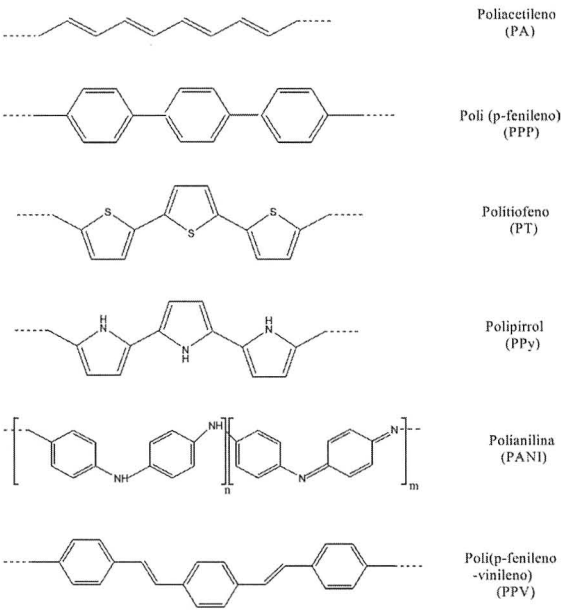


Figura 1 - Estruturas de alguns polímeros condutores comuns.

II — Propriedades Gerais de Polímeros Condutores

II.1 — Breve História dos Polímeros Condutores

Polímeros como o polipirrol e a polianilina (negro de anilina) foram descobertos há mais de um século, tendo o poliacetileno sido sintetizada em 1958 como um pó negro de condutividade entre 7×10^{-11} e 7×10^{-3} S cm^{-1},

dependendo do processamento e manipulação do polímero [2]. No entanto, na altura as suas propriedades eléctricas não foram objecto de mais estudo. Em 1967, utilizando 1000 vezes mais catalisador que o necessário, Shikarawa obteve um filme fino com aspecto prateado, com condutividade da ordem de 10^{-3} S cm^{-1} (figura 2) [3]. Mas a era dos polímeros condutores começou verdadeiramente em 1977 quando foi descoberta que a dopagem do poliacetileno, ver figura 1, um semicondutor, que quando puro pode ser convertido numa forma condutora por dopagem com iodo [4]. De facto, este polímero pode ser dopado positiva- ou negativamente (dopagem *p*- ou *n*-) por via química ou electroquímica. Uma reexaminação de outros sistemas conjugados conhecidos revelou que existem muitos outros exemplos de polímeros condutores.

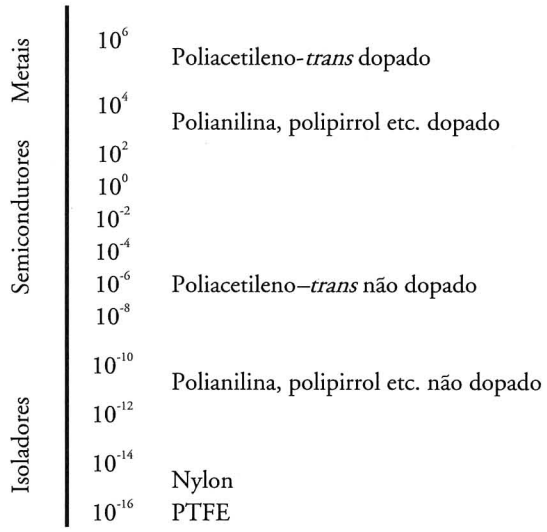


Figura 2 - Condutividades típicas em S cm^{-1} de vários polímeros electronicamente condutores.

O interesse deste campo, não só no que diz respeito às imensas aplicações potenciais, como também o facto de constituir uma oportunidade de investigar a física e a química de macromoléculas com sistemas π conjugados foi reconhecido aquando da atribuição do Prémio Nobel da Química no ano 2000, a A.J. Heeger, A.G. McDiarmid e H. Shirakawa. A importância dos polímeros

condutores foi reconhecida num número especial da revista "*Synthetic Metals*" em 2002 [5], onde foram publicadas as lições da cerimónia Nobel [6] e que possibilita uma visão abrangente desta área científica.
O leitor poderá encontrar mais detalhes sobre a história da descoberta dos polímeros condutores na contribuição IV.2.

II.2 — Propriedades electrónicas de polímeros condutores

Um polímero condutor possui um sistema conjugado de ligações duplas na cadeia de carbono do polímero – cada carbono tem uma ligação ao carbono vizinho e um hidrogénio com um electrão em cada átomo. Portanto, se os comprimentos das ligações entre os carbonos forem exactamente iguais, haverá um estado metálico e se, por outro lado, existem ligações duplas e simples alternadas (i.e. uma consequência de interacções electrão-electrão muito fortes) haverá um estado isolador. Na realidade a situação é intermédia com a existência de orbitais moleculares π e π^*, que ficam deslocalizados ao longo da cadeia. Como as orbitais moleculares π se encontram preenchidas não existe uma condutividade apreciável. No entanto, se são removidos electrões a orbital π fica parcialmente preenchida. Se, por outro lado, são adicionados electrões eles irão ocupar parcialmente a orbital π^*. Em ambos os casos, o transporte de electrões ao longo da cadeia é facilitado e o polímero fica electronicamente condutor, ver figura 2. Este processo é denominado de dopagem.

O processo de dopagem dos polímeros intrinsecamente condutores é reversível. A injecção, ou remoção de electrões, pode ser conseguida química- ou electroquimicamente, o que torna o eléctrodo numa poderosa ferramenta ao influenciar os processos que ocorrem nos polímeros, para além de permitir melhorar a medição dos efeitos de influência externa sobre o que acontece no próprio polímero. Uma excepção notável a esta situação é a dopagem, por protões como ocorre com a polianilina, e que será discutida na Secção III. Ao dopar o polímero e para manter a electroneutralidade, verifica-se a necessidade de introdução de iões de carga oposta – contra-iões. Tomando isto em consideração, vê-se que os polímeros "metálicos" são, de facto sais.

O processo básico de dopagem *p* – oxidação (remoção de electrões) pode ser representado como

$$(\mathrm{Mon})_x \rightarrow (\mathrm{Mon}^{y+})_x + xy\, e^-$$

onde Mon representa a unidade monomérica. De um modo análogo a dopagem *n*- é representada como

$$(Mon)_x + xy\, e^- \rightarrow (Mon^{y-})_x$$

A dopagem pode ser realizada de quatro maneiras distintas:

- quimicamente, por reacções redox
- electroquimicamente, através da aplicação de um potencial apropriado
- fotodopagem que pode conduzir à emissão de luz
- injecção/remoção de electrões através de contactos metálicos, i.e., sem contra-iões, importante no estado sólido, p.e. em FETs

Na dopagem química ou electroquímica a electroneutralidade é mantida por um contra-ião de acordo com

$$(Mon^{y+})_x + xy\, A^- \rightarrow (Mon^{y+}\, A_y^-)_x$$

e

$$(Mon^{y-})_x + xy\, M^+ \rightarrow (M_y^+ Mon^{y-})_x$$

Existe portanto, uma associação íntima entre a cadeia polimérica e os contra-iões que pode chegar a ter bastante influência no sucesso da dopagem, especialmente se os contra-iões poderem entrar e sair facilmente na massa polimérica.

TABELA I - Propriedades qualitativas de polímeros condutores de acordo com o seu estado de carga (dopagem *p*-).

	Estado de carga	
	Reduzido (neutro)	Oxidado
Estequiometria	Sem aniões (ou com catiões)	Com aniões
Conteúdo em solvente	Pequeno	Grande
Volume		Maior
Côr	Transparente ou "claro"	Escura
Condutividade electrónica	Semicondutora	Metálica
Condutividade iónica	Mais pequena	Mais elevada
Tensão de superfície	Hidrofóbica	Hidrofílica

Uma consequência interessante da dopagem é que existe, muitas vezes, uma alteração de cor na região visível, o que fornece uma medida directa do grau de dopagem.

O poliacetileno pode ser dopado oxidativamente com iodo (dopagem *p*-) dando origem ao ião I_3^- ou com sódio no caso da dopagem *n*, com produção de Na^+. Usando como exemplo, a dopagem *p*-, o catião radical, obtido por oxidação, dá origem a um electrão que pode movimentar-se ao longo da cadeia, sendo designado por polarão. Para ser eficiente é necessário haver bastantes contra-iões posicionados ao longo da cadeia, pois eles são pouco móveis. Um bipolarão é formado se o segundo electrão do mesmo par, fôr removido numa segunda etapa de oxidação. Outros defeitos, solitões, podem ser criados numa orbital não-ligante no *hiato* energético entre as orbitais ligantes e anti-ligantes. A relativa preponderância destas três entidades depende da estrutura química do polímero condutor.

Algumas das propriedades qualitativas de polímeros condutores estão mostradas na Tabela I.

II.3 — Aplicações de polímeros condutores

Do anteriormente exposto é evidente que os polímeros condutores podem ter variadas aplicações, que são devidas às propriedades de (a) condutividade ou de (b) electroactividade. As aplicações mais importantes estão sumariadas na Tabela II.

TABELA II - Algumas aplicações e potenciais aplicações de polímeros condutores baseadas nas suas propriedades de condutividade e de electroactividade

Condutividade	Electroactividade
Materiais electroestáticos	Electrónica molecular
Blindagem electromagnética	Mostradores electrónicos
Colas condutoras	Sensores químicos, biossensores
Circuitos impressos	Bateriais, supercondensadores
Nervos e músculos artificiais	Libertação controlada de drogas
Roupa antiestática	Computadores ópticos
Diodos e transistores, circuitos integrados	Interruptores
Estruturas de aviões	Actuadores electromecânicos
	Estruturas inteligentes

II.4 — O papel da electroquímica na síntese e caracterização de polímeros condutores

A electroquímica tem tido um papel extremamente importante na preparação e caracterização de polímeros electronicamente condutores. Estes progressos estão documentados em artigos de revisão, mais ou menos recentes [7-9].

Grupos electroquimicamente activos podem fazer parte da estrutura polimérica, na cadeia ou em grupos pendentes, e podem ser incorporados durante a polimerização ou ser fixados por posterior derivatização.

A polimerização oxidativa dos monómeros é geralmente usada para produzir os polímeros correspondentes. Os benefícios da síntese electroquímica resultam da facilidade de controlar as condições de polimerização num eléctrodo, e consequentemente a qualidade do polímero resultante, como por exemplo, a pureza, a espessura de filmes finos, etc. Na electropolimerização oxidativa os contra-iões (iões da carga oposta i.e., negativa neste caso) da solução são directamente incorporados durante o processo de síntese. As características particulares de cada um destes iões têm influência na condutividade e propriedades do filme formado, incluindo na sua morfologia. Uma vez formado, é possível mudar o estado de oxidação do polímero por alteração do potencial aplicado.

O processo da formação do filme polimérico consta de duas partes (como na formação de qualquer nova fase) ou seja, a nucleação e o crescimento.

A nucleação começa pela geração de catiões radicais na superfície do eléctrodo, que podem reagir entre si (dimerização) ou reagir com outro monómero – neste caso o processo pode continuar. Para a electropolimerização ser eficaz, as espécies carregadas que aumentam de comprimento, têm de permanecer próximas do eléctrodo e eventualmente ficar ligadas ao mesmo (processo de nucleação). Por sua vez, esta ligação ao eléctrodo, será influenciada pelo material-substrato do eléctrodo, a que se segue a etapa de crescimento.

Se a formação do polímero é limitada pela nucleação haverá uma forte dependência do material do eléctrodo. Se, por outro lado, a cinética for limitada pelo crescimento, não haverá nenhuma dependência do material do eléctrodo. Na prática, o mecanismo de formação dos filmes situa-se entre estes dois extremos.

A electropolimerização é efectuada normalmente por um de três processos:

- varrimento de potencial (voltametria cíclica), em que o potencial aplicado é varrido constantemente entre limites positivos e negativos pré-estabelecidos.
- potencial aplicado fixo
- corrente aplicada fixa

até que o filme tenha a espessura desejada. Ao mesmo tempo, a carga eléctrica consumida pode ser medida como forma de estimar a quantidade de polímero formado. Os parâmetros experimentais de controlo electroquímico podem ser alterados durante o processo de electrossíntese dependendo do electrólito, solvente, temperatura, etc.

Para melhor investigar o mecanismo de electropolimerização, têm sido utilizados técnicas combinadas tais como a microbalança de cristal de quartzo electroquímico, (EQCM), sondas radioquímicas, elipsometria, e deflecção do feixe laser.

A caracterização dos polímeros formados pode ser feita electroquimicamente, assim como a investigação do processo de dopagem, especialmente porque este é reversível. Além de técnicas voltamétricas, a espectroscopia de impedância electroquímica é uma ferramenta extremamente útil e poderosa. Podem também ser usadas as técnicas, já mencionadas, combinadas. A EQCM pode ser extremamente útil para medir o processo de dopagem e entrada de solvente, que geralmente ocorre durante a oxidação, ver Tabela I. As propriedades cromáticas podem ser investigadas em função dos contra-iões e do grau de dopagem. Por exemplo, o polipirrol muda de azul para cor de laranja e a polianilina de amarelo para azul ao serem oxidados.

III — A POLIANILINA

III.1 — Características gerais

A polianilina (PANI) [9-11] é um polímero condutor importante e com um mecanismo de funcionamento mais complexo que muitos outros destes polímeros. Isto deve-se ao facto da dopagem poder ser conseguida, não apenas pela remoção de electrões, como também pela protonação dos grupos amínicos. A PANI foi primeiramente sintetizada em 1835, tendo ficado conhecida como "negro de anilina", tal como todos os produtos de oxidação da anilina. Tem existido alguma controvérsia relativamente à sua estrutura, mas actualmente é aceite uma estrutura baseada em octâmeros - a leucoemeraldina, a

protoemeraldina, emeraldina, nigranilina e pernigranilina são as suas diferentes formas, figura 3. Todas estas formas possuem cores diferentes e algumas não-condutoras.

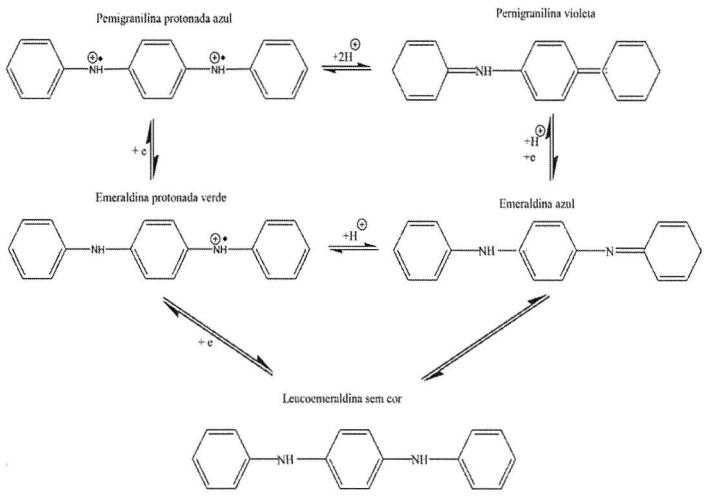


Figura 3 - Formas da polianilina e as suas interconversões.

A PANI pode ser quimicamente sintetizada em forma de precipitado a partir de uma solução aquosa contendo como reagentes o peróxidisulfato de amónio, ácidos (clorídrico, sulfúrico, nítrico ou perclórico) e anilina. O monómero é convertido no polímero conjugado por condensação.

A síntese electroquímica pode ser feita por qualquer dos três métodos gerais descritos na Secção II.4:

- corrente constante aplicada, conduz à formação de filmes relativamente compactos nos eléctrodos;
- potencial constante aplicado, tem tendência a produzir pós pouco aderentes à superfície do eléctrodo
- varrimento de potencial, conduz a filmes com propriedades superiores de adesão, mais planos e melhores propriedades ópticas. O limite negativo de potencial é geralmente entre –0.2 V e 0 V (vs. ECS) e o limite positivo de potencial entre 0.7 V e 1.2 V (vs. ECS) em soluções acídicas aquosas contendo o monómero.

Uma vez formado o filme de polianilina, o potencial pode ser variado entre os estados reduzido e oxidado. Filmes mais espessos podem ser removidos do eléctrodo e são condutores no estado oxidado. Contra-iões simples do

electrólito são tipicamente o F^-, o Cl^-, o ClO_4^-, o SO_4^{2-} e o BF_4^-. A grande vantagem do método electroquímico de síntese é permitir um bom controlo das etapas de iniciação e terminação.

A aplicação da PANI é, às vezes, limitada pela insolubilidade do estado protonado e pela dificuldade de processamento. Este problema tem sido resolvido ao preparar filmes em ácidos funcionalizados, que podem fornecer contra-iões ao mesmo tempo, ou por síntese de co-polímeros da PANI [11].
O melhor solvente da PANI é a 1-metil-2-pirrolidona (*N*-metilpirrolidona, NMP), havendo ainda outros como o ácido fórmico e o ácido sulfúrico concentrado.

Para compreender a natureza química da PANI, é necessário estabelecer a correlação entre a cor e/ou condutividade e a estrutura, ver figura 3. Destacam-se as seguintes formas para valores de pH baixos:

- emeraldina protonada, verde e electricamente condutora
- pernigranilina protonada, azul e provavelmente condutora
- leucoemeraldina – transparente e não-condutora

Ao aumentar o valor do pH os grupos amínicos deixam de estar protonados e tornam-se não-condutores. No caso da emeraldina este processo pode começar a acontecer a partir de pH 3, dependendo do contra-ião e do grau de "perfeição" do polímero. É de notar que, as cores azuis da base emeraldina e da pernigranilina são diferentes, pelo que é possível distingui-las. Outro ponto importante é que pode facilmente ocorrer a sobre-oxidação, que conduz a uma degradação do polímero e a uma perda irreversível das propriedades de condutividade electrónica.

Um exemplo de um voltamograma cíclico de um filme da PANI em ácido sulfúrico é apresentado na figura 4, nela se mostrando os picos de corrente correspondentes à oxidação e à redução. O primeiro pico de oxidação refere-se à transformação da leucoemeraldina em emeraldina protonada e o segundo em pernigranilina.

Uma limitação importante nas aplicações da polianilina é devida ao facto da síntese efectuada, a valores de pH elevados, tornar mais lenta a velocidade de formação do polímero, diminuindo significativamente, a condutividade da PANI no estado condutor. Existem essencialmente três diferentes estratégias para reduzir este efeito:

- a escolha de contra-iões apropriados (dopagem externa)
- co-polimerização com outros monómeros
- auto-dopagem em que o próprio monómero fornece o contra-ião.

Estas três estratégias serão a seguir descritas, especialmente a dopagem externa e a auto-dopagem. A co-polimerização será descrita no contexto da auto-dopagem.

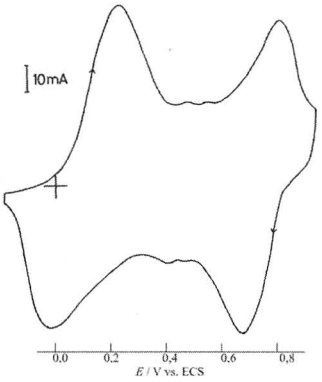


Figura 4 - Voltamograma cíclico de um filme de PANI em H_2SO_4 0,5 M. Velocidade de varrimento $v = 50$ mV s^{-1}.

III.2 — Utilização de diferentes contra-iões

A utilização de diferentes contra-iões na solução electrolítica onde é efectuada a polimerização foi investigada de forma exaustiva, no passado, ver por exemplo as referências [12-14]. Esta é de grande interesse na aplicação da PANI como matriz para a encapsulação de enzimas, sem que estas percam a sua actividade, sendo que para este fim, o valor do pH nunca pode ser inferior a 4.

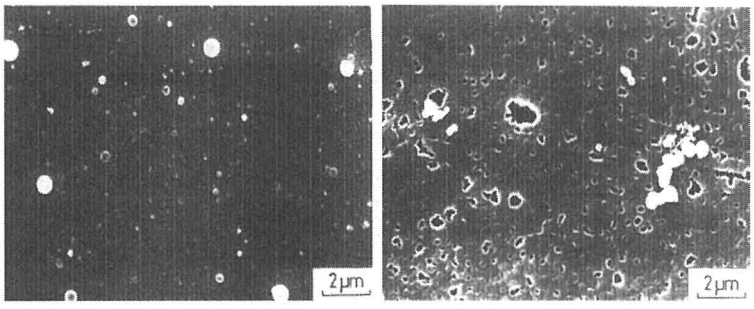


Figura 5 - A morfologia de filmes de PANI formados em eléctrodos de ITO por voltametria cíclica a pH 5,0 durante 10 min (v = 50 mV s^{-1}) em (a) tampão acetato 0,4 M (b) tampão acetato 0,4 M + $NaClO_4$ 0,4 M. Adaptada da Ref.15, com autorização de Kluwer.

Foi investigada a presença, na solução electrolítica de diferentes aniões com o tampão acetato (uma solução tampão comummente utilizada em aplicações com sensores electroquímicos) [15]. Estes aniões consistiram em halogenetos, nitrato ou perclorato, com os valores de pH a variar entre 3,5 e 5,5. A electropolimerização foi realizada nas diferentes soluções, assim como a caracterização electroquímica, em eléctrodos de carbono vítreo ou em eléctrodos de dióxido de índio e estanho (ITO) semi-transparentes. Foi constatado que:

- a velocidade de crescimento do filme de polianilina diminui quando se aumenta o valor do pH, resultando igualmente numa estrutura do filme mais compacta
- o anião (i.e. contra-ião) do electrólito tem um efeito nítido na morfologia e cor dos filmes formados
- ao mudar o valor do pH utilizado para a electropolimerização, para um valor diferente, o filme começa a ter o comportamento de filmes crescidos ao novo valor do pH, um processo que é reversível.

Não houve diferenças evidentes entre os filmes formados em eléctrodos de carbono vítreo e em ITO, o que sugere que a nucleação não é determinante no mecanismo de polimerização.

Exemplos da morfologia dos filmes estão apresentados na figura 5, ilustrando as propriedades descritas.

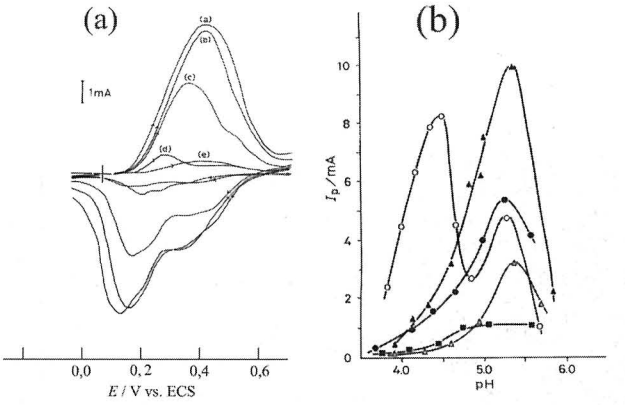


Figura 6 - (a) Voltamogramas cíclicos de PANI no pH de corrente máxima em tampão acetato 0,4 M com a adição de 0,4M de (a) KNO_3 (pH 5,3) (b) $NaClO_4$ (pH 4,5) (c) NaBr (pH 5.3) (d) KCl (pH 5,2) (e) NaCl (pH 5,1). (b) Gráficos da corrente de pico de oxidação vs. pH para diferentes electrólitos 0,4 M: ▲KNO_3, (○) $NaClO_4$, (●) NaBr, (Δ) KCl, (■) NaCl. Adaptado da Ref.15, com autorização de Kluwer.

A técnica da voltametria cíclica foi usada para investigar as diferenças entre a posição dos picos de oxidação no eixo de potencial e o valor das correntes de pico. Alguns voltamogramas são apresentados na figura 6 com uma análise dos valores de corrente de pico. É de notar que os aniões perclorato e nitrato, como contra-iões, conduzem a um maior aumento das correntes de pico, ou seja, são mais efectivos na influência que têm nos valores de pK_a dos grupos amínicos. A alteração do catião (num contra-ião) tem, pelo contrário, pouco efeito. A influência dos diferentes contra-iões é também evidenciada pelas cores dos filmes, ver Tabela III. Espectros de impedância electroquímica mostram, igualmente, diferenças evidentes entre os filmes obtidos com vários electrólitos [15].

TABELA III - Cores de eléctrodos ITO cobertos por PANI formada em tampão acetato 0,4 M mais 0,4 M dos sais especificados a +0,5 V vs. SCE para diferentes valores de pH. "--" significa sem cor. Adaptada da Ref. [15] com autorização.

Electrólito adicionado ao tampão acetato	pH 3,5	pH 4,5	pH 5,5
Sem	--	--	--
KNO_3	Verde-azul escuro	Verde-azul escuro	Verde-azul escuro
$NaClO_4$	Verde-azul	Verde-azul escuro	Azul acastanhado
NaBr	--	Azulada	Verde acastanhado
NaCl	--	Amarelo esverdeado	Vermelho acastanhado
KCl	--	--	Castanho
K_2SO_4	--	--	--

III.3 — Auto-dopagem

No caso da polianilina a auto-dopagem significa a introdução de substituintes possivelmente ionizáveis, no anel benzénico e que podem ter resultados benéficos. Há duas maneiras de conseguir a auto-dopagem:

- introdução posterior do substituinte no polímero já formado – um exemplo é o tratamento da PANI com ácido sulfúrico fumante, [16], conduzindo à substituição na posição α.
- introdução de substituintes no monómero antes da polimerização. Uma classe de substituintes doadores de electrões, são os grupos alquilo [17] ou

alquoxi [18], ou ainda aceitadores de electrões como grupos cloro ou nitro [19]. A outra classe é a de grupos acídicos que se ionizam para formar aniões e que influenciam as constantes de acidez dos grupos amínicos.

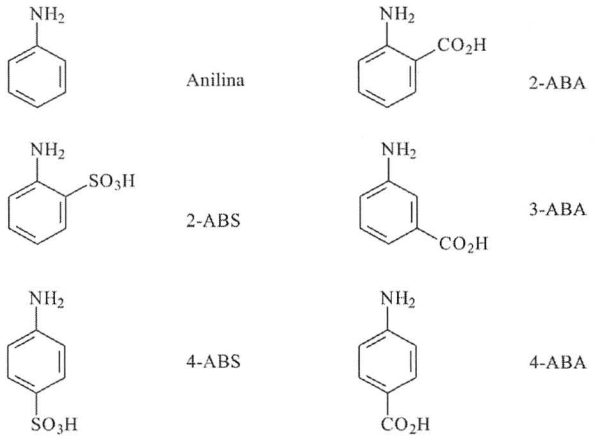


Figura 7 - Monómeros utilizados para a electrossíntese de polianilinas substituídas. ABA significa ácido aminobenzóico e ABS ácido aminobenzenosulfónico.

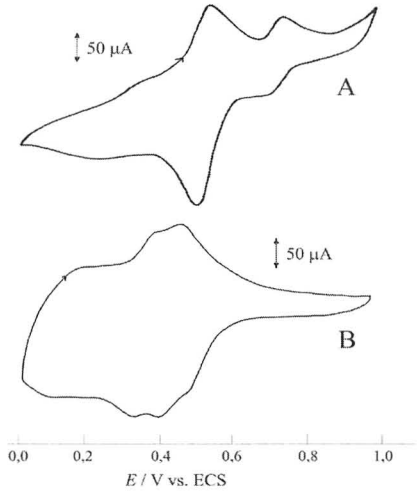
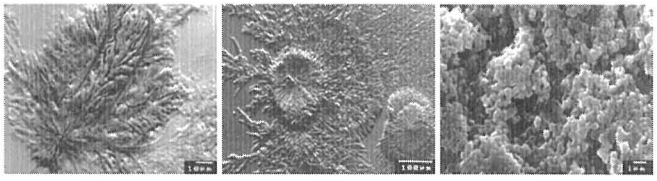


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos de filmes formados em H_2SO_4 1,0 M em eléctrodos de carbono vítreo a partir de (a) 2-ABS e (b) uma mistura 1:1 de 2-ABS com anilina. Adaptada da Ref. 24 com autorização de Elsevier.

A introdução de grupos acídicos parece ter efeitos benéficos na diminuição do efeito da perda de condutividade ao aumentar o valor do pH. Substituintes investigados incluem grupos carboxílicos [20], sulfónicos [20,21] ou fosfónicos [22]. Uma revisão mais extensa dos estudos que tem sido realizados com os diferentes grupos substituinte pode ser encontrada na referência [23].



(a) (b) (c)

Figura 9 - Microscopia electrónica de varrimento de filmes formados em eléctrodos de ITO em H_2SO_4 1,0 M de (a) 2-ABS (b) 2-ABA (c) anilina. Adaptada das Ref. 23 e 24, com autorização de Elsevier.

A electropolimerização em solução de ácido sulfúrico foi realizada, seguida pela caracterização por voltametria, espectroscopia de IV e microscopia electrónica de varrimento. Foi mostrado que todos os monómeros substituídos sofrem polimerização, e mesmo naqueles em que o substituinte está na posição para- (monómeros 4-ABS e 4-ABA), que é a posição onde a polimerização da anilina ocorre preferencialmente, existe formação de polímero o que demonstra que o processo de polimerização pode também ocorrer noutras posições no anel benzénico. Um exemplo é dado na figura 8a, onde a forma do voltamograma é bastante diferente e mais complexa que a da PANI. A microscopia electrónica de varrimento, mostra que ocorre a formação de filmes compactos de polímeros de cadeia curta e que a polimerização ocorre em 1D ou 2D, ver figura 9 (onde se faz a comparação com a polianilina na sua morfologia muito mais aberta e espessa). Estudos usando a técnica de elipsometria mostram que um processo semelhante ocorre na primeira etapa de formação de filmes da polianilina [26].

A dopagem parcial resulta da polimerização de misturas de anilina e anilina substituída, um conceito aplicado anteriormente a misturas de anilina e ácido 2-aminobenzóico [27] e a misturas de anilina e anilina substituída com grupos sulfónicos [28]. No entanto, a influência das condições reaccionais e da natureza do monómero ainda não tinham sido esclarecidas. Foi agora demonstrado que os filmes obtidos apresentam características dos dois componentes, sendo a figura 8b um exemplo. No entanto, como a anilina polimeriza muito mais rapidamente que a ABS ou a ABA, a morfologia dos

filmes é dominada pela PANI, mas ao mesmo tempo, mesmo na presença de grandes quantidades de anilina (razões de 2:1) a velocidade do crescimento do polímero é muito mais baixa do que para a anilina sozinha. Foi concluído que o polímero derivado da anilina substituída é incorporado dentro da polianilina.

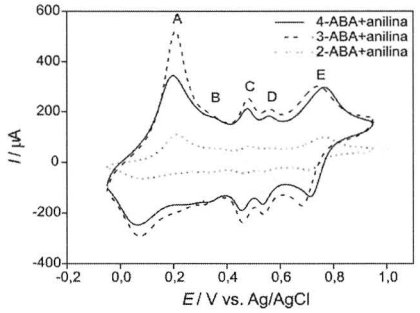


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos de filmes poliméricos formados de uma mistura de 1:1 ABA e anilina, v = 50 mV s-1. Picos A e E correspondem a anilina, Pico B ao co-polímero, pico C a produtos de degradação e pico D a poli(ABA).

Nos estudos realizados em [23] e [24] não houve evidência da formação de co-polímeros (i.e., misturas de unidades monoméricas diferentes na mesma cadeia polimérica). Porém, mais recentemente uma reexaminação da questão mostrou o aparecimento de um novo pico B, nos voltamogramas, entre os picos de oxidação da PANI, numa posição que não pode ser atribuída aos produtos de degradação, nem ao poli(ABA), figura 10 [29]. Esta pode constituir, portanto, uma evidência da co-polimerização. É de salientar, também, o facto que o polímero da mistura de 2-ABA e anilina crescer muito menos do que os outros.

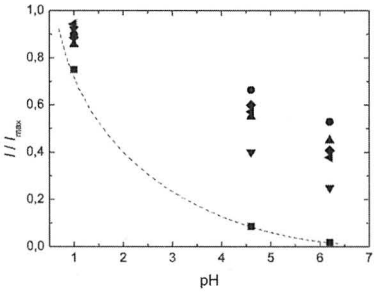


Figura 11 - Gráfico do efeito de pH na corrente do pico normalizada do primeiro pico de oxidação de polímeros de: ■ anilina, ▼ 2-ABA, ◆ 3-ABA, ◀ 4-ABA, ● 2-ABS, ▲ 4-ABS. A linha seteada refere à PANI. Adaptada da Ref. 25, com autorização de Elsevier.

A influência do valor do pH é claramente mostrada na figura 11, o que confirma que a introdução dos substituintes faz diminuir a alteração do comportamento com aumento do pH, relativamente à PANI, os poli(ABS) sendo os melhores neste respeito. Espectros de impedância foram igualmente registados a diferentes valores de pH e os valores de capacitância da região interfacial deduzidos. Exemplos de espectros são dados na figura 12 e na figura 13, onde são mostrados gráficos da capacitância deduzidos por ajuste dos espectros a um circuito eléctrico equivalente. Estes gráficos têm zonas de valores máximos entre os dois picos à volta de 0,4 V (vs. ECS) em ácido sulfúrico mas já a pH 6,2 existem valores baixos em quase todo o feixe de potencial, figura 13. Estes estudos também permitiram demonstrar que é melhor realizar a electropolimerização com varrimento de potencial, com os monómeros substituídos sozinhos, durante mais tempo, do que usar misturas de anilina e anilina substituída durante menos tempo, pois neste caso a anilina domina o crescimento do filme polimérico e não traz, consequentemente, benefícios ao comportamento a valores de pH mais elevados que é dominado pela falta de condutividade da PANI. Esta conclusão é importante para a utilização de filmes de polímeros condutores, em sensores no ambiente, onde o valor de pH vai corresponder, muitas vezes, ao pH neutro [30].

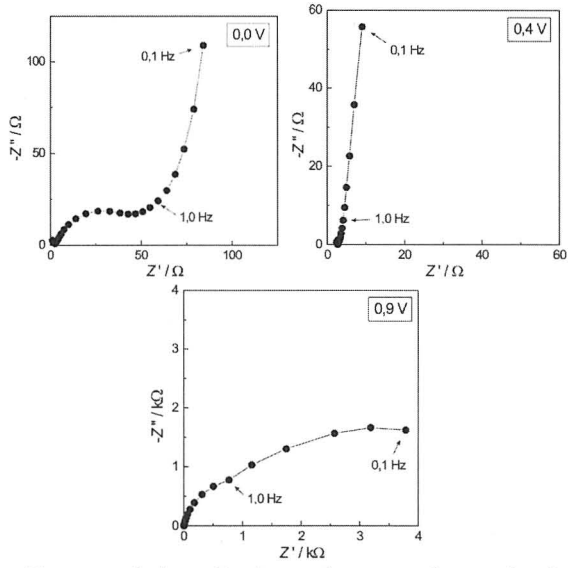


Figura 12 – Espectros de impedância no plano complexo registados em H_2SO_4 1,0 M, a diferentes potenciais aplicados para filmes formados a partir de 2-ABS e anilina. Adaptada da Ref. 25, com autorização de Elsevier.

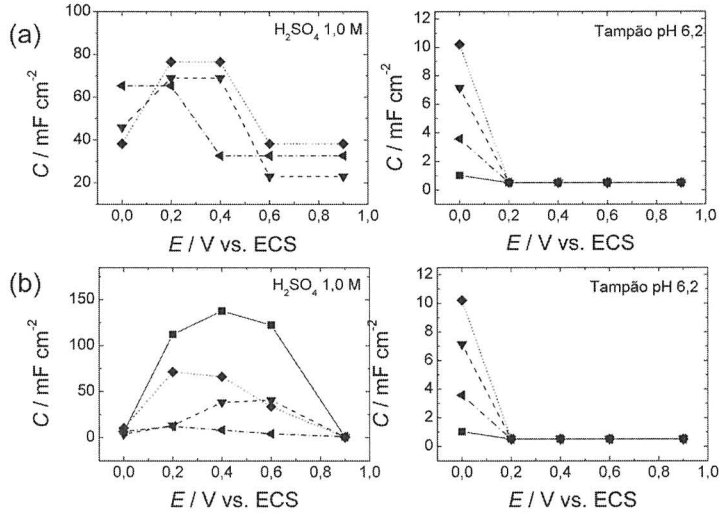


Figura 13 - Gráficos dos valores da capacitância, *C*, a diferentes valores de potencial calculados dos espectros de impedância de filmes poliméricos crescidos electroquimicamente de ▼ 2-ABA, ◆ 3-ABA, ◀ 4-ABA, ■ anilina: (a) ABA só (b) ABA com anilina 1:1. As espessuras dos filmes foram normalizadas usando PANI como referência. Adaptada da Ref. 25, com autorização de Elsevier.

III.4 — Misturas com outros polímeros

Os filmes de PANI produzidos por electropolimerização são bastante frágeis. Uma metodologia que serve para contornar este problema consiste em misturar PANI com um polímero "convencional" com características de flexibilidade sendo, ao mesmo tempo, mutuamente compatíveis, o que sugere a necessidade de conter grupos polares que podem fornecer contra-iões. Deve também considerar-se se é preferível uma dispersão de partículas de PANI na matriz ou em solução. Estudos previamente efectuados com acetato de celulose [31], mostraram que seria útil um estudo mais sistemático, tendo sido notado que as características detalhadas deste éster têm um papel bastante grande no sucesso ou não da mistura formada.

Um estudo electroquímico e espectroscópico foi realizado, utilizando misturas de PANI preparadas quimicamente na forma da base emeraldina com vários esteres de celulose (acetato, proipionato, acetato butirato e acetato hidrogenftalato) [32]. Os filmes foram preparados por recobrimento de eléctrodos ou superfícies de dispersões/soluções em N-metilpirrildona ou em ácido fórmico e o efeito da dopagem por protonação de diferentes ácidos foi

investigado. Foi mostrado que o acetato hidrogenoftalato (CAHP) faz a dopagem parcial e, neste caso, a adição de outros ácidos, confirmada por voltametria cíclica, não tem influência, figura 14. Estudos de voltametria cíclica utilizando diferentes proporções de CAHP e PANI nos dois solventes mostraram que a NMP é melhor para produzir um filme condutor, atribuído após caracterização por microscopia óptica ao facto de existir uma dispersão de partículas muito pequenas de PANI dentro da matriz – notar a diferença muita pequena entre os voltamogramas cíclicos antes e após filtração –fornecendo ilhas de elevada condutividade com pequenas distâncias entre elas que os electrões podem atravessar. O facto que o CAHP leva à protonação parcial sugere a possibilidade da utilização deste conjunto para sensores ácido-base.

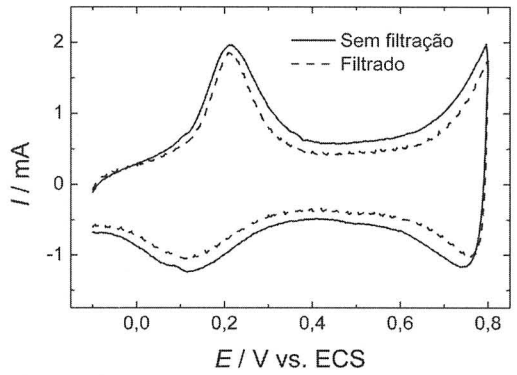


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos em H_2SO_4 0,5 M de filmes formados de PANI/CAHP, razão 1:1, no solvente NMP e após filtração através de uma placa porosa de vidro No.0. v = 50 mV s^{-1}. Adaptada da Ref.32, com a autorização de Wiley.

IV — CONCLUSÕES

Os polímeros condutores têm sofrido um enorme desenvolvimento desde a sua descoberta em 1977. Já existem diversas aplicações destes e muitas outras potenciais em diferentes áreas. No entanto, o controlo da formação dos polímeros ainda necessita de ser melhorado: é necessário assegurar uma síntese – química ou electroquímica – altamente reprodutível, conduzindo a polímeros de alta pureza para evitar problemas de degradação.

V — BIBLIOGRAFIA

[1] D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser, eds., *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods and Applications*, Marcel Dekker, New York, **1998**.

[2] G. Natta, G. Mazzani, P. Corradini, *Atti Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat Rend.*, **1958**, *25*, 8.

[3] M. Hattano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.*, **1961**, *51*, S26.

[4] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.

[5] G. Mele, E. Epstein eds., *Synth. Met.*, **2002**, *125*, No. 1.

[6] H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 3; A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 11; A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 23.

[7] G.P. Evans, The electrochemistry of conducting polymers, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, **1990**, *1*, 1.

[8] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, **2000**. *45*, 2403.

[9] M. Kaneko, D. Woehrle, *Adv. Polymer Sci.*, **1988**, *84*, 1.

[10] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **1990**, *36*, 139.

[11] A.E. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta*, **1991**, *38*, 815.

[12] W.W. Focke, G.E. Wnek, Y. Wei, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 5813.

[13] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *239*, 387.

[14] G. Horanyi, G. Inzelt, *Electrochim. Acta*, **1988**, *33*, 947.

[15] C.M.A. Brett, A.M.C.F. Oliveira Brett, J.L.C. Pereira, C. Rebelo, *J. Appl. Electrochem.*, **1993**, *23*, 332.

[16] J. Yue, A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, *183*, 255.

[17] I. Fujita, M. Ishiguchi, H. Shiota, T. Danjo, K. Kosai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, *44*, 987.

[18] W.A. Gazotti Jr., T. Matencio, M.A. De Paoli, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 457.

[19] X.-H. Wang, L.-X. Wang, X.-B. Jing, F.-S. Wang, *Synth. Met.*, **1995**, *69*, 335; M. Ranger, M. Leclerc, *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 85.

[20] A.A. Karyakin, A.K. Strakhova, A.K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *371*, 259.

[21] H. Tang, T. Yamashita, A. Kitani, S. Ito, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 2237.

[22] S.C. Ng, H.S.O. Chan, H.H. Huang, P.K.H. Ho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1327.

[23] C. Thiemann, C.M.A. Brett, *Synth. Met.*, **2001**, *123*, 1.

[24] C. Thiemann, C.M.A. Brett, *Synth. Met.*, **2002**, *125*, 445.

[25] C.M.A. Brett, C. Thiemann, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *538-539*, 215.

[26] C.M.G.S. Cruz, E.A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *428*, 185.

[27] J.-J. Xu, D.-M. Zhou, H.-Y. Chen, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1998**, *362*, 234.

[28] P.A. Kilmartin, G.A. Wright, *Synth. Met.*, **1997**, *88*, 153; *Synth. Met.*,**1997**, *88*, 163.

[29] A.I. Ioanitescu, C.M.A. Brett, resultados não publicados.

[30] D.A. Fungaro, C.M.A. Brett, *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 805.

[31] Y. Cheguettine, J. Planès, E. Banka, *Synth.Met.*, **1999**, *101*, 787.

[32] A.P. Marques, C.M.A. Brett, H.D. Burrows, A.P. Monkman, B. Retimal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *86*, 2182.

(Página deixada propositadamente em branco)

CAPÍTULO V

BIOPOLÍMEROS E BIOMATERIAIS

V.1 — Componentes Macromoleculares da Madeira: Composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta para papel
V.2 — Reologia de biopolímeros: Dispersões e géis
V.3 — Estrutura de polissacarídeos – os polissacarídeos das paredes celularesdos frutos e as propriedades que estes conferem aos alimentos
V.4 — Suberinas e cutinas: biopoliésteres das plantas
V.5 — Biomateriais poliméricos

(Página deixada propositadamente em branco)

Carlos Pascoal Neto *
Dmitry Evtuguin

V.1 — COMPONENTES MACROMOLECULARES DA MADEIRA.

Composição, estrutura e comportamento durante os processos de produção de pasta para papel.

I — INTRODUÇÃO

A madeira é um material composto essencialmente por células alongadas e ocas (fibras), possuindo uma parede celular constituída por fibrilas de celulose (40-50%), embebidas numa matriz de hemiceluloses (20-35%) e lenhina (20-30%) [1]. A madeira inclui ainda na sua composição, componentes minoritários de baixo peso molecular, tradicionalmente designados de extractáveis (1-5%) bem como componentes inorgânicos (<1%). A lenhina, embora esteja distribuída por toda a parede celular, existe em maior concentração na zona periférica desta (lamela média), funcionando assim como agente aglutinante das fibras. A actividade da indústria química de pasta celulósica tem como objectivo principal a remoção da lenhina da madeira e individualização das fibras para posterior utilização no fabrico do papel.

O processo de fabrico de pasta química branqueada é constituído, simplificadamente, por duas grandes etapas [2]. Numa primeira fase, procede-se à separação das fibras por remoção da maior parte da lenhina (90-95 %) – processo de deslenhificação ou cozimento – acompanhada, embora em muito menor extensão e dependendo da selectividade do processo, por degradação e dissolução de uma parte das hemiceluloses e da celulose. No processo de cozimento kraft, o mais utilizado a nível nacional bem como a nível mundial, a madeira é tratada a temperaturas da ordem de 150-170 °C com uma solução aquosa de NaOH e Na_2S (licor branco) com pH 12-14. Nos processos de cozimento ao sulfito ácido, a deslenhificação ocorre em soluções de sulfito/bisulfito de sódio, cálcio, magnésio ou amónio, a pH 1-5 e temperaturas

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

na gama de 130-170 °C. Como produtos do processo de cozimento, obtêm-se uma pasta designada por pasta crua, com um rendimento (base madeira) de aproximadamente 45-55%, contendo 1-5% de lenhina residual, bem como uma solução incluindo os sub-produtos da deslenhificação (licor negro). A pasta crua é então lavada e submetida ao processo de branqueamento onde se procede à remoção e/ou descoloração da lenhina residual, bem como à remoção de outras estruturas cromóforas [3]. Actualmente, o branqueamento é predominantemente realizado por tratamento da pasta em várias etapas de oxidação com dióxido de cloro em meio ácido, alternado com etapas de extracção com uma solução aquosa de NaOH (sequências ECF – "Elemental Chlorine Free").

As matérias primas mais utilizadas no fabrico de pasta para papel incluem essencialmente madeiras de resinosas e de folhosas. O *Eucalyptus globulus,* a espécie mais utilizada em Portugal na produção de pasta celulósica, insere-se no segundo grupo de madeiras. Portugal é actualmente o maior produtor mundial de pasta kraft branqueada de *E. globulus*, desempenhando igualmente uma posição importante no comércio Europeu de papel para impressão e escrita. O sucesso desta actividade deve-se essencialmente às excelentes características papeleiras das fibras celulósicas desta espécie e à qualidade dos papéis a partir delas produzidos.

O comportamento das diferentes espécies nos processos de deslenhificação e de branqueamento depende essencialmente da sua composição química e morfologia [1-3]. Assim, o conhecimento da composição e estrutura química dos componentes da madeira, bem como das suas transformações durante os processos de produção de pasta para papel é crucial para a definição e optimização das condições processuais, redução de custos de produção e do impacto ambiental, bem como para o aumento da qualidade do produto final. A maior parte dos estudos de natureza química, quer de carácter fundamental quer de carácter aplicado, tem incidido predominantemente sobre madeiras e pastas celulósicas de resinosas. Dentro do grupo das folhosas, a investigação realizada é menos significativa e tem contemplado com maior frequência espécies dos géneros *Betula* e *Fagus*, enquanto que o género *Eucalyptus* e em particular, a espécie *E. globulus*, devido à menor representatividade e à sua especificidade geográfica, tem sido menos estudada. Recentemente, espécies do género *Acacia*, começaram a ser utilizadas com sucesso na Ásia, estimulando igualmente o estudo deste tipo de madeiras.

TABELA I - Composição química sumária da madeira de várias folhosas, condições e resultados de cozimento kraft e consumo de ClO_2 no branqueamento ECF das pastas correspondentes.

	E. globulus	*E. grandis*	*E. urograndis*	*Betula verrucosa*	*Acacia mangium*
Composição da madeira, %					
Componentes inorgânicos	0.25	0.17	0.53	0.49	0.22
Extractáveis (etanol/tolueno)	1.72	2.10	1.91	2.24	4.46
Lenhina (klason)	22.1	26.7	27.9	21.5	27.6
Açúcares neutros (forma anidra), %					
Glucose	53.4	49.8	52.1	42.5	48.0
Xilose	14.2	11.3	11.4	23.8	10.9
Ramnose	0.3	0.3	0.2	0.8	0.3
Arabinose	0.4	0.4	0.4	0.7	0.2
Manose	1.1	0.7	0.7	2.1	1.0
Galactose	1.5	1.0	1.2	0.8	0.6
Ácidos urónicos	5.8	6.6	5.8	6.4	7.6
Cozimento kraft*					
Alcali activo, $\%Na_2O$	16	19	20	18	24
Tempo à temperatura, min	50	60	65	65	65
Rendimento em pasta, %/madeira	55.6	50.6	49.6	49.8	51.1
Branqueamento ECF Consumo de ClO_2, %/pasta	4.4	5.4	5.3	7.2	7.4

* Alcali activo: $m(NaOH+Na_2S)/m(madeira)$; sulfidez=$m(Na_2S)/m(NaOH+Na_2S)$=28%; Temperatura= 160ºC

Apesar da relevância económica do sector da pasta e papel em Portugal, o conhecimento fundamental do *E. globulus* era, até há bem poucos anos, bastante escasso. Por outro lado, é conhecido que, do ponto de vista processual, a sua madeira necessita de condições menos drásticas de cozimento e branqueamento e o rendimento de produção é superior, quando comparado com madeiras de folhosas suas concorrentes (tabela I). Estes factos, estimularam na década de 90, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, o arranque de um vasto programa de investigação dedicado à química da madeira

de *E. globulus*, bem como dos processos da sua transformação em pasta. O presente trabalho constitui uma revisão do avanço no conhecimento dos componentes macromoleculares da madeira de *E. globulus*, salientando as suas particularidades face a outras folhosas utilizadas industrialmente no fabrico de pasta celulósica.

II — LENHINA

II.1 — Lenhina na madeira

A lenhina é uma estrutura macromolecular reticulada, sintetizada e depositada na parede celular das fibras vegetais a partir de três monómeros precursores, os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico [1]. Estes derivados do álcool cinamílico, na forma de radicais fenoxilo e suas formas de ressonância, reagem entre si aleatoriamente, através de mecanismo de polimerização radicalar e/ou iónica, dando origem à estrutura macromolecular da lenhina. A heterogeneidade estrutural da lenhina é determinada pela abundância relativa dos três precursores, bem como das diferentes formas de ressonância. No caso das madeiras de resinosas, o precursor da lenhina é essencialmente o álcool coniferílico, originando lenhinas constituídas maioritariamente por unidades derivadas do guaiacilpropano (G), enquanto que nas folhosas o álcool sinapílico predomina sobre o álcool coniferílico, levando à formação de lenhinas com proporções variáveis de unidades derivadas do guaiacilpropano e do seringilpropano (S). Em ambas as madeiras, aparecem quantidades minoritárias de unidades derivadas do *p*-hidroxifenilpropano (H), provenientes do álcool *p*-cumarílico.

A estrutura da lenhina da madeira de *E. globulus*, isolada por acidólise [4] ou por extracção da madeira moída fina com dioxano (lenhina MWL) [5], foi recentemente investigada. Os estudos estruturais realizados, recorreram a um conjunto de técnicas que cobre o leque de metodologias analíticas mais avançadas e actualmente utilizadas na caracterização de lenhinas, nomeadamente, RMN de ^{1}H e de ^{13}C, espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS), e técnicas degradativas como oxidação com permanganato ou nitrobenzeno, tioacidólise e pirólise acoplada com cromatografia de gases e espectrometria de massa (Py-GC-MS). A caracterização de estruturas com baixa abundância relativa, foi realizada recorrendo a técnicas

de marcação selectiva dos diferentes carbonos (^{13}C-[α,β,γ,4,5]) nas unidades estruturais da lenhina sintetizada *in situ* [6,7].

A madeira de *E. globulus* possui uma lenhina do tipo S/G, incluindo uma pequena fracção de unidades H, com proporção molar H:G:S de 2-3:12-16:82-86. A elevada proporção de unidades S é confirmada pelo alto teor de grupos metoxilo. A gama de proporções H:G:S foi confirmada simultaneamente pelas diferentes técnicas degradativas e por RMN de ^{13}C.

À excepção dos grupos metoxilo, a análise funcional revela que os teores dos principais grupos funcionais da lenhina se inserem na gama de valores típicos para lenhinas de outras folhosas, isoladas pelo mesmo método. A análise do teor de grupos hidroxilo fenólicos (RMN de ^{1}H) mostra igualmente que a lenhina é constituída por cerca de 2/3 de unidades monoméricas eterificadas (-C4-*O*-R) e 1/3 de unidades unidades fenólicas.

A combinação dos resultados obtidos por RMN, técnicas degradativas e técnicas de química molhada permitiu identificar e quantificar as principais estruturas e tipos de ligação na lenhina (figura 1). A lenhina de *E. globulus* possui um elevado teor de ligações do tipo β-*O*-4′ com grupo éter, álcool ou cetona em Cα (56/100 ufp (unidades fenilpropano)). As ligações α-*O*-4′ não cíclicas localizam-se essencialmente em estruturas de tipo β-*O*-4′ com uma abundância de 6-8/100 ufp. As ligações β-β′, encontram-se em estruturas cíclicas do tipo pinoresinol e seringaresinol, representando o segundo tipo de ligação mais abundante na lenhina (10/100 ufp). O teor de estruturas do tipo fenilcumarano (ligações β-5′) e de tipo bifenilo (5-5′) aparecem apenas com uma frequência de 2-3/100 ufp para cada uma. A baixa abundância de estruturas do tipo bifenilo pode ser explicada pelo baixo teor de unidades derivadas do guaiacilpropano na lenhina de *E. globulus*. A oxidação da lenhina com permanganato, seguida da análise dos ácidos aromáticos metilados por GC-MS (figura 2), sugere a presença notável (7-8/100 ufp) de estruturas do tipo éter diarílico (ligações 4-O-5') (figura 1) e de estruturas envolvendo muito provavelmente ligações 6-5′, β-6' ou α-6' (7-8/100 ufp). Estas estruturas, designadas de "condensadas", são pouco reactivas, constituindo portanto, pontos de resistência à despolimerização da lenhina por ataque químico. Detectou-se igualmente a presença de estruturas do tipo β-1′ (1-2/100 ufp) e do tipo desidroisolariciresinol (ligações β–β′+α–6′).

As estruturas do tipo ácido cinamílico, cinamaldeído e álcool cinamílico, consideradas como elementos "terminais" não fenólicos da macromolécula de lenhina apresentam uma abundância de cerca de 6-8/100 ufp (figura 1). A

detecção de estruturas de baixa fracção molar (< 0.5%) do tipo secoisolariciresinol, spirodienona, dibenzodioxocina e álcool dihidroconiferílico foi possível apenas pela aplicação de técnicas de enriquecimento selectivo da lenhina com ^{13}C, combinadas com técnicas de RMN [6]. Estas estruturas foram detectadas pela primeira vez na lenhina *E. globulus*.

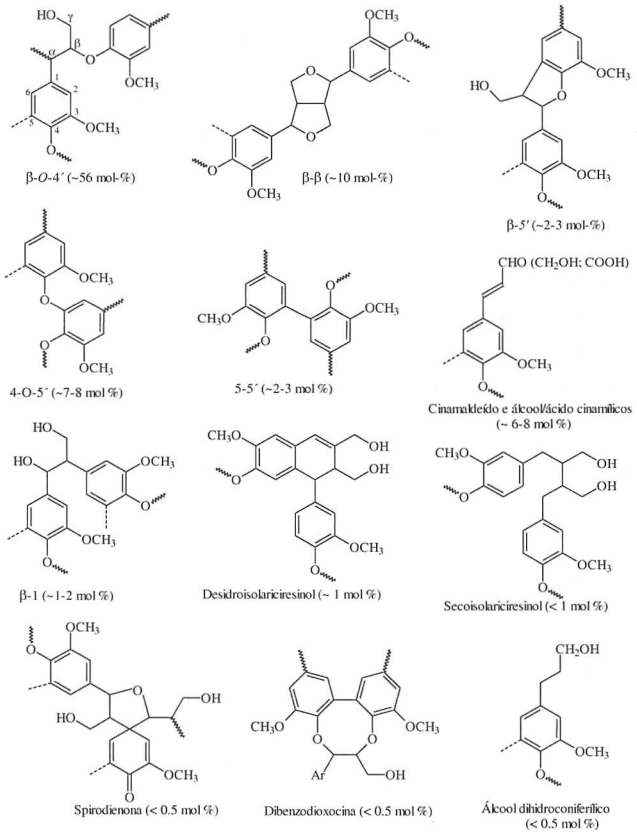


Figura 1- Principais tipos de estruturas e ligações entre monómeros identificados na lenhina de *E. globulus* isolada por acidólise.

A análise de pesos moleculares da lenhina de acidólise de *E. globulus* pelas técnicas de GPC e osmometria de pressão de vapor revelou valores de cerca de 2200-3200 Da [8]. Estes dados foram confirmados por ESI-MS, técnica utilizada na caracterização de lenhinas pela primeira vez em Aveiro, mostrando uma distribuição de massas moleculares da lenhina entre m/z 500 e 8000 centrada a valores de m/z de cerca de 2400-2600 (figura 3), indicando a

predominância de dodecameros na estrutura macromolecular [8]. Os últimos desenvolvimentos na área da análise estrutural por ESI-MS, permitiram propor um modelo para a estrutura primária parcial da lenhina na parede celular secundária (S_2) [9]. Presume-se que a última é constituída por macromoléculas ramificadas formadas por oligómeros lineares ligados entre si por ligações α-*O*-4′ e, possivelmente, 4-*O*-5′. Estes oligómeros básicos, por sua vez, são constituídos por unidades S e G unidas por ligações β-*O*-4′ e β–β′ (figura 3), com repetição ordenada destes blocos estruturais.

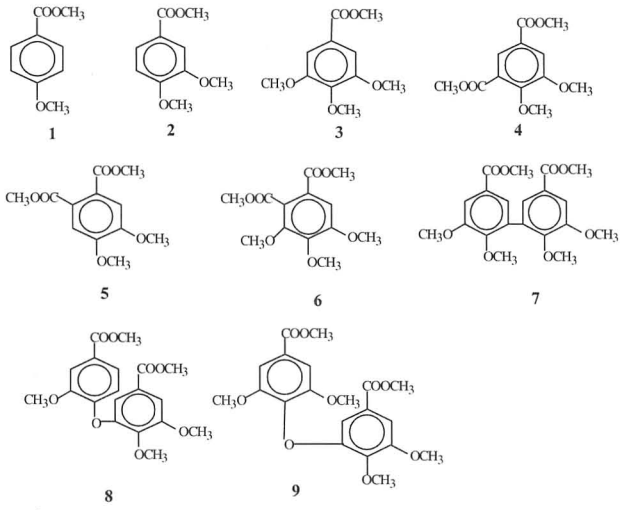


Figura 2 - Ácidos carboxílicos metilados resultantes da oxidação da lenhina com permanganato de potássio.

A análise de produtos obtidos pela oxidação da lenhina com permanganato de potássio (OP) (figuras 2 e 4) mostrou que, quando comparada com outras folhosas, a lenhina de *E. globulus* possui uma proporção molar relativa de unidades derivadas de seringilpropano claramente superior, bem como o mais baixo grau de condensação. A caracterização estrutural destas lenhinas por RMN de ^{1}H (figura 5) evidenciou igualmente que, entre outras diferenças, o *E. globulus* apresenta a lenhina com maior teor de ligações/estruturas do tipo β-*O*-4′ (figura 1). A ligação β-*O*-4′ é a mais abundante na lenhina e cuja quebra é a principal responsável pela sua despolimerização e dissolução durante o processo de cozimento kraft [1]. Por outro lado, de entre os diferentes tipos de unidades estruturais (H, G e S), as unidades derivadas do seringilpropano são as mais reactivas nas condições alcalinas utilizadas neste processo. Assim, a

maior facilidade de deslenhificação do *E. globulus* face a outras folhosas, e particularmente face à *Acacia mangium*, pode ser claramente explicada, não só pelo baixo teor de lenhina (tabela I) mas, sobretudo, pela sua estrutura peculiar.

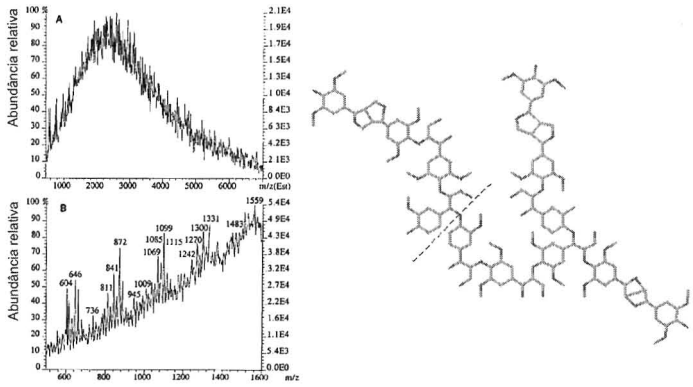


Figura 3 - Espectro de ESI-MS (à esquerda) em modo negativo da lenhina de *E. globulus* (A) e correspondente espectro expandido para a gama de m/z 400 a 1600 (B), mostrando picos parcialmente resolvidos. A imagem à direita mostra um fragmento hipotético da macromolécula da lenhina na parede secundária S_2, elucidado a partir do estudo da fracção de baixo peso molecular (B) por ESI-MS/MS.

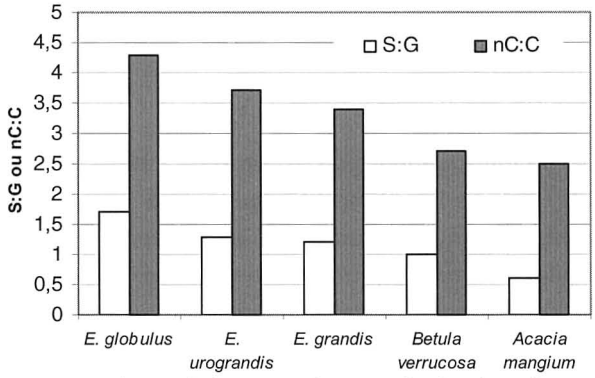


Figura 4 - Razões de unidades seringilo:guaiacilo (S:G) e de unidades não condensadas/condensadas (nC:C) nas lenhinas das madeiras, determinadas por oxidação com permanganato (ver Figura 2 para identificação das estruturas: S:G = 3+6+1/2(9) / 2+4+5+7+8+1/2(9), nC:C = 1+2+3 / 4+5+6+7+8+9).

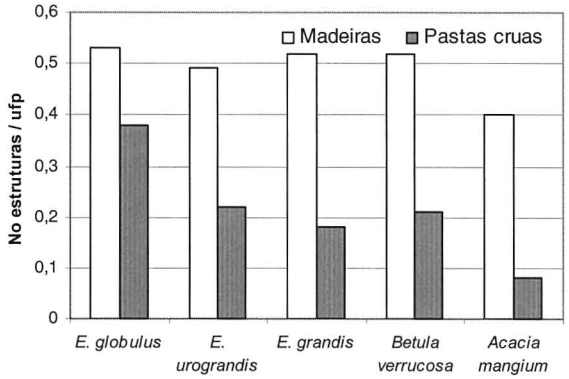


Figura 5 - Teor de estruturas β-O-4′ por unidade derivada do fenilpropano (ufp) nas lenhinas das madeiras e das pastas kraft cruas (com graus de deslenhificação similares - índice kappa 16-18) isoladas por acidólise, determinado por RMN de ^{1}H.

II.2 — Complexos lenhina-polissacarídeos na madeira

Na biossíntese da lenhina, os monómeros terminais da sua estrutura macromolecular reticulada em formação, para além da reacção com precursores derivados do álcool *p*-cumarílico, podem reagir com uma unidade de açúcar, num polissacarídeo [1]. Foram sugeridos vários tipos de ligação covalente entre a lenhina e os polissacarídeos (complexos lenhina-polissacarídeo, LCC), os quais envolvem essencialmente o carbono benzílico (Cα) de uma unidade fenilpropanóide e um grupo hidroxilo de uma unidade de açúcar (éter benzílico) ou um grupo carboxilo de uma unidade de ácido urónico (éster benzílico). A partir de resultados obtidos com compostos modelo, foram igualmente sugeridas ligações do tipo fenilglicosídeo (envolvendo o carbono fenólico (C4) de uma unidade fenilpropanóide e o hidroxilo anomérico de um açúcar) [1]. No caso do *E. globulus*, os estudos nesta área eram, até há pouco tempo, inexistentes.

Amostras ricas em lenhina e polissacarídeos (LCC), com ligações covalentes entre os dois tipos de biopolímeros, foram isolados da madeira de *E. globulus* por extracção com uma solução aquosa alcalina (NaOH 0.3%), seguida de precipitação em meio ácido, ou por extracção de madeira pulverizada com dioxano. As amostras foram caracterizadas por metilação dos açúcares seguida de hidrólise ácida e análise dos açúcares parcialmente metilados e por RMN de ^{13}C e RMN heteronuclear $^{1}H/^{13}C$ [5,10].

A análise das amostras de LCC mostrou que a xilose (50-60 %) e a glucose (30-40%) são claramente os açúcares dominantes. A presença de quantidades elevadas de glucose nestas amostras (praticamente ausente em amostras equivalentes extraídas de madeira de *Betula verrucosa*) é intrigante. A hipótese de esta glucose ser originária de glucomananas é excluída devido ao baixo teor de manose (1-2%) nas amostras de LCC. A possibilidade de haver no *E. globulus* uma pequena fracção de glucanas que se liga preferencialmente à lenhina está a ser investigada. Do lado das xilanas, os resultados sugerem fortemente que a lenhina se liga preferencialmente através da posição *O*-3 nas unidades de xilose.

Resultados obtidos por RMN mostraram que a ligação do tipo éter benzílico, envolvendo o carbono benzílico em estruturas do tipo β-*O*-4′ (figura 6), é a mais abundante. A ligação fenilglicosídica (figura 6) foi evidenciada em ambas as amostras extraídas do *E. globulus*, recorrendo essencialmente a técnicas de RMN heteronuclear $^{1}H/^{13}C$ (HMQC, HBQC). Tanto quanto conseguimos apurar, foi a primeira evidência experimental para este tipo de ligações, obtida a partir de amostras reais de LCC. Não foram detectadas ligações do tipo éster benzílico nas amostras investigadas, embora a sua presença na madeira não possa ser excluída.

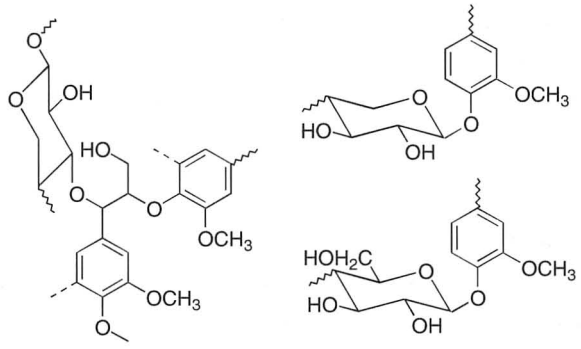


Figura 6 - Tipos de ligação prováveis entre a lenhina e os polissacarídeos na madeira de *E. globulus*.

II.3 — Comportamento da lenhina no processo kraft

As lenhinas residuais nas pastas e as lenhinas dissolvidas no licor negro, correspondentes a diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus*, foram isoladas por acidólise e precipitação em meio ácido, respectivamente, purificadas

e caracterizadas por técnicas de degradação química (oxidação com permanganato (OP) ou nitrobenzeno (ON) e tioacidólise (TA)) e RMN de ^{1}H [11-12].

A análise das lenhinas residuais e lenhinas do licor negro por OP (tabela II), mostrou que na fase inicial do cozimento (até cerca de 30% de deslenhificação) é extraída da madeira lenhina rica em unidades H e G, com elevado grau de condensação e ligada a açúcares, predominantemente a unidades de xilose [11]. Na fase principal (30-90% de deslenhificação) e na fase residual (90-95% de deslenhificação) a lenhina removida da madeira (dissolvida no licor negro) é progressivamente mais rica em unidades S. Estas conclusões foram corroboradas pelos resultados da análise de grupos metoxilo, bem como pelas análises por ON e TA. As características desta lenhina dissolvida na fase inicial, sugerem que os reagentes de cozimento (licor branco) penetram e actuam inicialmente nas paredes dos vasos, bem como na lamela média das fibras libriformes (zonas conhecidas por possuírem lenhinas ricas em unidades G e H condensadas), penetrando apenas posteriormente na parede secundária das fibras (zonas com lenhina rica em unidades S).

Ao longo do cozimento, o grau de condensação da lenhina residual remanescente na pasta vai aumentando gradualmente, característica visível pelo aumento do teor de estruturas do tipo α-5′, 5-5' e 4-*O*-5′ (tabela II), enquanto que o teor de ligações β-O-4′ determinado por RMN de ^{1}H diminui essencialmente na fase residual, para graus de deslenhificação superiores a 90% (decréscimo de cerca de 35-40% em relação à lenhina inicial) [12]. Por outro lado, ocorre gradualmente um aumento do teor de grupos $-CH_2-$ e $-CH_3$. Estas alterações estruturais da lenhina residual, contribuem significativamente para a diminuição da reactividade da lenhina na fase final do cozimento. O número de grupos hidroxilo fenólicos, resultantes essencialmente da clivagem de ligações β-O-4′, aumenta na fase final do cozimento. Nas fases principal e residual ocorrem reacções de desmetilação da lenhina residual e lenhina dissolvida no licor negro, responsáveis pela formação de mercaptanos durante o processo kraft.

No fim do cozimento (90-95% de deslenhificação), as pastas kraft cruas de *E. globulus* apresentam lenhinas com níveis de unidades seringilo dentro dos mais elevados e com o mais baixo grau de condensação (figura 7), bem como com o maior teor de estruturas β-*O*-4′ (figura 5). Estes três parâmetros estruturais da lenhina são determinantes na sua reactividade com dióxido de cloro. Assim, a facilidade de branqueamento ECF das pastas kraft de *E.*

globulus (tabela I), face a outras folhosas, pode ser explicada, pelo menos parcialmente, pela estrutura favorável da sua lenhina residual.

TABELA II - Abundância relativa dos ácidos carboxílicos provenientes da oxidação com permanganato de potássio da lenhina residual e da lenhina dissolvida no licor negro em diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus*.

Fracção de lenhina	Deslenhificação (%)	Ácidos carboxílicos metilados* (% molar)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Lenhina do licor negro "pobre em açúcares"	19.0	3	45	32	8	2	1	5	1	3
	40.0	1	32	47	7	1	1	3	1	7
	76.0	2	30	45	9	1	1	3	3	6
	94.4	1	18	60	6	1	0	3	2	9
Lenhina do licor negro "rica em açúcares"	40.0	8	40	28	9	5	3	3	1	3
	76.4	4	26	47	7	2	1	4	2	7
Lenhina residual	40.0	2	26	50	3	2	3	3	2	9
	76.0	2	22	52	3	2	2	4	3	10
	94.4	2	21	53	4	1	1	4	3	11

* Estruturas na Figura 2.

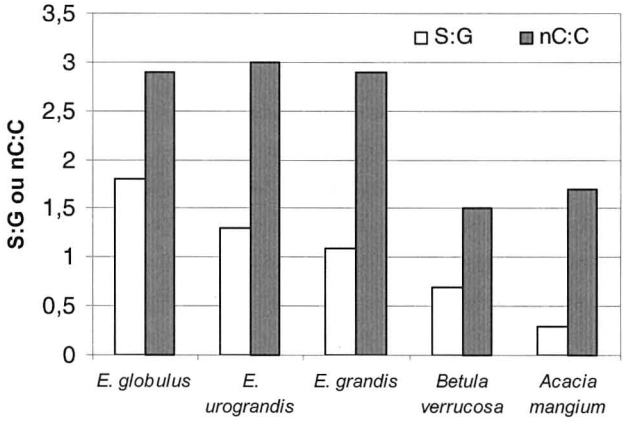


Figura 7 - Razões de unidades seringilo:guaiacilo (S:G) e de unidades não condensadas:condensadas (nC:C) nas lenhinas residuais das pastas kraft cruas (com graus de deslenhificação similares - índice kappa 16-18), determinadas por oxidação com permanganato (ver Figura 2 para identificação das estruturas: S :G=3+6+1/2(9) / 2+4+5+7+8+1/2(9), nC/C = 1+2+3 / 4+5+6+7+8+9).

III — HEMICELULOSES

III.1 — Hemiceluloses na madeira

As hemiceluloses constituem a fracção de polissacarídeos não celulósicos na madeira. São polímeros de baixo peso molecular, tipicamente com grau de polimerização da ordem de 100-200, possuindo estrutura geralmente ramificada e amorfa [1]. A sua natureza e abundância relativa difere com o tipo de madeira. Nas resinosas predominam as galactoglucomanas (15-20%), secundadas por arabinoglucuronoxilanas (5-10%), enquanto que a fracção de hemiceluloses das folhosas é constituída essencialmente por glucuronoxilanas (15-25%) e uma pequena quantidade de glucomananas (1-4%). Dentro dos polissacarídeos minoritários das madeiras podem destacar-se as pectinas (ramnogalaturonanas, entre outras), glucanas (xiloglucanas, amido) e galactanas (arabinogalactanas, ramnoarabinogalactanas).

TABELA III - Unidades estruturais da xilana* das madeira de diferentes folhosas deduzidas a partir dos produtos de metilação e hidrólise ácida do polissacarídeo.

Unidades estruturais	*E. globulus*	*E. urograndis*	*Betula verrucosa*
Xyl*p*-(1→	1.0	1.0	1.0
→4)-Xyl*p*-(1→	136	131	100
→2,4)-Xyl*p*-(1→	16.8	17.2	10.8
Glc*p*A-(1→	10.4	12.4	11.6
→2)-Glc*p*A-(1→	5.6	4.4	-
→2)-Gal*p*A-(1→	1.0	0.3	0.4
Gal*p*-(1→	2.6	2.1	-
→3)-Rha*p*-(1→	1.0	1.1	0.4

* isolada da holocelulose da madeira (obtida por oxidação com ácido peracético), por extracção com KOH(aq) a 10%.

A análise de açúcares neutros e ácidos da madeira de *E. globulus*, mostra que as suas hemiceluloses, representando 20-25% do peso da madeira, são constituídas maioritariamente por polissacarídeos do tipo glucuronoxilana (tabela I). A estrutura da glucuronoxilana de *E. globulus* foi recentemente investigada [13,14]. A glucuronoxilana foi extraída da holocelulose de *E. globulus*, com soluções aquosas de KOH, purificada e caracterizada por RMN de ^{13}C e ^{1}H, GPC e metilação, seguida de hidrólise ácida e análise dos açúcares parcialmente metilados, na forma de acetatos de alditol, por GC-MS.

A caracterização por GPC revelou tratar-se de uma amostra pura (um único tipo de polissacarídeo), com uma distribuição unimodal de pesos moleculares centrada a 30500 (grau de polimerização de aproximadamente 220) [13]. Após purificação, a caracterização sumária da glucuronoxilana isolada mostrou a presença de galactose em quantidades significativas (3-6%), bem como de glucose (1-2%) e ramnose (~1%). A presença persistente de galactose, indiciou tratar-se de uma xilana com uma estrutura pouco convencional. A análise dos produtos resultantes da metilação e hidrólise ácida da xilana (tabela III) mostra que esta é constituída essencialmente por uma cadeia linear de unidades de anidroxilose unidas por ligações β(1→4), possuindo ramificações de ácido glucurónico (na forma de ácido 4-*O*-metilglucurónico, MeGlc*p*A) em *O*-2. O grau de ramificação da xilana do *E. globulus* é claramente superior ao da xilana de *Betula verrucosa* (tabela III). No entanto, ao contrário das xilanas de folhosas de referência (como é o caso de *Betula verrucosa*), onde o ácido glucurónico aparece na forma de unidades terminais (MeGlc*p*A-(1→2)-Xyl*p*), no *E. globulus*, cerca de 1/3 das unidades deste ácido são substituídas em *O*-2 (→2)-MeGlc*p*A-(1→2)-Xyl*p*). A galactose (Gal) aparece apenas na forma de unidades terminais [Gal*p*-(1→]. Uma hipótese provável apontaria no sentido de que a galactose terminal se encontra ligada ao ácido glucurónico por uma ligação Gal*p*-(1→2)-MeGlc*p*A. Esta proposta de estrutura, completamente desconhecida em xilanas de folhosas, foi comprovada por resultados de RMN.

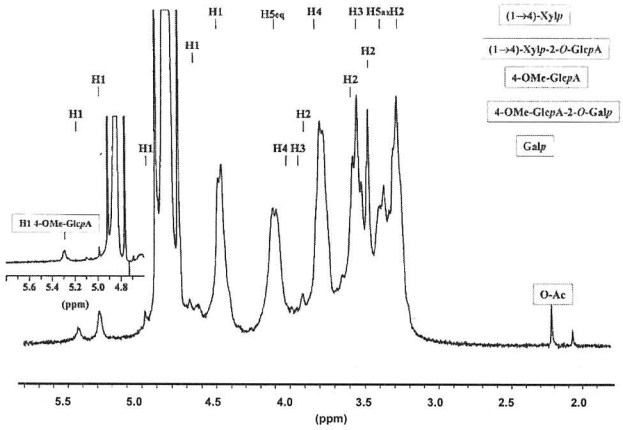


Figura 8 - Espectro de RMN de ^{1}H da xilana isolada da madeira de *E. globulus* (padrão interno: 3-(trimetilsilil)propionato-d_4 de sódio). No canto superior esquerdo, mostra-se a zona do espectro correspondente a H-1 de uma xilana de folhosa convencional (*Betula verrucosa*) ([13], impresso com autorização de Elsevier).

O espectro de RMN de ^{1}H (figura 8) mostrou na zona 5.0-5.5 ppm, para além do sinal a 5.28 ppm correspondente ao H-1 do ácido 4-*O*-metil-α-D-glucurónico terminal, típico das xilanas de folhosas, um novo sinal a 5.43 ppm, atribuído ao H-1 do ácido 4-*O*-metil-α-D-glucurónico substituído com galactose na posição *O*-2.

Posteriormente, utilizando amostras de xilana isoladas por extracção com dimetilsulfóxido a partir de holocelulose preparada por oxidação da madeira com ácido peracético, foi possível mostrar que, a glucose pode igualmente ser substituinte do ácido glucurónico na posição *O*-2 [14]. Os resultados obtidos, complementados por estudos de RMN de ^{13}C e de $^{1}H/^{1}H$ (COSY) permitiram elaborar uma proposta de estrutura para a xilana de *E. globulus* (figura 9). Trata-se de uma *O*-acetil-(4-*O*-metil-α-D-glucurono)-D-xilana com uma estrutura claramente distinta das xilanas convencionais: a cadeia principal de xilana possui ramificações de MeGlcA na proporção molar de aproximadamente 1:10 (MeGlcA:Xyl), sendo cerca de 1/3 destas unidades substituídas nas posição *O*-2 por unidades de galactose ou glucose. Estes estudos sugerem igualmente que as unidade de galactose e glucose substituintes do ácido 4-*O*-metilglucurónico poderão constituir pontos de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos na madeira, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas. O terminal redutor desta xilana é constituído, como no caso de outras folhosas, por unidades com estrutura -(1→3)-α-L-Rha*p*-(1→2)-α-D-Gal*p*A-(1→4)-D-Xyl*p*. O mesmo tipo de estrutura foi detectado na xilana de *Eucalyptus urograndis*, não sendo encontrado na xilana da madeira de *Betula verrucosa* (tabela III) [15].

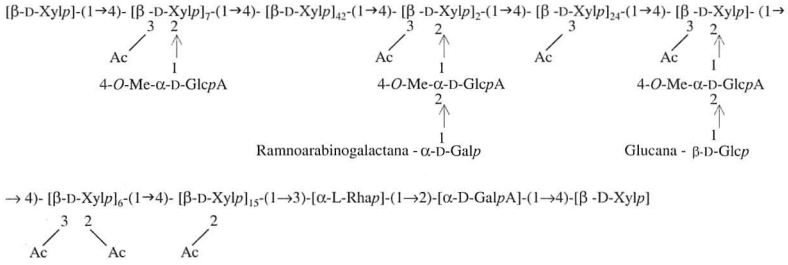


Figura 9 - Modelo parcial proposto para a *O*-acetil-(4-*O*-metil-α-D-glucurono)-D-xilana da madeira de *E. Globulus* (adaptado da referência [14])

A extracção da xilana de *E. globulus* com dimetilsulfóxido e sua caracterização por RMN de ^{1}H (figura 10), mostrou ainda que este

polissacarídeo nas paredes celulares se encontra acetilado, tendo 53 % das unidades de xilose substituídas com grupos acetilo na posição 2 e/ou 3 (18% de Xyl-2-Ac, 18% de Xyl-3-Ac, 5% de Xyl-2,3-Ac e 12% de GlcA-2-Xyl-3-Ac) (tabela IV) [14]. O teor e distribuição de grupos acetilo na xilana de *E. globulus* não difere significativamente de outras folhosas (tabela IV).

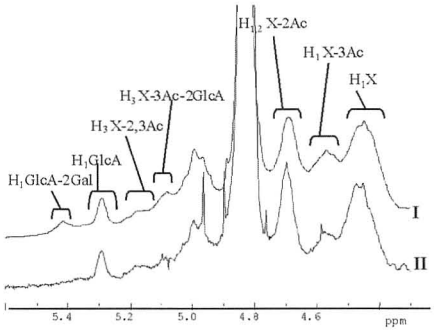


Figura 10 - Espectros de RMN de ^{1}H da região de protões anoméricos das xilanas isoladas das madeiras de *E. globulus* (I) e *Betula verrucosa* (II) (X=Xyl; GlcA=MeGlcA; Ac=acetilo)

TABELA IV - Proporção molar das unidades de xilose substituídas e não substituídas (Xyl) com grupos acetilo nas xilanas de diferentes folhosas, determinada por RMN de ^{1}H (ver Figura 10).

Unidade estrutural	*E. globulus*	*E. urograndis*	*Betula verrucosa*
Xyl-2,3Ac	5	6	4
Xyl-3Ac-2GlcA	12	12	7
Xyl-2Ac	18	17	19
Xyl-3Ac	18	17	19
Xyl	47	48	51

III.2 — Comportamento das hemiceluloses nos processos de cozimento

Pastas correspondentes a diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus* foram caracterizadas pela análise de açúcares neutros, ácidos urónicos totais e ácido hexenurónico (tabela V). No período inicial do cozimento (19% de deslenhificação), as principais perdas em polissacarídeos envolvem a eliminação de glucose; assim ao contrário do que seria de esperar, estas perdas iniciais não são atribuídas à dissolução de xilanas, mas sim a uma fracção de polissacarídeos

do tipo glucana, de natureza ainda desconhecida. As xilanas são eliminadas gradualmente ao longo do processo de deslenhificação, com um grau de retenção no final do cozimento sempre superior a 50%. Este valor é significativamente superior àquele observado para pastas de outras folhosas com grau de deslenhificação equivalente [15]. A maior retenção de xilanas pode ser atribuída à ligação da glucuronoxilana a outros polissacarídeos nas paredes celulares, contribuindo assim para explicar, no caso de *E. globulus*, a maior retenção global de polissacarídeos (maior rendimento em pasta) durante o processo de produção de pasta kraft (tabela I).

Durante o tratamento alcalino da madeira, uma parte do ácido 4-*O*-metil-glucurónico (GlcA) sofre β-eliminação na posição *O*-4, com libertação de metanol, formando-se o ácido hexenurónico (HexA) [16]. Em madeiras de resinosas, a formação de HexA ocorre essencialmente na fase inicial do cozimento, diminuindo posteriormente o seu teor na pasta por degradação alcalina [17]. No caso de *E. globulus* demonstrou-se que o teor de HexA na pasta aumenta ao longo das diferentes fases do processo kraft [18] (tabela V), podendo eventualmente diminuir apenas na fase final, se o meio for suficientemente alcalino. Este comportamento pode ser atribuído às condições mais suaves de cozimento utilizadas com *E. globulus*, bem como a eventuais especificidades de organização dos componentes nas suas paredes celulares. No final do cozimento, o HexA representa cerca de 30% dos ácidos urónicos totais na pasta (2.8%) (tabela V).

TABELA V - Evolução da composição de açúcares ao longo do cozimento kraft da madeira de *E. globulus* (%, base massa de madeira inicial; números entre parêntesis: %, base massa de pasta).

Açucar	Deslenhificação, %				
	0	19.0	40.0	76.0	94.4
Glc	50.3	42.8 (50.2)	41.8 (60.0)	40.5 (38.1)	38.9 (74.4)
Xyl	15.2	12.6 (15.0)	9.6 (13.7)	8.8 (14.8)	8.1 (16.2)
Man	1.3	1.2 (1.4)	0.2 (0.2)	0.1 (0.2)	0.1 (0.2)
Gal	1.6	1.0 (1.2)	0.6 (0.9)	0.4 (0.6)	0.2 (0.4)
Ara	0.4	0.3 (0.3)	0.2 (0.3)	0.2 (0.3)	0.1 (0.1)
Ác. Urónicos	5.1	4.0 (4.8)	3.0 (4.3)	1.8 (3.1)	1.4 (2.8)
HexA	0	(0.20)	(0.51)	(0.61)	(0.81)

As xilanas das pastas em diferentes fases do cozimento kraft foram isoladas, purificadas e caracterizadas utilizando a metodologia anteriormente referida para a madeira. A análise dos produtos resultantes da metilação e hidrólise ácida

(tabela VI) mostrou que as grandes alterações estruturais da xilana de *E. globulus* ao longo do processo de cozimento ocorrem essencialmente nas fases principal e residual da deslenhificação (70-160 min). Cerca de 55% dos grupos de ácido urónico são degradados ou eliminados das cadeias de xilana remanescente na pasta, sendo o MeGlc*p*A terminal mais lábil do que o correspondente ácido substituído em *O*-2. Os resultados de RMN de ^{1}H e de ^{13}C corroboraram estas conclusões. O ácido hexenurónico não foi detectado, atendendo à sua degradação no meio ácido oxidante utilizado para produzir a holocelulose das pastas.

TABELA VI - Unidades estruturais das xilanas* de madeiras e pastas de diferentes folhosas, obtidas ao longo do cozimento kraft, deduzidas a partir dos produtos de metilação e hidrólise ácida dos polissacarídeos.

Unidades estruturais	Tempo de cozimento, min			
	0	70	120	160
		E. globulus		
Xyl*p*-(1→	1.0	1.4	1.9	2.3
→4)-Xyl*p*-(1→	86.7	87.3	88.0	92.3
→2,4)-Xyl*p*-(1→	12.4	11.4	10.1	5.4
Glc*p*A-(1→	7.1	5.5	5.5	1.4
→2)-Glc*p*A-(1→	2.5	2.7	2.3	1.3
Gal*p*-(1→	2.1	1.8	2.3	1.7
		E. Urograndis		
Xyl*p*-(1→)	3.4	2.0	1.4	3.8
→4)-Xyl*p*-(1→	82.3	82.9	88.3	89.8
→2,4)-Xyl*p*-(1→	14.3	15.1	10.3	6.4
Glc*p*A-(1→	7.6	8.7	6.1	1.9
→2)-Glc*p*A-(1→	2.3	2.9	1.6	0.8
Gal*p*-(1→	2.5	1.6	1.3	1.0
		Betula verrucosa		
Xyl*p*-(1→)	0.9	1.2	1.7	2.9
→4)-Xyl*p*-(1→	91.6	90.0	90.2	92.6
→2,4)-Xyl*p*-(1→	8.6	8.8	8.1	4.6
Glc*p*A-(1→	7.2	5.6	5.6	2.7
→2)-Glc*p*A-(1→	0.0	0.0	0.0	0.0
Gal*p*-(1→	0.9	0.2	vest.	0.0

* isolada da holocelulose da madeira (obtida por oxidação com ácido peracético), por extracção com KOH(aq) a 10%)

A massa molecular ponderada das xilanas isoladas das pastas de *E. globulus* e de *E. urograndis* ao longo do cozimento kraft, determinada por GPC, diminui particularmente na fase principal (70-120 min), reduzindo-se para cerca de metade no final do cozimento (tabela VII). No caso da madeira de *Betula verrucosa*, que possui uma xilana com massa molecular claramente inferior à das madeiras de eucaliptos, a diminuição não é tão acentuada. No entanto, se o cozimento for prolongado até obtenção de pasta com grau de deslenhificação equivalente às pastas de eucalipto (*Betula verrucosa* é mais difícil de deslenhificar), a massa molecular cai para cerca de 10500.

TABELA VII - Massa molecular ponderada (M_w) e índice de polidispersividade (P) das xilanas isoladas por extracção com dimetilsulfóxido de madeiras e pastas de diferentes folhosas, obtidas ao longo do cozimento kraft.

Tempo,	*E. globulus*		*E. Urograndis*		*Betula verrucosa*	
min	M_w	P	M_w	P	M_w	P
0	30516	1.04	30888	1.04	23840	1.04
70	25496	1.02	25071	1.02	20182	1.02
120	17119	1.03	16305	1.04	-	-
160	16297	1.02	14019	1.03	15194	1.02

O grau de acetilação das xilanas das várias espécies de folhosas estudadas cai em cerca de 70% logo na fase inicial do cozimento, pela hidrólise alcalina da ligação éster. No entanto, e contrariamente às nossas expectativas, cerca de 10% dos grupos acetilo permanecem na xilana residual até ao final do cozimento, apesar das condições alcalinas do meio reaccional.

O comportamento da xilana de *E. globulus* durante o cozimento ao sulfito ácido com base de magnésio (pH 1.5-1.8, 135 °C) foi estudado utilizando pastas industriais [19]. A análise da xilana extraída com dimetilsulfóxido revelou que, por hidrólise ácida aleatória, esta sofre uma despolimerização bastante mais acentuada do que no processo kraft (redução para ¼ do peso molecular na madeira). Por outro lado, a ligação entre MeGlc*p*A e Xyl*p* na cadeia principal permanece relativamente estável. Surpreendentemente, apenas 1/3 dos grupos acetilo foi hidrolisado após o prolongado cozimento industrial (9 horas). Os grupos *O*-Ac mais resistentes estão ligados a *O*-2 de Xyl*p* da cadeia principal e a *O*-3 de unidades de Xyl*p* ligadas a MeGlc*p*A. A estrutura da xilana da pasta ao sulfito de *E. globulus* está representada na figura 11. A forte despolimerização

da cadeia de xilana, ainda altamente acetilada e ramificada com MeGlc*p*A provoca a sua dissolução na solução de cozimento. A xilana é removida da madeira numa extensão de 75% durante o cozimento e 5% durante a lavagem da pasta. Os resultados obtidos sugerem que o baixo teor de xilana (6-8%) nas pastas ao sulfito de *E. globulus*, constitui a principal razão para o colapso das fibras durante a secagem da pasta (*hornificação*), conduzindo a uma perda acentuada das propriedades mecânicas desta.

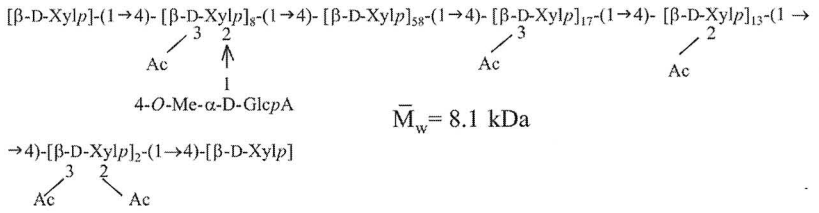


Figura 11 - Modelo parcial proposto para a O-acetil-(4-O-metil-α-D-glucurono)-D-xilana da pasta ao sulfito de E. globulus.

IV — CELULOSE

A celulose é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades de glucopiranose unidas por ligações β(1→4), possuindo uma estrutura amorfo-cristalina [1,20]. Na madeira nativa, o grau de polimerização da celulose é de cerca de 5000-10000, enquanto que nas pastas celulósicas é da ordem de 1000-3000 [1,20]. Globalmente, a proporção de celulose cristalina nas paredes celulares das fibras na madeira situa-se entre 60-70%. Pelo estabelecimento de pontes de hidrogénio intra- e inter-moleculares, bem como por acção de forças de van der Waals, as cadeias de celulose organizam-se em diferentes níveis hierárquicos estruturais. A fibrila elementar, na qual zonas cristalinas (cristalitos) alternam com zonas amorfas (figura 12) constitui o primeiro nível de organização supra-molecular. A celulose cristalina pode apresentar diferentes polimorfos. Nas madeiras, a celulose cristalina nativa é do tipo Celulose I, descrita por uma célula unitária monoclínica (γ=96-97°) (figura 13). No entanto, segundo correntes de opinião recentes, a Celulose I pode encontrar-se na madeira em duas modificações ou fases cristalinas distintas: I_β (célula monoclínica) e I_α (célula triclínica), esta última localizando-se apenas na parte exterior dos cristalitos [20]. Por tratamento químico com soluções aquosas alcalinas concentradas (14-18% de NaOH ou KOH, por ex.) ou por dissolução em solventes apropriados e re-precipitação, a Celulose I pode ser convertida em

Celulose II, a qual possui uma célula unitária mais inclinada (γ=118°), devido à fragilidade das forças inter-moleculares entre os planos 002 (essencialmente forças de van der Waals). As fibrilas elementares organizam-se em microfibrilas, separadas por zonas constituídas por celulose paracristalina (que possui um grau de organização intermédio entre a celulose cristalina e amorfa) ou amorfa, bem como por hemiceluloses. As microfibrilas, por sua vez, organizam-se em macrofibrilas, separadas por uma matriz de lenhina e hemiceluloses. As macrofibrilas juntam-se em camadas uniformes (lamelas), as quais constituem os elementos morfológicos básicos da parede celular [1].

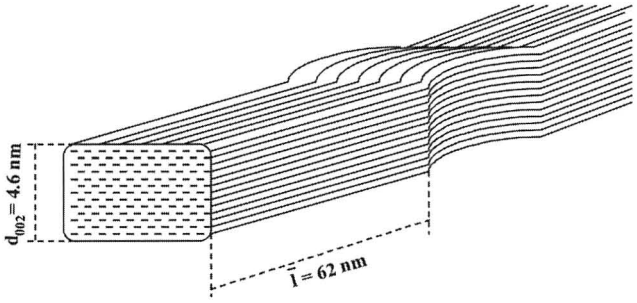


Figura 12 – Estrutura de uma fibrila elementar de celulose, destacando-se as zonas cristalinas e zonas amorfas, bem como as dimensões de um cristalito.

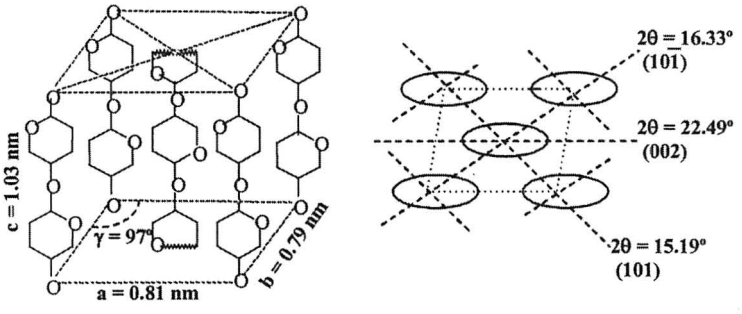


Figura 13 – Célula unitária da celulose I (modelo de Meyer e Misch) e respectivos planos de difracção.

Resultados obtidos por difracção de raios X, mostraram que a celulose na madeira de *E. globulus* possui um grau de cristalinidade de 68%, valor que se encaixa dentro dos valores médios de cristalinidade da celulose de outras folhosas (figura 14). As dimensões da célula unitária e largura média de cristalitos da celulose de *E. globulus* (figura 13) encontram-se igualmente

dentro dos valores esperados para Celulose I (tabela VIII). As larguras médias de cristalitos da celulose das madeiras de diferentes folhosas variam muito pouco, apresentando valores na gama de 44-48 Å.

Ao longo do cozimento kraft, a cristalinidade da celulose nas fibras, vai aumentando de forma assinalável (tabela IX). Tal facto pode dever-se, por um lado ao aumento do grau de organização da celulose, sobretudo da celulose paracristalina à superfície dos cristalitos (co-cristalização) e por outro, à degradação e dissolução de uma pequena fracção de celulose amorfa durante o processo de cozimento. O aumento relativo de cristalinidade é comum a todas as espécies de folhosas investigadas (figura 14), sendo no entanto mais acentuada nas diferentes espécies de eucaliptos. O aumento observado da secção transversal média dos cristalitos (d_{002}) (tabela VIII), pode ser um reflexo do aumento da cristalinidade à sua superfície. O eventual colapso parcial de cristalitos adjacentes (após remoção de celulose amorfa e/ou co-cristalização de celulose paracristalina superficial), pode igualmente contribuir para este aumento da média da sua secção, influenciando as propriedades físico-mecânicas das pastas kraft.

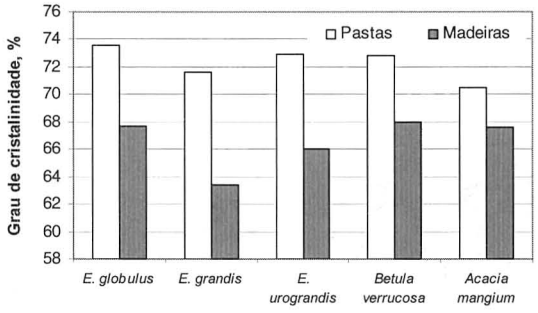


Figura 14 – Grau de cristalinidade da celulose em madeiras de folhosas e pastas kraft cruas (com graus de deslenhificação similares - índice kappa 16-18), determinado por Difracção de RX nas holoceluloses correspondentes.

O valor do ângulo γ (figura 12) da célula unitária de celulose na madeira aumenta significativamente após o cozimento kraft. Tal facto, pode ser atribuído à conversão parcial de Celulose I em Celulose II no meio fortemente alcalino do processo kraft. No entanto, não foi possível estabelecer nenhuma correlação entre o aumento de γ e as condições de alcalinidade utilizadas no cozimento das diferentes espécies (tabela I). O grau de polimerização médio da celulose nas pastas kraft cruas de *E. globulus,* determinado por cromatografia de permeação em gel, varia entre 2200 e 2500.

TABELA VIII – Dimensões e ângulo da célula elementar da celulose em madeiras de folhosas e pastas kraft cruas (com graus de deslenhificação similares - índice kappa 16-18), determinado por Difracção de RX nas holoceluloses correspondentes (ver Figuras 12 e 13 para significado de a, b, c, d_{002} e γ).

	Madeiras					Pastas cruas				
	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °	d_{002}, Å	a, Å	b, Å	c, Å	γ, °	d_{002}, Å
E. globulus	8.1	7.9	10.3	97	46.2	8.2	8.1	10.3	102	55.9
E. grandis	8.0	7.9	10.3	96	47.3	8.2	8.1	10.3	102	59.3
E. urograndis	8.0	7.9	10.3	96	46.0	8.0	8.0	10.3	97	56.7
Betula verrucosa	8.0	7.9	10.3	96	44.3	8.0	8.1	10.3	101	53.7
Acacia mangium	8.1	8.0	10.3	98	47.4	8.1	8.0	10.3	100	59.4

TABELA IX – Evolução do grau de cristalinidade e largura média de cristalitos da celulose ao longo do cozimento kraft da madeira de *E. globulus*.

Tempo de cozimento, %	0	70	120	160
Grau de cristalinidade, %	67.7	69.9	70.7	73.6
Largura média de cristalitos, Å	46.2	50.3	54.9	55.9

V — Conclusões

A madeira, constituída por três grandes famílias de biopolímeros, lenhina, celulose e hemiceluloses, apresenta uma grande diversidade ao nível da sua abundância relativa e estrutura. A composição e estrutura é determinante no comportamento da madeira nos processos que envolvem a sua transformação química, nomeadamente na produção de pasta para papel. O conhecimento da química da madeira de *Eucalyptus globulus*, principal espécie utilizada em Portugal no fabrico de pasta celulósica branqueada, era até há bem poucos anos, escasso. O avanço realizado na Universidade de Aveiro, ao nível do conhecimento da estrutura macromolecular detalhada da lenhina, hemiceluloses e celulose desta espécie foi crucial para interpretar o seu comportamento particular nos processos de cozimento e branqueamento industriais.

Agradecimentos

Os primeiros agradecimentos vão para os estudantes de pós-graduação Paula Pinto, Mickail Balakshin e Anatoli Shatalov, bem como para os colegas Francisco Amado e Rosário Domingues, contribuintes directos para este trabalho. Ao RAIZ, pela colaboração e financiamento, bem como a todas as instituições que directa ou indirectamente financiaram esta actividade de investigação, nomeadamente, Universidade de Aveiro, Laboratório Associado CICECO, Fundação para a Ciência e a Tecnologia e Comissão Europeia, apresentamos o nosso reconhecimento

VI — Bibliografia

[1] Sjöström, E. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. 2nd edition. Academic Press Inc.: London, U.K., **1993**.

[2] Gullichsen, J.; Fogelholm, C.J. (eds). Papermaking Science and Technology. Vols 6A e 6B. Chemical Pulping. Fapet Oy: Helsinki, Finland, **1999**.

[3] Dence, C.W., Reeve, D.W. (eds). Pulp Bleaching. Principles and Practices. Tappi Press, Atlanta, U.S.A., **1996**.

[4] Evtuguin, D.V., Pascoal Neto C., A. Silva, P. M. Domingues, F. M. L. Amado, D. Robert, Faix O. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 4252.

[5] Balakshin, M.Yu, Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. *Proceedings of 11th Intern Symp. on Wood and Pulping Chem.,* June 11-14, Nice, France, **2001**, p. 103.

[6] Evtuguin, D.V., Balakshin, M.Yu., Terashima, N., Pascoal Neto, C., Silva, A.S.M. *Proceedings of 12th ISWPC,* June 9-12, Madison, USA, **2003**, *Vol.3*, p. 177.

[7] Terashima, N., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Parkas, J. *Holzforschung,* **2003**, *57*, 485.

[8] Evtuguin D. V., Domingues Pedro N., Amado Francisco L., Pascoal Neto C., Ferrer Correia, A., *Holzforschung.* **1999**, *53*, 525.

[9] Evtuguin, D.V. and Amado F.M.L. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 339.

[10] Balakshin, M.Yu, Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silva A.M.S. *Proceedings of 11th Brazilian Symp.on the Chem. and otherWood Comp..* Sept. 2-5, Belo Horizonte, Brazil, **2001**, p. 5.

[11] Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D. *J. Wood Chem. Technol.* **2002**, *22*, 98.

[12] Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Silvestre, A.J.D. *J. Wood Chem. Technol.* **2002**, *22*, 109.

[13] Shatalov, A.A., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. *Carbohydr. Res.* **1999**, *320*, 93.

[14] Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva A. M. S., Pascoal Neto, C. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 597.

[15] Pinto, P., Evtuguin, D.V. and Pascoal Neto, C. *Proceedings of 12th ISWPC,* June 9-12, Madison, USA, **2003**, *Vol. 2*, p. 87.

[16] Clayton, D.W. *Svensk Papperstidn.* **1963**, *66*, 115.

[17] Sjöström, K. *Nordic Pulp Paper Res. J.,* **1998**, *13*, 57.

[18] Daniel, A.I.D., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V. and Silvestre A.J.D. *Tappi J.* **2003**, *2*, 3.

[19] Evtuguin, D.V. and Goodfellow B.J. *Book of Abstracts of 12th European Carbohydrate Symp. (EUROCARB),* July 6-11, Grenoble, France, **2003**, p. 484.

[20] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Wagenknecht, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol.1,* Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.

(Página deixada propositadamente em branco)

José A. Lopes da Silva *
S.M. Cardoso
C. Tavares
S.R. Monteiro

V.2 — REOLOGIA DE BIOPOLÍMEROS: DISPERSÕES E GÉIS

I — INTRODUÇÃO

Os biopolímeros, polímeros de origem natural frequentemente designados por hidrocolóides pelas suas propriedades hidrofílicas, encontram larga utilização em diversas áreas devido às propriedades reológicas que exibem no meio aquoso onde são incorporados. Estas áreas incluem os alimentos, as tintas, a indústria dos petróleos, a fotografia, os biomateriais e a indústria farmacêutica, para citar apenas alguns exemplos, provavelmente os mais representativos.

Como acontece com os polímeros sintéticos, as propriedades funcionais destes polímeros dependem essencialmente da forma como ocupam o espaço disponível, ou seja, das suas propriedades conformacionais, e não da sua estrutura sequencial primária.

A presença destas macromoléculas, essencialmente polissacarídeos e proteínas, em meio aquoso resulta, frequentemente, no espessamento e/ou na gelificação desse meio, efeitos estes dependentes da macromolécula em questão, da sua concentração e das propriedades do meio (solvente). A reologia, como ramo da ciência devotado ao estudo da deformação e escoamento da matéria, foi e é a abordagem preferencial para o estudo destes efeitos.

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão, sucinta mas abrangente, do conhecimento actual acerca das propriedades reológicas de dispersões e géis de polissacarídeos e proteínas, dando-se especial relevo à relação entre as propriedades físico-químicas e estruturais destes biopolímeros e às propriedades reológicas por eles exibidas.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro

II — ESCOAMENTO DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DISPERSÕES DE POLISSACARÍDEOS

Uma característica comum à maioria dos polissacarídeos é a sua capacidade de aumentar a viscosidade do meio aquoso onde se incorporam, essencialmente devido à sua elevada massa molecular. Realçe-se, também, que determinados polissacarídeos (p.ex. amidos, celulose e derivados) apresentam solubilidade limitada em água ou em soluções electrolíticas, formando dispersões em meio aquoso e não soluções verdadeiras.

O conhecimento das propriedades de escoamento de soluções aquosas ou dispersões de polissacarídeos é essencial para a compreensão da origem molecular do processo de espessamento e de importância relevante para a aplicação industrial destes biopolímeros. Nas últimas duas décadas o avanço do conhecimento nesta área foi enorme, com a utilização generalizada de métodos reológicos fundamentais, permitindo condições bem definidas de tensão/taxa de deformação.

II.1 — Viscosidade intrínseca: Macromoléculas isoladas

A viscosidade intrínseca é um parâmetro fundamental para a interpretação do comportamento reológico em escoamento exibido por soluções de polímeros. Trata-se de uma propriedade característica de determinada macromolécula isolada em determinado solvente; está relacionada com o volume hidrodinâmico ocupado pela macromolécula e depende essencialmente da massa molecular e da conformação dessa molécula e da "qualidade" do solvente onde se encontra, reflectindo assim características moleculares importantes. Este parâmetro é frequentemente utilizado para generalização do comportamento de escoamento de diferentes polissacarídeos (ver p.ex. II.3).

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) define-se como

$$[\eta]=\left[\frac{(\eta-\eta_S)}{\eta_S c}\right]_{c\to 0} \qquad (1)$$

sendo η_s a viscosidade do solvente e η a viscosidade da solução do polímero. Existem diversas metodologias para a determinação desta grandeza e determinadas peculiaridades para a sua correcta determinação experimental [1-3]. As duas equações mais utilizadas são as de Huggins (2) e Kraemer (3),

$$\eta_{sp}/C=[\eta]+k_1[\eta]^2 C \qquad (2)$$

$$\ln(\eta_r)/C = [\eta] + k_2[\eta]^2 C \quad (3)$$

sendo η_{sp} a viscosidade específica, η_r a viscosidade relativa, c a concentração da solução do polímero e k_1 e k_2 constantes a determinada temperatura. A constante de Huggins, k_1, considera-se relacionada com interacções polímero-polímero; valores descritos na literatura situam-se, geralmente, entre 0,3 (para "bons" solventes) e 1,0. Valores elevados de k_1 atribuem-se à existência de associação entre macromoléculas. Na tabela I apresentam-se alguns exemplos de viscosidades intrínsecas e constantes de Huggins para diferentes biopolímeros.

TABELA I – Exemplos de viscosidades intrínsecas e constantes de Huggins para diversos tipos de biopolímeros em diferentes solventes.

Biopolímero	Solvente	$[\eta]$ (dL/g)	k_1	Ref.
	Neutros			
Goma de alfarroba	Água, 25°C	13.7	0.65	[4]
Goma de guar	Água, 25°C	16.2	0.62	[5]
Pentosanas	Água, 25°C	3.78	0.87	[6]
	Polielectrólitos			
Pectina (grau de metil-esterificação (gm)=66%)	NaCl 0,1 M, pH 7, 25°C	4.73	0.47	[7]
Pectina (gm =35%)	NaCl 0,1 M, pH 7, 25°C	3.04	0.39	[8]
Quitosano (estiletes de pota)	tampão acetato 0,25 M	24.5	0.49	[5]
Goma xantana	Água, 25°C	168	0.68	[9]
	+ sacarose 10%	205	1.6	
	+ NaCl 0,2%	86	0,81	

A relação de potência entre viscosidade intrínseca e massa molecular média (equação de Mark-Houwink) reveste-se de particular importância fundamental e aplicada:

$$[\eta] = K M^a \quad (4)$$

K e a são constantes a determinada temperatura e para determinado sistema (polímero-solvente) e estão relacionadas com a conformação da macromolécula.

Para biopolímeros com conformação flexível e desordenada, a constante a encontra-se entre 0,5 e 0,8; para polímeros com conformações compactas, a é geralmente inferior a 0,5, e para conformações alongadas e rígidas, para as quais

as interacções hidrodinâmicas estão praticamente ausentes, *a* é geralmente superior a 0,8. Alguns exemplos são apresentados na tabela II.

O comportamento de biopolímeros polielectrólitos merece referência especial. Tratam-se de polímeros com elevado número de grupos ionizáveis, o que resulta em propriedades diferentes daquelas exibidas pelos biopolímeros neutros. A maioria dos polissacarídeos polielectrólitos são aniónicos, com grupos sulfato ou carboxílicos, como por exemplo as pectinas, carrageninas, alginatos e a goma xantana.

Assumindo que outros factores permanecem constantes, os polielectrólitos terão conformações mais extendidas que biopolímeros não iónicos, devido à ocorrência de repulsões electrostáticas entre grupos funcionais com cargas de igual sinal. A intensidade destas forças repulsivas dependerá (1) do número, posição e grau de dissociação dos grupos ionizáveis, sendo, por isso, o pH do meio um factor importante, e (2) da força iónica da solução e da natureza dos contra-iões.

TABELA II – Exemplos de constantes de Mark-Houwink para polissacarídeos em solventes aquosos.

Biopolímero	Solvente	K	a	Ref.
Goma guar	Água	3.8×10^{-4}	0.723	[10]
Goma de alfarroba	Água	1.15×10^{-4}	0.8	[9]
Goma xantana	NaCl 0.5 %	63×10^{-6}	0.93	[11]
Agarose	NaSCN 0.75 mol/L	7×10^{-4}	0.72	[12]
κ-Carragenina	NaCl 0.1 mol/L	3.11×10^{-5}	0.95	[13]
	NaCl 0.01 mol/L	3.8×10^{-6}	1.15	
Alginato	NaCl 0,1 mol/L	20×10^{-6}	1.0	[14]
	NaCl 1 mol/L	91×10^{-6}	0.87	

O primeiro grupo de factores contribui para um aumento da viscosidade intrínseca com o aumento da densidade de carga da macromolécula. O segundo grupo de factores é geralmente estudado recorrendo à expressão de Pals e Hermans, a qual relaciona a viscosidade intrínseca com a força iónica (I) da solução do polímero:

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + SI^{-1/2} \qquad (5)$$

sendo $[\eta]_{\infty}$ a viscosidade intrínseca a força iónica infinita e S uma constante. O valor de $[\eta]_{\infty}$ obtido por extrapolação linear de $[\eta]$ em funcão de $I^{-1/2}$ corresponde à viscosidade intrínseca de uma macromolécula não iónica com a

mesma massa molecular e conformação que o biopolímero polielectrólito. O aumento da força iónica leva à diminuição da repulsão electrostática entre grupos carregados, resultando na contracção da macromolécula e, consequentemente, na diminuição da viscosidade intrínseca. De acordo com esta interpretação, verificou-se, experimentalmente, o aumento do expoente *a* da equação de Mark-Houwink (tabela II) devido à conformação mais extendida adoptada por um biopolímero polielectrólito quando a força iónica diminui [14].

II.2 — Viscosidade aparente: entrelaçamento molecular e efeito da taxa de deformação

Soluções diluídas de biopolímeros exibem, geralmente, comportamento newtoniano, mas soluções semi-diluídas e concentradas exibem tipicamente comportamento reofluidificante: a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação imposta ao sistema. Este comportamento é explicado com base no conceito de entrelaçamento macromolecular ("entanglement") e no seu progressivo rompimento e alinhamento das macromoléculas no sentido do escoamento à medida que aumenta a taxa de deformação a que a amostra está sujeita [15]. Em regime de baixas taxas de deformação, quando o inverso da taxa de deformação é superior ao tempo necessário para ocorrer entrelaçamento macromolecular, a densidade média de entrelaçamento macromolecular permanece constante, o que corresponde à zona newtoniana de viscosidade constante. A densidade de entrelaçamento macromolecular começa a diminuir para uma taxa de deformação crítica ($\dot{\gamma}_{cr}$), acima da qual se verifica uma diminuição de viscosidade.

Devido à sua conformação compacta, e ao contrário da maioria dos polissacarídeos, as proteínas globulares não possuem propriedades de espessamento relevantes. Considerando que a viscosidade intrínseca destas proteínas é da ordem dos 3 dL/g e que valores significativos de viscosidade são obtidos para concentrações da ordem de $1/[\eta]$, só para concentrações muito elevadas ($\approx$ 33%) se conseguiriam efeitos de espessamento com utilidade prática, o que minimiza a sua utilização com este objectivo.

Dois exemplos de comportamento reofluidificante são apresentados na figura 1 para soluções de galactomananas. Para baixas taxas de deformação é visível o *plateau* newtoniano, correspondente a uma viscosidade praticamente constante (η_o, viscosidade a taxa de deformação nula). Para taxas de deformação

mais elevadas verifica-se um decréscimo da viscosidade com a taxa de deformação, de acordo com uma lei de potência característica.

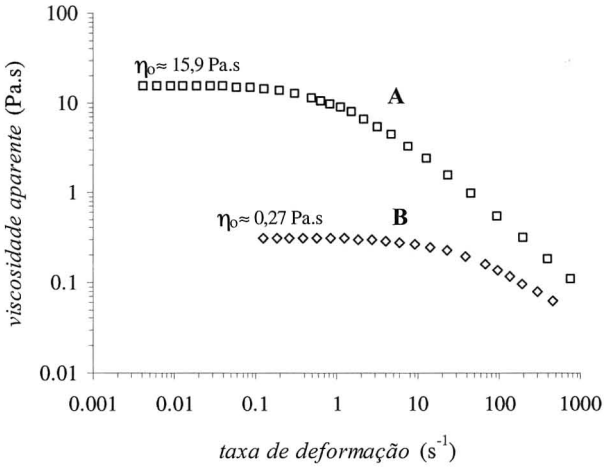


Figura 1 – Curvas de escoamento obtidas a 25ºC para duas diferentes soluções aquosas de galactomananas: (A) Solução de goma guar 1% (m/v) e (B) Solução de goma de alfarroba 0,5% (m/v).

Diversos modelos reológicos podem ser aplicados para descrever o comportamento reofluidificante de soluções de biopolímeros. Entre os mais utilizados com resultados satisfatórios encontram-se os modelos de Cross (Equação 6) e de Carreau (Equação 7):

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \Big/ \left(1 + \alpha \dot{\gamma}^{m}\right) \tag{6}$$

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \Big/ \left(1 + \left(\lambda \dot{\gamma}\right)^{2}\right)^{N} \tag{7}$$

Sendo η a viscosidade aparente, η_0 a viscosidade a taxa de deformação nula, η_∞ a viscosidade a taxa de deformação infinita, $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação, α e λ tempos de relaxação característicos, e m e N constantes. A viscosidade a taxa de deformação infinita, η_∞, é em muitos casos desprezável ($\eta_\infty \cong 0$) e dificilmente mensurável devido a dificuldades experimentais para se atingirem taxas de deformação suficientemente elevadas, a não ser para macromoléculas com conformções estiradas e rígidas, como é o caso da goma xantana.

Encontram-se diversos exemplos na literatura que demonstram a viabilidade destes modelos para descreverem o comportamento reofluidificante de diferentes biopolímeros em solução, principalmente para soluções semi-diluídas [7,16,17,18,19,20]. Os tempos de relaxação α e λ estão relacionados com o início do comportamento reofluidificante, ou seja, com a taxa de deformação que caracteriza o fim do *plateau* newtoniano e o início do decréscimo exponencial da viscosidade aparente ($\dot{\gamma}_{cr}$). Este tempo característico, $1/\dot{\gamma}_{cr}$, está relacionado com o tempo de relaxação mais elevado para a solução de determinado polímero [17].

Demonstrou-se [21], igualmente, existir concordância entre o tempo de relaxação de Cross (α) e os tempos de relaxação obtidos por ensaios de relaxação de tensão, e entre o tempo de relaxação de Carreau, λ, e aquele previsto pela teoria molecular de Rouse, para soluções de galactomananas de elevada massa molecular e baixo grau de ramificação [7].

O tempo de relaxação de Cross, α, é influenciado por diversos factores: (a) Pela concentração do biopolímero [2], seguindo uma relação de potência com um expoente dependente do tipo de biopolímero; (b) pela polidispersidade do biopolímero, o que está de acordo com o facto de que o início do comportamento reofluidificante ocorre a menores taxas de deformação com o aumento do grau de polidispersidade de massas moleculares do polímero [15]; e (c) pelo grau de ramificação, como demonstrado para diferentes galactomananas [16].

Os expoentes m e N estão relacionados com o declive da zona reofluidificante da curva de escoamento, ou seja, com a magnitude do efeito da taxa de deformação sobre a viscosidade aparente da solução do polímero. Para sistemas com comportamento newtoniano, m=0 e N=0, enquanto que sistemas reofluidificantes apresentam expoentes maiores que zero mas menores que um. Como esperado, a magnitude destes expoentes depende da concentração do polímero.

II.3 — Influência da concentração do biopolímero

Para soluções de biopolímeros com concentração moderada, a viscosidade e o comportamento em escoamento são principalmente controlados pelo grau de perturbação que cada macromolécula exerce nas suas vizinhas, caracterizado pelo parâmetro de interpenetração macromolecular ("coil overlap parameter",

$c[\eta]$). Este parâmetro adimensional, indicativo do volume ocupado por determinada macromolécula em solução, é frequentemente utilizado para generalização do comportamento de escoamento de diferentes polímeros [15,22], incluindo biopolímeros [23].

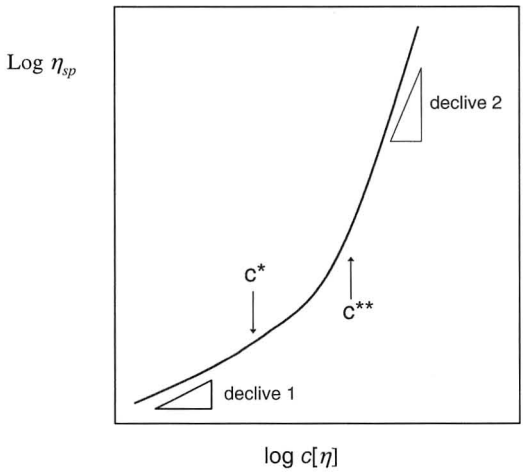


Figura 2 – Efeito da concentração (c) na viscosidade a taxa de deformação nula (ηo) – comportamento generalizado utilizando a viscosidade específica ($\eta_{sp}=(\eta o-\eta_s)/\eta_s$) e $c[\eta]$. c* - concentração crítica correspondente à transição entre regime diluído e regime semi-diluído, c** - concentração crítica correspondente à transição entre regime semi-diluído e regime concentrado.

O efeito da concentração do biopolímero sobre a viscosidade a taxa de deformação nula (η_o) é geralmente interpretado com base no tratamento gráfico de log η_{sp} *versus* log $c[\eta]$. Deste modo é possível a obtenção de curvas mestras que generalizam e descrevem o comportamento de determinados grupos de biopolímeros (figura 2). A transição entre os regimes diluído e concentrado não ocorre para uma concentração bem definida, correspondendo sim a uma gama de concentrações conhecida como região semi-diluída ($c^* < c < c^{**}$) [24]. A concentração crítica correspondente a cada uma destas transições está inversamente relacionada com o volume ocupado por cada cadeia macromolecular e varia com o tamanho da molécula e com a natureza do sistema polímero-solvente.

Na tabela III apresentam-se valores de c^*, c^{**} e de declives correspondentes às zonas diluída e concentrada, para diferentes biopolímeros, de acordo com o diagrama da figura 2.

TABELA III – Exemplos de parâmetros que definem o efeito da concentração sobre a viscosidade específica a taxa de deformação nula para biopolímeros em solventes aquosos.

Biopolímero	c* (g/dL)	c** (g/dL)	c*[η]	declive 1	declive 2	Ref.
Goma xantana	0.024	0.092	1.1	1.3	3.9	[25]
Carboximetilcelulose	0.12	0.43	1.4	1.3	3.9	[26]
Pectina (*gm* =30%)	0.18	2.1	0.7	1.2	3.3	[27]
Pectina (*gm* =72%)	0.12	1.3				
Levano (*eps*)	4.4	21	0.75	1.4	9.3	[28]
Dextranos, carboximetilamilose, carrageninas, alginatos[a]	--	--	4	1.4	3.3	[23]
Goma de alfarroba, guar[a]	--	--	2.5	1.4	3.9	[23]
Goma guar[a]	--	--	3.3	1.3	5.1	[10]

a Considerando a existência de apenas dois regimes e uma concentração crítica de transição (c*)

No regime diluído ($c<c^*$), a viscosidade depende essencialmente do volume que cada macromolécula ocupa. O comportamento hidrodinâmico varia com a concentração e com a massa molecular do polímero, mas é grandemente afectado, também, pela conformação da macromolécula. Nesta zona de concentrações o declive da curva log η_{sp} *vs.* log $c[\eta]$ assume valores entre 1,1 e 1,4, sendo semelhante para diversos biopolímeros. A primeira concentração crítica, c^*, marca o início da sobreposição e interpenetração macromolecular. Para soluções mais concentradas ($c>c^{**}$), o efeito da interpenetração macromolecular passa a desempenhar um papel determinante. Para biopolímeros relativamente flexíveis e desordenados o declive nesta zona é cerca de 3,3, como é o caso de pectinas em bons solventes [27] e de diversos polissacarídeos com conformação desordenada (alginatos, dextranos, carrageninas [23]). No entanto, para biopolímeros com conformações mais rígidas e/ou com tendência para agregação e para estabelecerem interacções intermoleculares mais específicas, é usual observar-se um maior efeito da concentração (maior declive para $c>c^{**}$), como ocorre, por exemplo, no caso de galactomananas [23] e goma xantana [9].

III — PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS E DISPERSÕES DE POLISSACARÍDEOS

As soluções e dispersões de biopolímeros, como qualquer outro sistema real, apresentam um comportamento intermédio entre um sólido perfeito (corpo de Hooke) e um líquido ideal (fluído de Newton), ou seja, exibem comportamento viscoelástico. Entre os diversos métodos usados para determinação das propriedades viscoelásticas destes sistemas (ver p.ex. [3]), os métodos dinâmicos a baixa amplitude de deformação (ensaios reológicos em regime oscilatório) são particularmente úteis para avaliação da organização macromolecular, incluido aspectos conformacionais e interacções intermoleculares. Detalhes teóricos e experimentais acerca desta metodologia podem ser encontrados em diversas fontes bibliográficas (ver p.ex. [29,30]).

No estudo do comportamento viscoelástico de soluções e dispersões de biopolímeros, as propriedades reológicas de interesse são, geralmente, o módulo de conservação (ou módulo elástico, G'), o qual se relaciona com a energia armazenada em cada ciclo de solicitação da amostra, o módulo de perda (ou módulo dissipativo, G''), o qual se relaciona com a energia dissipada, e a viscosidade complexa (η^*).

O estudo do comportamento viscoelástico de soluções de biopolímeros, recorrendo a ensaios dinâmicos, baseia-se, frequentemente, no denominado espectro mecânico: Avaliação da influência da frequência de oscilação (ω) sobre os módulos viscoelásticos (G' e G''). Determinadas propriedades são comuns ao comportamento viscoelástico de diferentes biopolímeros. O aumento da concentração e/ou a diminuição da temperatura causam, geralmente, o aumento do carácter elástico do sistema. A influência da frequência de oscilação, à qual se submete o sistema, sobre o módulo de conservação, uma medida da energia elástica armazenada durante a solicitação, e sobre a viscosidade complexa, diminui quando a concentração do polímero, a densidade de entrelaçamento macromolecular, ou o desenvolvimento de estruturação no interior do sistema aumentam, como consequência de uma diminuição de mobilidade molecular generalizada.

Para soluções diluídas, e para baixas frequências de oscilação, o comportamento viscoelástico é controlado pelo movimento translacional das macromoléculas, sendo o módulo de perda mais elevado do que o módulo de conservação: G'' é essencialmente proporcional à frequência enquanto $G' \propto \omega^2$, e a viscosidade complexa é praticamente independente da frequência, já que o comportamento se aproxima do newtoniano. Para frequências elevadas, G'

aumenta devido a distorção macromolecular e aproxima-se da magnitude de G''; as macromoléculas são agora forçadas a assumir conformações sob tensão, e mais energia elástica é armazenada.

Para soluções semi-diluídas e concentradas o comportamento observado pode ser dividido em dois tipos diferentes: Aquele que se verifica para biopolímeros que interagem apenas por interpenetração física, topológica, como é o caso da maioria dos polissacarídeos com conformação desordenada em solução (p.ex. galactomananas, carrageninas), e aquele que se verifica para biopolímeros com conformações mais rígidas e estruturas mais ordenadas em solução, como é o caso da goma xantana.

Para o primeiro grupo, o comportamento viscoelástico a baixa frequência é semelhante ao observado para soluções diluídas, com $G''>G'$. Para frequências elevadas, quando o intervalo de tempo correspondente a um período de oscilação é suficientemente baixo para não permitir o rompimento do entrelaçamento macromolecular, G' aumenta e, para frequências suficientemente elevadas, torna-se mesmo mais elevado que G'' e pouco dependente da frequência de oscilação. A frequência correspondente ao ponto de cruzamento entre os dois módulos viscoelásticos, a qual corresponde ao início da zona do *plateau* elástico, diminui quando o grau de entrelaçamento macromolecular aumenta, isto é, para maiores valores de $c[\eta]$.

Para o segundo grupo, a presença de interacções moleculares mais específicas, entre zonas ordenadas das macromoléculas, leva a alterações importantes no comportamento viscoelástico. O módulo de conservação é mais elevado, a sua dependência relativamente à frequência diminui, e a viscosidade complexa não atinge o *plateau* newtoniano. A magnitude destas diferenças depende da concentração e do biopolímero em questão. Para a goma xantana, a determinadas concentrações, pode verificar-se $G'>G''$ em toda a gama de frequências acessíveis experimentalmente [31]. Para dispersões de pectinas, é possível observar-se um *plateau* elástico a baixas frequências ($G'>G''$) e uma diminuição do efeito da frequência sobre os módulos viscoelásticos em toda a gama de frequências analisada, comportamento este largamente influenciado pela temperatura [32,33].

Na figura 3 apresentam-se exemplos de diferentes comportamentos viscoelásticos de biopolímeros em solução. Na figura 3(A) ilustra-se o comportamento típico de um biopolímero desordenado, com comportamento líquido a baixas frequências e, para frequências mais elevadas, com preponderância do efeito de entrelaçamento macromolecular. Na figura 3(B),

exemplifica-se o comportamento viscoelástico de uma dispersão de um biopolímero com conformação mais ordenada, nas condições de solvente utilizadas, para o qual ocorre importante agregação entre moléculas, levando ao aparecimento de um *plateau* elástico a baixas frequências e à ausência do *plateau* de viscosidade newtoniana. Na figura 3(C), ilustra-se o comportamento viscoelástico de uma solução de xantana, típico de um pseudo-gel, onde interacções intermoleculares específicas desempenham o papel determinante, com $G'>G''$ em toda a gama de frequências analisada e com a viscosidade complexa a apresentar uma elevada dependência face à frequência, decrescendo de acordo com uma lei de potência de expoente negativo próximo da unidade.

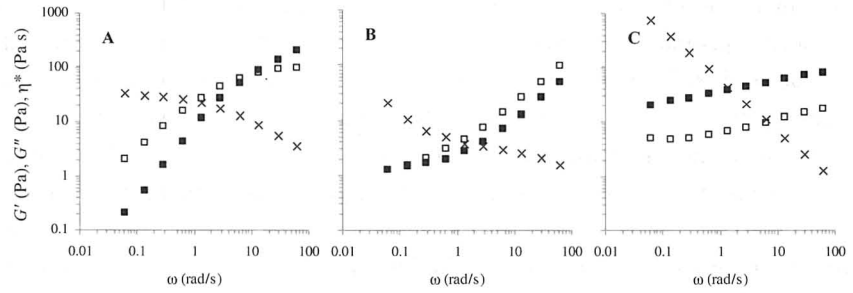


Figura 3 – Espectros mecânicos (■ - G'; □ - G"; x - •*) para diferentes biopolímeros, a 25°C: A – Goma de alfarroba 1,4% em água; B – Pectina (gm = 66%) 3,5% em água, pH 3; C – Goma xantana 1% em água.

Diversos estudos investigaram a correlação entre as propriedades reológicas de soluções de biopolímeros obtidas em regime dinâmico (baixas amplitudes de deformação) e aquelas obtidas em regime de escoamento estacionário (elevadas deformações), com base no princípio de sobreposição de Cox-Merz:

$$\left|\eta^*\right|(\omega)=\eta\left(\dot{\gamma}\right)\Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \qquad (8)$$

Este princípio, o qual prevê a sobreposição da viscosidade complexa e da viscosidade aparente, para valores equivalentes de frequência (ω /rad s^{-1}) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$ /s^{-1}), foi verificado para diferentes polímeros sintéticos [29] e para diferentes polissacarídeos com conformação desordenada [23]. Observam-se desvios a esta relação empírica quando se verifica a presença de elevada densidade de entrelaçamento macromolecular [23] ou existe agregação macromolecular em solução, como é o caso verificado para a goma caraia [34],

xantana [31] e dispersões de pectinas com elevado grau de metil-esterificação [32].

IV — GELIFICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

A definição clássica de gel refere um sistema com propriedades de um sólido, estando presente um largo excesso de solvente. A nível molecular, a gelificação consiste num processo de formação de uma rede contínua tridimensional de macromoléculas, estabelecendo-se interacções de diferente natureza entre cadeias do polímero, permitindo o aprisionamento de uma larga quantidade de solvente. As interacções entre macromoléculas podem ser de natureza química, através de ligações covalentes, ou através de interacções mais fracas, como por exemplo, ligações de van der Waals, ligações dipolo-dipolo, pontes de hidrogénio e interacções hidrofóbicas. Este último grupo de interacções leva à formação dos denominados *géis físicos*, grupo ao qual pertencem a grande maioria dos géis obtidos a partir de biopolímeros.

A formação de géis de biopolímeros pode ocorrer mediante diversos mecanismos e pode envolver diferentes tipos de interacções intermoleculares. Podem distinguir-se dois grandes grupos. Um formado por aqueles biopolímeros que gelificam em conformações desordenadas e essencialmente estendidas, para os quais a transição sol-gel ocorre por arrefecimento (gelatina, agarose, carrageninas), requerendo em certos casos condições específicas de solvente ou a presença de iões específicos (pectinas, alginatos). Estes géis são considerados homogéneos a nível molecular. O segundo grupo consiste naqueles biopolímeros, essencialmente proteínas globulares, para os quais a gelificação é induzida por aumento da temperatura e ocorre por agregação das macromoléculas em conformação compacta e corpuscular. Em qualquer caso as interacções entre macromoléculas não são permanentes, ocorrendo o seu rompimento e re-formação de forma contínua e dependente da temperatura e da escala temporal considerada, o que complica a interpretação das propriedades destes géis. Para além disso, estabelecem-se, frequentemente, interacções mais específicas e arranjos moleculares complexos, envolvendo zonas de junção 'quasi'-cristalinas de extensão variada e de elevado grau de organização, como acontece, por exemplo, no caso da formação de hélices múltiplas aquando da gelificação de carrageninas, agarose e gelatina, e no caso da formação de pontes iónicas entre zonas das cadeias de poligalacturonatos, aquando da gelificação de

pectinas com baixo grau de metilação ou de alginatos, na presença de iões bivalentes.

A reologia permite diversas abordagens ao estudo destes sistemas, incluindo o estudo da formação do gel (tempo de gelificação, temperatura de gelificação, cinéticas de gelificação e de maturação do gel) e das propriedades viscoelásticas finais do sistema.

Nesta breve revisão acerca deste assunto, referir-se-ão aspectos relacionados com a utilização de ensaios reológicos dinâmicos para obtenção de informação útil acerca das propriedades de géis de biopolímeros, com interesse aplicado e fundamental. Esta metodologia, considerando a baixa amplitude de deformação geralmente utilizada e assumindo que, deste modo, o sistema não é perturbado durante as medições, é particularmente útil para estudar as alterações de comportamento viscoelástico que acompanham a transição sol-gel e a maturação destes géis. Outros métodos reológicos e abordagens mais pormenorizadas podem ser encontradas em diversas fontes bibliográficas (ver p.ex. [35-37]).

IV.1 — Comportamento viscoelástico na vizinhança da transição sol-gel

A energia associada às interacções intermoleculares que dão origem a um gel, no caso dos biopolímeros, é geralmente baixa quando comparada com a associada às ligações covalentes. Por isso, para que existam interacções estáveis ou, pelo menos, ligações intermoleculares com tempo de vida superior ao tempo de observação, é necessário que se estabeleçam interacções em número suficiente entre duas ou mais moléculas, envolvendo zonas mais ou menos extensas da cadeia macromolecular (zonas de junção). As propriedades físico-químicas e estruturais do biopolímero serão essenciais para a formação de um gel homogéneo e para a não ocorrência de precipitação (agregação excessiva), o que se consegue devido ao envolvimento de zonas limitadas do polímero no estabelecimento de junções intermoleculares, separadas por zonas de maior desordem e não envolvidas directamente em interacções intermoleculares estáveis.

Quando estão criadas condições favoráveis para a gelificação, ocorrerá um processo de associação intermolecular o qual leva à progressiva agregação de moléculas até que se atinge um ponto crítico onde a rede molecular ocupa todo o espaço disponível. Este ponto define o tempo de gel e corresponde ao

momento onde a viscosidade do sistema tende para infinito e o módulo de equilíbrio diverge de zero [38].

A gelificação é, assim, acompanhada por um aumento progressivo de conectividade no interior da rede macromolecular. As particularidades do comportamento viscoelástico do sistema macromolecular na vizinhança da transição sol-gel merecem referência especial.

Do ponto de vista experimental, encontram-se diversos critérios reológicos para detecção do ponto de gelificação. Um destes critérios baseia-se no momento para o qual $G'=G''$ a determinada frequência de oscilação, ou seja, no momento a partir do qual o carácter elástico predomina relativamente ao carácter viscoso do sistema ($\tan \delta$ = G"/G' = 1). Encontram-se vários exemplos da aplicação deste critério na gelificação de biopolímeros: gelatina [39], amilose [40], β-lactoglobulina [41], maltodextrinas [42], κ-carrageninas [43], entre outros.

Outros critérios são frequentemente utilizados devido a limitações instrumentais ou a propriedades da amostra que impedem a medição rigorosa dos módulos viscoelásticos antes e na proximidade do ponto de gelificação. Entre estes encontram-se aquele baseado na identificação do momento para o qual G' de torna superior ao valor de ruído de sinal do instrumento [41,44,45] e o que define um tempo de latência determinado por extrapolação da zona de rápido aumento de G' para o eixo de tempo [46].

No entanto, o critério baseado na relação de potência seguida pelo módulo de relaxação no ponto de gel, demonstrada experimentalmente por Winter e co-autores [38,47], é actualmente aceite como o mais objectivo e fundamentado para avaliação do momento correspondente à transição sol-gel. Como consequência, no ponto de gel, os módulos viscoelásticos seguem uma relação de potência relativamente à frequência de oscilação:

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{\Delta} \qquad (9)$$

$$\tan(\delta) = G''/G' = \text{constante} = \tan(\Delta\pi/2) \qquad (10)$$

Assim, o ponto para o qual $G'=G''$ é dependente da frequência, o que foi verificado experimentalmente, quer para géis físicos quer para géis químicos [39,48-50], e ocorrerá apenas para os casos em que Δ=0,5, ou seja, não pode ser considerado um critério geral para definição do ponto crítico correspondente à transição sol-gel. Os valores do expoente de relaxação Δ dependem da concentração, massa molecular e conformação do polímero e, consequentemente, da estrutura molecular do gel. Na tabela IV apresentam-se

alguns exemplos de valores deste expoente para a gelificação de diferentes biopolímeros.

TABELA IV – Valores do expoente de relaxação Δ para diferentes biopolímeros no ponto crítico de transição sol-gel.

Biopolímero	Δ	Ref.
Pectina (baixo gm)/cálcio	0.68	[8]
Pectina (elevado gm)/sacarose	0.41-0.62	[50]
Xantana/goma de alfarroba	0.5	[51]
ι-carrageninas	0.5	[51]
Goma xantana/crómio	0.35	[52]
Alginatos de sódio	0.53-0.84	[53]
Gelatina	0.22-0.71	[54]

IV.2 — Comportamento viscoelástico durante a maturação de um gel

Após formação do gel a rede macromolecular é progressivamente reforçada por incorporação de maior quantidade de moléculas na fase gel, aumentando as propriedades elásticas do sistema. Após uma fase inicial de elevada taxa de estruturação do gel, com rápido aumento do módulo de conservação (G'), segue-se, geralmente, uma zona de variação menos acentuada, correspondendo a uma re-organização da rede molecular, envolvendo uma variação ligeira, mas contínua, do número ou extensão de zonas de junção, atingindo-se uma zona de pseudo-equilíbrio. O valor do módulo correspondente a esta zona (módulo de pseudo-equilíbrio ou *quasi*-estacionário, G'_e) é proporcional ao número de zonas de junção intermoleculares elasticamente activas. Na figura 4 mostram-se dois exemplos de maturação de géis de dois diferentes biopolímeros: Um gel cujas zonas de junção são estabilizadas por pontes iónicas entre grupos carboxílicos ionizados de cadeias de pectina, por intermédio de catiões cálcio, e um gel proteico, a pH superior ao ponto isoeléctrico, estabilizado por um conjunto complexo de interacções intermoleculares, incluindo pontes de hidrogénio e interacções hidrofóbicas. Nestes exemplos, estudou-se a variação dos módulos viscoelásticos, G' e G'', em função do tempo, recorrendo a ensaios reológicos dinâmicos a baixa amplitude de deformação e a frequência de oscilação constante. Apesar dos dois mecanismos de associação intermolecular serem distintos, as alterações no comportamento viscoelástico durante a

maturação do gel são qualitativamente semelhantes e características do comportamento da maioria dos biopolímeros.

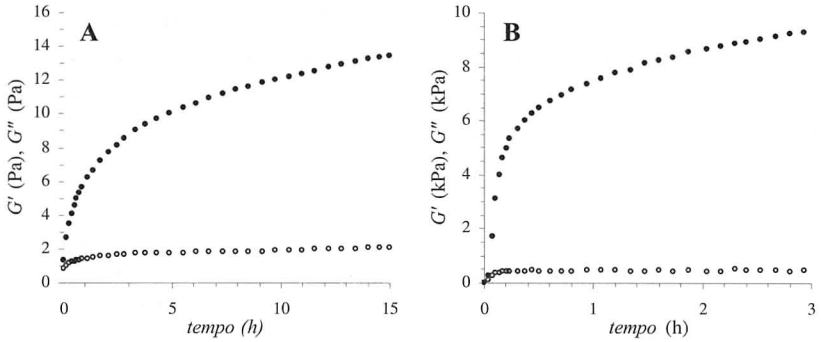


Figura 4 – Curvas de maturação de dois géis de biopolímeros (● G'(t); ○ G"(t)): A – Pectina de baixo grau de metil-esterificação (gm=35%) + cálcio ([galacturonato]=10 g/L, [Ca2+]=4 mmol/L) em NaCl 0,1 M pH 7, a 20ºC; B – Isolado de proteína do soro de leite (170 g/L) em água, pH 7, a 80ºC.

O comportamento viscoelástico de géis maturados é geralmente analisado recorrendo ao estudo do efeito da frequência de oscilação sobre os módulos viscoelásticos *G'* (módulo de armazenamento ou elástico) e *G"* (módulo de perda ou viscoso), permitindo a observação da solicitação/resposta do sistema para diferentes escalas temporais. O resultado gráfico, geralmente em escala logarítmica, corresponde ao denominado 'espectro mecânico'. O comportamento geralmente observado para géis de biopolímeros com elevada perfeição da rede macromolecular tridimensional traduz-se por *G'* uma ou duas décadas superior a *G"*, e ambos os módulos essencialmente independentes da frequência na gama experimental analisada (geralmente 0.01-100 rad/s. Outros sistemas apresentam maior grau de imperfeição, com elevada proporção de segmentos moleculares a não participarem directamente na rede polimérica tridimensional e elasticamente activa ou com zonas de junção mais lábeis, dando origem aos denominados 'géis fracos', para os quais o carácter elástico é menor (maior tan δ) e os módulos apresentam maior dependência face à frequência de oscilação, significando que, neste caso, é possível a ocorrência de rearranjos moleculares importantes na escala temporal analisada. Alguns exemplos apresentam-se na figura 5. Note-se a influência da diminuição do grau de ionização da cadeia de poligalacturonato (figura 5B), contribuindo para a ocorrência de processos dissipativos mais importantes e, assim, para o maior

carácter viscoso do gel, mesmo para um valor de módulo de pseudo-equilíbrio, G'_e, semelhante. É de realçar, igualmente, a importância de factores como a concentração do biopolímero e a temperatura para as propriedades viscoelásticas destes sistemas, quer na vizinhança da transição sol-gel quer durante a sua maturação. No entanto, a discussão destes efeitos, amplamente estudados para diversos biopolímeros [ver, p.ex. 35-37,46,55,57,58], sai fora do âmbito deste trabalho.

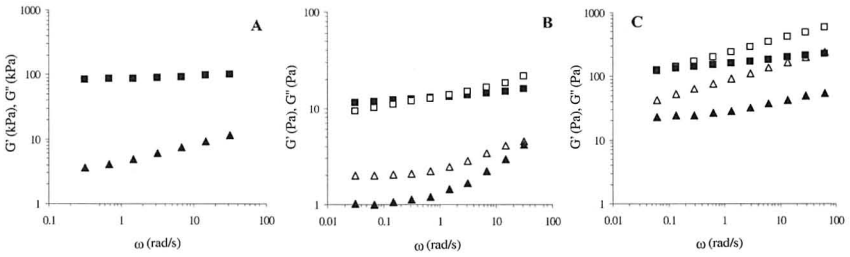


Figura 5 – Espectros mecânicos para diferentes biopolímeros, a 20ºC: A – Gel de amido de trigo, 50% hidratação (■ G'; ▲ G"); B – Géis de pectina de baixo grau de metil-esterificação (gm=35%, [galacturonato]=10 g/L, 20ºC), a pH 3 (□ G'; △ G") e pH 7 (■ G'; ▲ G"), e duas diferentes concentrações de cálcio, 6 e 4 mmol/L, respectivamente - adaptado de ref. [55]; C – Géis de isolado proteíco de soro do leite a pH 7 (13%) (□ G'; △ G") e a pH 5 (5%) (■ G'; ▲ G"), este último na vizinhança do ponto isoeléctrico das proteínas presentes – adaptado de ref. [56].

V — BIBLIOGRAFIA

[1] E.R. Morris, S.B. Ross-Murphy. Em *Techniques in Carbohydrate Metabolism*, p. 1-46, Elsevier/North-Holland Science Publishers: Amsterdam, 1981.

[2] B. Launay, J.L. Doublier, G. Cuvelier. Em *Functional Properties of Food Macromolecules*, p. 1-78, Elsevier Applied Science Publishers: Londres, 1986.

[3] J.A. Lopes da Silva, M.A. Rao. Em *Viscoelastic Properties of Foods*, p. 285-315, Elsevier Applied Science Publishers: Londres, 1992.

[4] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves. *Food Hydrocolloids*, **1990**, *4*, 277.

[5] J.A. Lopes da Silva, P. Seabra, S.R. Monteiro, C. Tavares. *Resultados não publicados.*

[6] D.M. Santos, C. Gama, J.A. Lopes da Silva. *J. Food Sci.*, **2002**, *67*, 3372-3380.

[7] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves, M.A. Rao. *J. Food Sci.*, **1992**, *57*, 443.

[8] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves, J.L. Doublier, M.A. Axelos. *Polym. Gels Networks,* **1996**, *4*, 65.

[9] B. Launay, G. Cuvelier, S. Martinez-Reyes. *Carbohydr. Polym.*, **1997**, *34*, 385.

[10] G. Robinson, S.B. Ross-Murphy, E.R. Morris. *Carbohydr. Res.* **1982**, *107*, 17.

[11] G. Muller, J. Lecourtier, G. Chauveteau, C. Allain. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1984**, *5*, 203.

[12] C. Rochas, M. Lahaye. *Carbohydr. Polym.*, **1989**, *10*, 289.

[13] C. Rochas, M. Rinaudo, S. Landry. *Carbohydr. Polym.*, **1990**, *12*, 255.

[14] O. Smidsrod. *Carbohydr. Res.* **1970**, *13*, 359.

[15] W.W. Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **1974**, *16*, 1.

[16] J.L. Doublier, B. Launay. *J. Texture Stud.*, **1981**, *12*, 151.

[17] G. Chauveteau. *J. Rheol.*, **1982**, *26*, 111.

[18] G.L. Plutchok e J.L. Kokini. *J. Food Sci.*, **1986**, *51*, 1284.

[19] I.F. Boán, J.C. García-Quesada, J. Antón, F. Rodríguez-Valera, A. Marcilla. *Polymer*, **1998**, *39*, 6945.

[20] E.K. Chamberlain, M.A. Rao. *Carbohydr. Polym.*, **1999**, *40*, 251.

[21] M.M. Cross. *Rheol. Acta.*, **1979**, *18*, 609.

[22] G.V. Vinogradov, A.Y. Malkin. *Rheology of Polymers*, Mir Publishers: Moscovo, 1980.

[23] E.R. Morris, A.N. Cutler, S.B. Ross-Murphy, D.A. Rees. *Carbohydr. Polym.*, **1981**, *1*, 5.

[24] J.M.V. Blanshard. *Progr. Food Nutr. Sci.*, **1982**, *6*, 3.

[25] B. Launay, G. Cuvelier, S. Martinez-Reyes. Em *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, p. 79-97, Pergamon Press: Londres, 1984.

[26] C. Castelain, J.L. Doublier, J. Lefebvre. *Carbohydr. Polym.*, **1987**, *7*, 1.

[27] M.A.V. Axelos, J.F. Thibault, J. Lefebvre. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1989**, *11*, 186.

[28] S. Kasapis, E.R. Morris, M. Gross, K. Rudolph. *Carbohydr. Polym.*, **1994**, *23*, 55.

[29] J.D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley & Sons: New York, 1980.

[30] M.A. Rao. Em *Viscoelastic Properties of Foods*, p. 207-231, Elsevier Applied Science Publishers: Londres, 1992.

[31] R.K. Richardson, S.B. Ross-Murphy. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1987**, *9*, 257.

[32] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves, M.A. Rao. *J. Food Eng.*, **1993**, *18*, 211.

[33] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves, M.A. Rao. *Carbohydr. Polym.*, **1994**, *23*, 77.

[34] P.L. Mills, J.L. Kokini. *J. Food Sci.*, **1984**, *49*, 1.

[35] A.H. Clark, S.B. Ross-Murphy. *Adv. Polym. Sci.*, **1987**, *83*, 55.

[36] J.L. Doublier, B. Launay, G. Cuvelier. Em *Viscoelastic Properties of Foods*, p. 371-434, Elsevier Applied Science Publishers: Londres, 1992.

[37] J.A. Lopes da Silva, M.A. Rao. Em *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*, p. 319-368, Aspen Publishers: Gaithersburg, USA, 1999.

[38] H.H. Winter, F. Chambon. *J. Rheol.*, **1986**, *30*, 367.

[39] M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon. *J. Phys.*, **1988**, *49*, 333.

[40] J.L. Doublier, L. Choplin. *Carbohydr. Res.*, **1989**, *193*, 215.

[41] M. Stading, A.M. Hermansson. *Food Hydrocolloids*, **1990**, *4*, 121.

[42] S. Kasapis, E.R. Morris, I.T. Norton, A.H. Clark. *Carbohydr. Polym.*, **1993**, *21*, 243.

[43] M. Stading, A.M. Hermansson. *Carbohydr. Polym.*, **1993**, *22*, 49.

[44] S.B. Ross-Murphy. *Rheol. Acta*, **1991**, *30*, 401.

[45] R.K. Richardson, S.B. Ross-Murphy. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1981**, *3*, 315.

[46] A.H. Clark. Em *Food Polymers, Gels and Colloids*, p. 322-338, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.

[47] F. Chambon, H.H. Winter. *J. Rheol.*, **1987**, *31*, 683.

[48] H.H. Winter, P. Morganelli, F. Chambon. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 532.

[49] R. Muller, E. Gérard, P. Dugand, P. Rempp, Y. Gnanou. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1321.

[50] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves. *Carbohydr. Polym.*, **1994**, *24*, 235.

[51] G. Cuvelier, C. Peigney-Noury, B. Launay. Em *Gums and Stabilisers for the Food Industry 5*, p. 549-552, IRL Press:Oxford, 1990.

[52] H. Nolte, S. John, O. Smidsrod, B.T. Stokke. *Carbohydr. Polym.*, **1992**, *18*, 243.

[53] T. Matsumoto, M. Kawai, T. Masuda. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, *8*, 2673.

[54] C. Michon, G. Cuvelier, B. Launay. *Rheol. Acta*, **1993**, *32*, 94.

[55] S.M. Cardoso, M.A. Coimbra, J.A. Lopes da Silva. *Food Hydrocolloids*, **2003**, *17*, 801.

[56] C. Tavares, J.A. Lopes da Silva. *Int. Dairy J.*, **2003**, 13, 699.

[57] J.A. Lopes da Silva, M.P. Gonçalves, M.A. Rao. *J. Food Sci.*, **1995**, *17*, 25.

[58] S.M. Cardoso, M.A. Coimbra, J.A. Lopes da Silva. *Carbohydr. Polym.*, **2003**, *52*, 125.

Manuel A. Coimbra *
Isabel Mafra, Dulcineia Ferreira
Susana Cardoso, M. Rosário Domingues
Fernando M. Nunes, António Barros, Ivonne Delgadillo

V.3- ESTRUTURA DE POLISSACARÍDEOS-

os polissacarídeos das paredes celulares dos frutos e as propriedades que estes conferem aos alimentos

I — INTRODUÇÃO

I.1 — Definição de polissacarídeos – ocorrência e funções

Os polissacarídeos são biopolímeros de elevado peso molecular constituídos por resíduos de monossacarídeos unidos entre si por ligações glicosídicas. O número de unidades constituintes pode variar desde a dezena até às centenas de milhar, podem ser constituídos por um só ou por vários tipos de resíduos de monossacarídeos e, dependendo do tipo de ligações glicosídicas que estabelecem, os polissacarídeos podem ser só formados por cadeias lineares ou por cadeias lineares com ramificações. Ainda de acordo com a natureza dos monossacarídeos constituintes, os polissacarídeos podem ser neutros ou estarem carregados positiva ou negativamente.

Dependendo da sua estrutura, os polissacarídeos podem desempenhar uma grande diversidade de funções ao nível celular:

a) Podem ser materiais energéticos de reserva, como a amilose e a amilopectina, que são os polissacarídeos constituintes do amido das plantas, o glicogénio, que é o polissacarídeo de reserva das células animais, ou as galactomananas da goma de alfarroba e do grão de café e as xiloglucanas do tamarindo e do tremoço, que são polissacarídeos de reserva de sementes.
b) Podem formar fibras e estruturas sólidas rígidas, como a celulose, nas plantas, e a quitina, nos animais, fungos e leveduras.

* Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

c) Podem ser componentes que, juntamente com as fibras de celulose, contribuem para a integridade estrutural e para as propriedades mecânicas das paredes celulares, juntamente com as redes tridimensionais hidratadas formadas por polissacarídeos pécticos e por polissacarídeos hemicelulósicos, no caso das plantas, ou por agar, carragenanas ou alginato, no caso das algas.

d) Podem formar soluções hidratantes, responsáveis por funções estruturais nos tecidos dos animais superiores, como é o caso das glicosaminoglicanas.

e) Podem desempenhar funções de protecção contra organismos externos, como os exudatos das plantas.

Nos alimentos, os polissacarídeos podem ocorrer de forma endógena, como no caso dos frutos, legumes, cereais e seus derivados, ou podem ser adicionados para melhorar as características reológicas e/ou a estabilidade dos produtos.

I.2 — Breve descrição da estrutura e composição das paredes celulares das plantas

Os polissacarídeos são os principais componentes das paredes celulares das plantas, sendo estas compostas por uma mistura complexa de polímeros dispostos numa rede altamente organizada. As paredes celulares desempenham uma multiplicidade de funções biológicas, sendo responsáveis pela rigidez, manutenção da forma celular, protecção contra organismos patogénicos, comunicação celular e, em alguns casos, como reserva de alimentos. As paredes celulares são compostas por camadas distintas, com espessuras variadas, consoante a função que desempenham. É, no entanto, comum a todas uma estrutura básica composta por microfibrilhas de celulose embebidas numa matriz de polissacarídeos – a parede celular primária. Nas plantas superiores podem-se distinguir três camadas designadas por: lamela média, parede celular primária e parede celular secundária. A lamela média forma uma camada intercelular amorfa de pequena espessura entre as células adjacentes, sendo a primeira camada a ser formada quando a célula se divide. A parede celular primária forma-se a seguir à lamela média, depositando-se continuamente enquanto a célula crescer em área superficial, sendo de importância fundamental na expansão celular. Algumas células especializadas das plantas perdem, no entanto, a capacidade de se dividir e continuam a sintetizar uma parede – a parede celular secundária – que se poderá tornar muito espessa devido à deposição de celulose, hemiceluloses e, em muitos casos, lenhina. As

células dos tecidos da polpa da maior parte dos frutos apenas possuem lamela média e parede celular primária, sendo por isso relativamente moles.

A fase microfibrilhar das paredes celulares distingue-se da matricial pelo seu elevado grau de cristalização e composição química relativamente homogénea – celulose (Figura 1). Os polissacarídeos da matriz são classificados, geralmente de acordo com os métodos de extracção, em polissacarídeos pécticos e polissacarídeos hemicelulósicos (Tabela I). No entanto, a classificação que normalmente é usada, além de se basear na extracção, é complementada com a informação das características estruturais dos polissacarídeos.

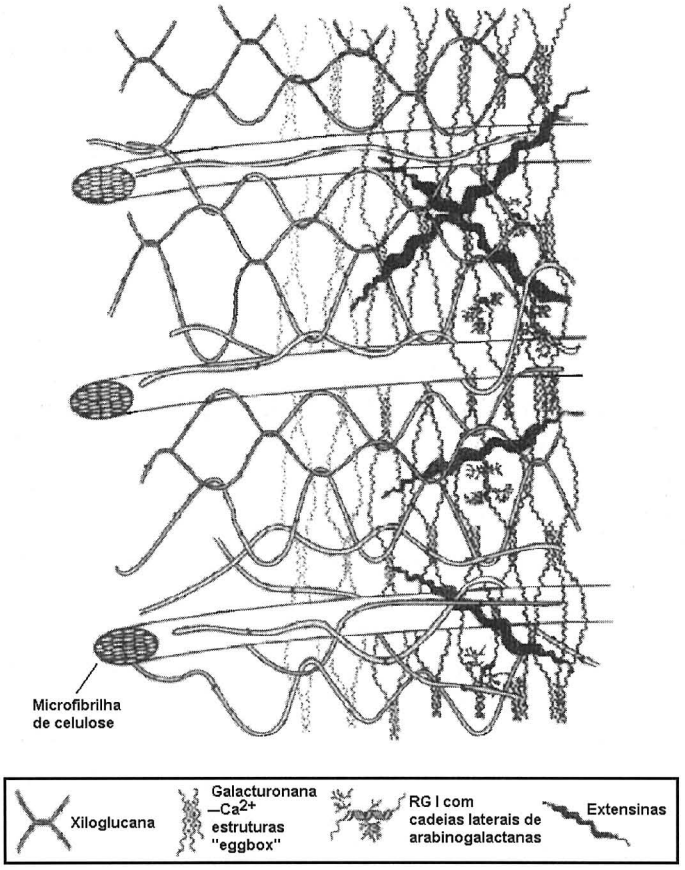


Figura 1 - Representação esquemática de uma parede celular ilustrando a interligação entre os polissacarídeos e os diferentes polímeros que a constituem [1].

TABELA I - Polissacarídeos das paredes celulares das plantas [2].

Fase	Componentes	
Microfibrilhar	Celulose	β(1→4)-glucana
Matriz [a]	Polissacarídeos pécticos	Ramnogalacturonana I, Arabinana, Galactana, Arabinogalactana do tipo I, Homogalacturonana, Ramnogalacturonana II
	Hemiceluloses	Xilana, Glucomanana, Manana, Galactomanana, Arabinogalactana do tipo II, Glucuronomanana, Xiloglucana, Calose [β(1→3)-glucana] e Glucana em ligação mista [β(1→3)-,β(1→4)-glucana]

[a] – nem todos os componentes da matriz são encontrados em todas as paredes celulares

II — CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS POLISSACARÍDEOS CONSTITUINTES DA MATRIZ DAS PAREDES CELULARES DAS PLANTAS

II.1 — Polissacarídeos pécticos

Os polissacarídeos pécticos são provavelmente a classe mais complexa de polissacarídeos das paredes celulares. São os componentes principais da lamela média e das paredes celulares primárias de um grande número de plantas. Os polissacarídeos pécticos formam um gel composto por cadeias helicoidais de ácido poligalacturónico que se podem ligar por pontes de Ca^{2+} para formar as "zonas de junção" de cadeias anti-paralelas. Os polissacarídeos associados por pontes de Ca^{2+} são geralmente extraídos com água quente ou com soluções de agentes quelantes, tais como o EDTA, o oxalato, e mais recentemente, o CDTA e o imidazol. Os polissacarídeos pécticos que não sejam extraídos com estas soluções, podem ser extraídos das paredes celulares com soluções alcalinas diluídas de Na_2CO_3 e NaOH.

São compostos por resíduos de ácido galacturónico (GalA), ramnose (Rha), arabinose (Ara) e galactose (Gal). O GalA forma o esqueleto das três espécies de polissacarídeos pécticos identificadas: homogalacturonanas (HGA), ramnogalacturonanas do tipo I (RG-I) e ramnogalacturonanas do tipo II (RG-II). Pensa-se que estes três domínios de polissacarídeos pécticos possam estar ligados covalentemente (Figura 2, topo) formando uma rede péctica através da matriz da parede celular primária e da lamela média.

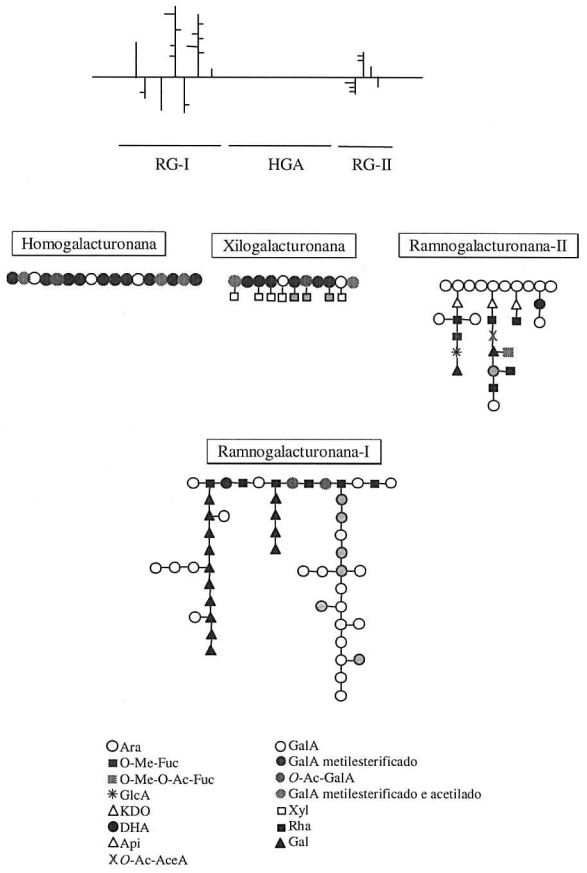


Figura 2 - Estrutura esquemática de polissacarídeos pécticos [4,5].

As HGA consistem em cadeias lineares de D-Gal*p*A em ligação α-(1→4). Podem ser parcialmente esterificadas por grupos metilo e *O*-acetiladas em C-2 e/ou C-3. HGA com baixo grau de esterificação podem ser referidas como ácidos pécticos, enquanto as moléculas com elevado índice de esterificação podem ser referidas simplesmente como pectinas. Os resíduos de Gal*p*A podem também estar substituídos em *O*-3 com resíduos de Xyl*p*, formando uma região designada por xilogalacturonana [3]. A cadeia principal das RG-I é composta por unidades repetitivas de [→4)-α-D-Gal*p*A-(1→2)-α-L-Rha*p*-(1→], podendo os resíduos de D-Gal*p*A ser acetilados em C-2 e/ou C-3 e esterificados com grupos metilo. Cerca de 20 a 80% dos resíduos de Rha são substituídos em C-4 com cadeias laterais ricas em Ara e Gal, dependendo da origem do polissacarídeo. Estas cadeias laterais são muitas vezes longas e semelhantes a

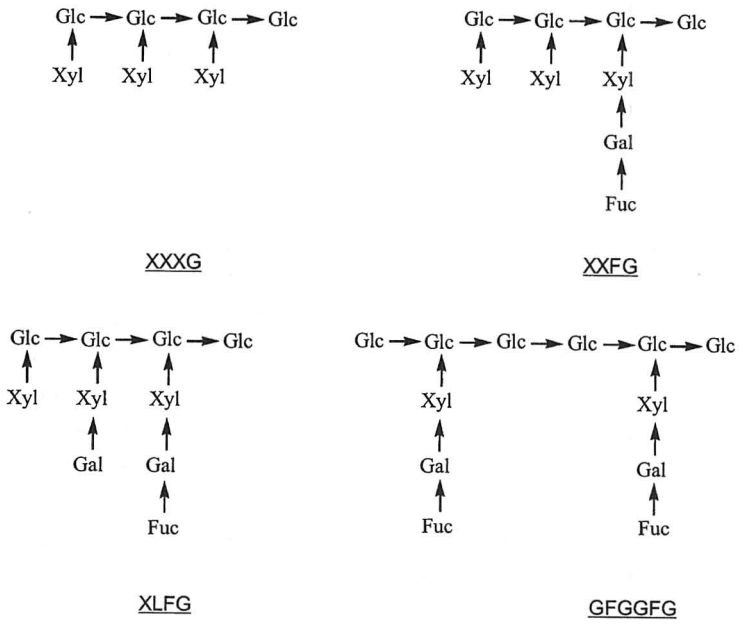
arabinanas, galactanas e arabinogalactanas dos tipos I e II. As arabinanas possuem uma cadeia principal normalmente constituída por (1→5)-α-L-Ara*f*, com substituições em *O*-2 e/ou *O*-3.

As RG-II são polissacarídeos complexos de baixo peso molecular, com uma cadeia principal constituída por 7 a 10 resíduos de (1→4)-α-D-Gal*p*A, e substituída em *O*-2 e/ou *O*-3 por 4 cadeias laterais heteropoliméricas (Figura 2). No conjunto, as cadeias laterais das RG-II contêm 12 açúcares diferentes, incluindo apiose, ácido acérico (3-C-carboxi-5-desoxi-L-xilose), ácido 3-desoxi-D-*mano*-octulosónico (KDO) e o ácido 3-desoxi-D-*lixo*-2-heptulosárico (DHA) e os açúcares metilados 2-*O*-metil-L-fucose e 2-*O*-metil-D-xilose. Estas cadeias contêm ainda açúcares comuns como L-Rha, L-Ara, D-Gal e D-GlcA. Nas paredes celulares das plantas, as RG-II encontram-se predominantemente sob a forma de dímero, uma estrutura ligada covalentemente por ésteres de ácido bórico formados num resíduo de apiose, e que desempenha provavelmente uma função importante na estrutura e nas funções dos polissacarídeos pécticos das paredes celulares primárias [4,5].

II.2 — Xiloglucanas

As xiloglucanas são polissacarídeos hemicelulósicos que predominam geralmente nas paredes celulares primárias. Parte das xiloglucanas forma uma camada a revestir as microfibrilhas enquanto outra se atravessa entre elas (Figura 1). Os polissacarídeos hemicelulósicos são compostos extraídos com soluções alcalinas de bases fortes (NaOH ou KOH) de concentração tipicamente entre 1 e 4M, não sendo possível extraí-los com água quente, soluções de agentes quelantes ou ácido diluído.

As xiloglucanas consistem numa cadeia principal de resíduos de glucose (D-Glc*p*) em ligação β-(1→4), estando cerca de 75% dos resíduos substituídos em C-6 com resíduos de xilose (D-Xyl*p*). Esta estrutura permite que tenham a capacidade de se ligarem por pontes de hidrogénio à celulose, no entanto, devido à presença de xilose e ao menor grau de polimerização, esta ligação não ocorre de maneira tão forte como as moléculas de celulose o fazem entre si. Alguns resíduos de D-Xyl*p* são ainda substituídos em C-2 por D-Gal*p* ou pelo dissacarídeo L-Fuc*p*-β-(1→2)-D-Gal*p* (Figura 3). Ocasionalmente, são encontrados resíduos de arabinose ligados a C-2 dos resíduos de xilose de algumas xiloglucanas. As xiloglucanas podem conter vários grupos *O*-acetilo.



G = β-D-Glc*p**

X = α-D-Xyl*p*-(1→6)-β-D-Glc*p**

L = β-D-Gal*p*-(1→2)-α-D-Xyl*p*-(1→6)- β-D-Glc*p**

F = α-L-Fuc*p*-(1→2)-β-D-Gal*p*-(1→2)-α-D-Xyl*p*-(1→6)- β-D-Glc*p**

Figura 3 - Estruturas de oligossacarídeos de xiloglucanas. XXXG, XXFG, XLFG, GFGGFG, nomenclatura abreviada para as xiloglucanas [6]; *ou D-Glc como terminal redutor.

II.3 — Glucuronoxilanas

As xilanas do tipo glucuronoxilanas são polissacarídeos hemicelulósicos que se encontram associados aos tecidos lenhificados de plantas mono e dicotiledóneas. Não se encontram por isso associadas às paredes celulares primárias. Sendo polissacarídeos hemicelulósicos, tal como as xiloglucanas, são extraídos com soluções alcalinas de bases fortes. As glucuronoxilanas consistem numa cadeia principal composta por resíduos de D-Xyl*p* em ligação β-(1→4) com substituição do C-2 de D-Xyl*p* por resíduos de D-Glc*p*A ou 4-*O*-metil-D-Glc*p*A (Figura 4), sendo por isso também designadas por 4-*O*-metilglucuronoxilanas. O padrão de substituição em C-2 varia entre 8 a 20 resíduos [7], numa distribuição irregular [8].

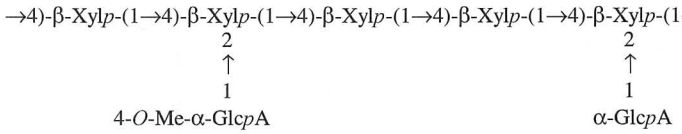


Figura 4 – Estrutura esquemática de uma glucuronoxilana.

A polpa da azeitona e, especialmente, a polpa da pêra são ricas em agregados de células com paredes celulares espessas e lenhificadas, designados por escleritos, sendo por isso paredes celulares ricas em glucuronoxilanas. As xilanas da polpa da azeitona encontram-se na forma de 4-*O*-metilglucuronoxilanas [9] com um padrão de substituição de 1 em cada 11 resíduos de xilose e um grau de polimerização entre 50 a 200 [9,10]. A extracção de polissacarídeos das paredes celulares de tecidos lenhificados do caroço da azeitona revelou como principais polissacarídeos não-celulósicos, glucuronoxilanas ligeiramente ramificadas com grau de polimerização entre 90 e 100 e glucuronoxilanas muito ramificadas com grau de polimerização entre 30 e 60 [11].

II.4 — Galactomananas

As galactomananas (GM) são polissacarídeos de reserva encontrados no endosperma das sementes de muitas plantas do género *Leguminoseae*. Das muitas galactomananas conhecidas, as gomas de alfarroba, de guar e de tara são as mais utilizadas a nível industrial em produtos alimentares. A sua utilização comercial advém do facto destes polissacarídeos terem uma grande capacidade de formar soluções muito viscosas mesmo a baixas concentrações.

As GM são heteropolissacarídeos constituídos por uma cadeia principal de resíduos de D-Man*p* em ligação β-(1→4), apresentando como cadeias laterais de resíduos únicos de •-D-Gal*p* unidos ao C-6 dos resíduos de Man da cadeia principal (Figura 5).

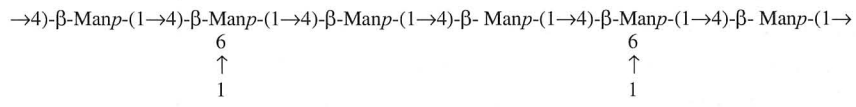


Figura 5 – Estrutura esquemática de uma galactomanana.

A razão Man/Gal das GM varia entre 10 e 1, dependendo da origem. Esta razão e o peso molecular são os dois parâmetros determinantes das propriedades físico-químicas das GM, como a seja a solubilidade em água e a viscosidade das soluções aquosas [12].

II.5 — Arabinogalactanas do tipo II

As arabinogalactanas do tipo II (AG) podem-se dividir em dois grandes grupos, as arabinogalactanas não associadas a proteínas, e as arabinogalactanas-proteína (AGP). As AGP têm sido localizadas nas membranas celulares, na matriz extracelular e nos exudatos de gomas. Uma das AGP mais conhecidas é a goma arábica, que é segregada pela *Acacia senegal* após um corte no tronco da árvore. A maioria das AGP têm um conteúdo de proteína inferior a 10%, contendo mais de 90% de material glucídico.

Ambas as AG são constituídas por uma cadeia principal de resíduos de D-Gal*p* em ligação β-(1→3), embora tenham sido encontradas variações nas quais ligações β-(1→6) estão presentes na cadeia principal. As AG do tipo II são moléculas muito ramificadas, sendo a ligação das ramificações à cadeia principal normalmente efectuada em C-6 por resíduos β-D-Gal*p* (Figura 6). O número de Gal nas cadeias laterais é variável, estando normalmente ligados por ligações β-(1→6) e substituídos em C-3 e C-6 por Ara, tendo também sido encontrados como substituintes GalA, GlcA, 4-*O*-metil-GlcA e Rha.

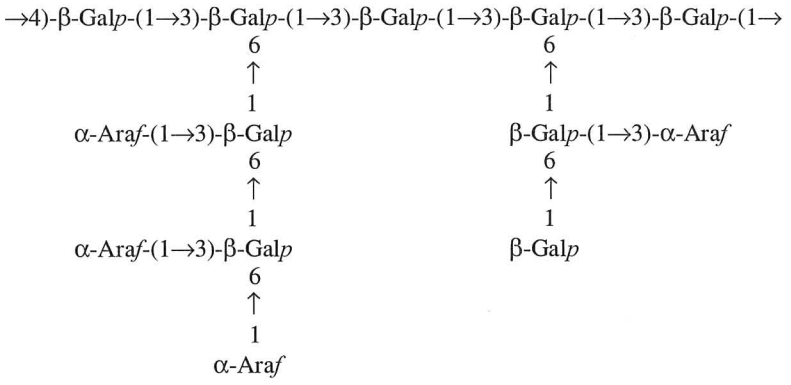


Figura 6 – Estrutura esquemática de uma arabinogalactana do tipo II.

III — Técnicas de Análise

III.1 — Metilação e RMN: abordagem para o estudo da estrutura da arabinana componente dos polissacarídeos pécticos

As técnicas de análise de metilação e de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) são muito utilizadas em estudos estruturais de polissacarídeos. A análise por metilação consiste na reacção com iodeto de metilo de todos os grupos hidroxilo livres do polissacarídeo (*i.e.* todos os grupos hidroxilo que não estejam envolvidos nas ligações glicosídicas ou ligados a outros substituintes do resíduo de açúcar, nem os que formam o anel), seguido da hidrólise das ligações glicosídicas do polissacarídeo metilado, da redução dos carbonos anoméricos dos monossacarídeos resultantes e da acetilação dos grupos hidroxilo entretanto formados. Os acetatos de alditol parcialmente metilados poderão ser separados, identificados e quantificados por GC-MS. Com esta técnica, pela análise da posição em que os grupos metilo foram introduzidos, poderão ser identificados os grupos bloqueados, permitindo que seja deduzido o tipo e a frequência de ligações para cada açúcar constituinte do polissacarídeo e, desta forma, ser obtida, em termos médios, a estrutura do polissacarídeo.

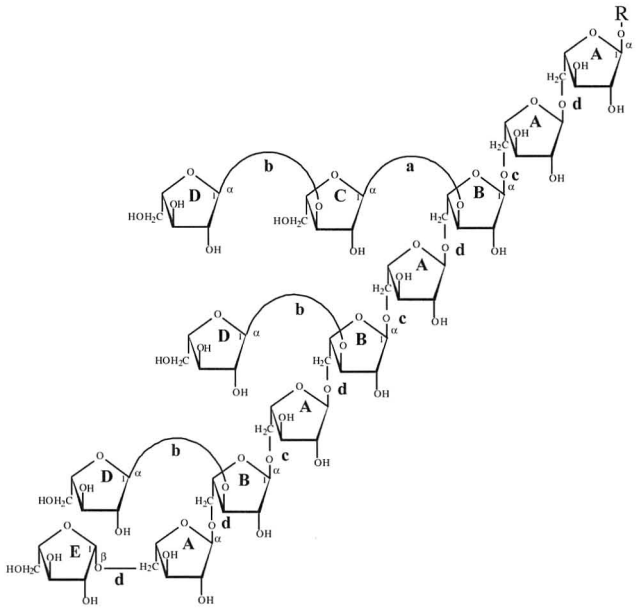


Figura 7 - Estrutura proposta para a arabinana de bagaço de azeitona [13].

A arabinana isolada a partir de bagaço da azeitona possui uma massa molecular média de 8,4 kDa [13]. Com base nos resultados da análise de metilação e de espectroscopia de RMN (1D e 2D), que se passam a descrever, foi possível sugerir uma estrutura com 13 resíduos de Ara (Figura 7).

A metilação dos grupos OH livres da arabinana, seguido de hidrólise e derivatização dos restantes OH com grupos acetilo mostrou que este polissacarídeo era constituído por resíduos de Ara*f* em ligação (1→5) (resíduos A na Figura 7), em ligação terminal (D ou E), em ligação (1→3,5 (B) e em ligação (1→3) (C), numa proporção relativa de 5:4:3:1, respectivamente. A quantidade relativa de (1→3,5)-Ara*f* indicou que a arabinana possuía, em média, um local de ramificação por cada quatro resíduos. A presença dos resíduos de L-Ara*f* detectados pela análise de metilação foi confirmada por espectroscopia de RMN de ^{13}C. Esta metodologia permitiu ainda a atribuição de configuração anomérica α aos resíduos de arabinofuranose, com excepção de alguns que se encontravam em ligação terminal, que ocorriam como T-β-Ara*f* (E). A proporção relativa destes resíduos em relação aos resíduos terminais (T-α-Ara*f*) (D) foi de 1:3.

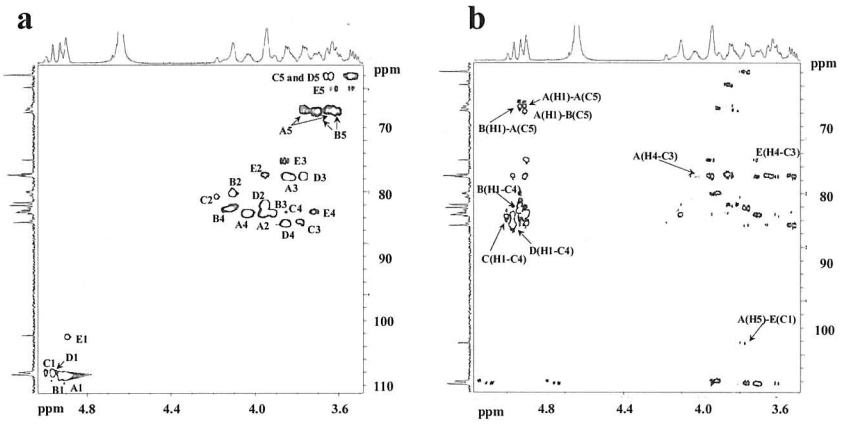


Figura 8 - Espectros de RMN de (^{1}H, ^{13}C) (a) gHSQC e (b) gHMBC da arabinana de bagaço de azeitona. Cada número representa a posição do átomo de carbono. As letras maiúsculas representam os resíduos de Ara de acordo com a Figura 7.

O espectro de RMN de correlação bidimensional heteronuclear ^{1}H–^{13}C (gHSQC) da amostra de arabinana (Figura 8a), que apresenta as correlações directas entre o seu espectro de RMN de ^{13}C e o de ^{1}H mostrou cinco sinais de

correlação entre a zona de H-1 e a de C-1. O sinal de δ_{H1} 4,90 estava correlacionado com a ressonância de C-1 a 102,3 e a 108,4. O primeiro destes dois sinais foi previamente atribuído (ressonâncias de ^{13}C) ao C-1 da T-β-L-Ara*f* e o último ao C-1 de (1→5)-α-L-Ara*f*. Uma vez que as ressonâncias dos H-1 de açúcares são influenciadas pelas suas ligações a C-1, estes resultados permitiram inferir que na estrutura da arabinana, o resíduo de T-β-L-Ara*f* se encontra ligado a um outro resíduo de arabinose através de uma ligação (1→5) (ligação *d* na Figura 7). O sinal de C-1 dos resíduos de (1→3,5)-α-L-Ara*f* (δ_{C-1} 108,3) também ligado a um H-5 de outro resíduo (ligação *c* da Figura 7), apresentou um sinal de correlação no espectro de HSQC com δ_{H1} 4,93, enquanto os resíduos de T-α-L-Ara*f* (δ_{C-1} 108.1) e de (1→3)-α-L-Ara*f* (δ_{C-1} 108.0), cujos C-1 estavam ligados ao H-3 de outro resíduo, encontravam por sua vez sinais de correlação com δ_{H-1} 4,96 (ligação *b*) e 4,99 (ligação *a*), respectivamente.

O registo do espectro de RMN de correlação bidimensional heteronuclear $^{1}H–^{13}C$ a longa distância (gHMBC), que apresenta as correlações entre o seu espectro de RMN de ^{13}C e o de ^{1}H de protões afastados duas ou três ligações (Figura 8b), permitiu a obtenção de informação adicional sobre a estrutura da arabinana: a) o C-5 dos resíduos (1→3,5)-α-L-Ara*f* apresentavam apenas correlação com H-1 da ligação *d* [A(H1)-B(C5) na Figura 8b], o que mostra que não deverão existir dois resíduos contíguos de (1→3,5)-α-L-Ara*f*, mas sim resíduos alternados entre (1→3,5)-α-L-Ara*f* e (1→5)-α-L-Ara*f* numa estrutura com a cadeia principal de ligações (1→5); b) o cruzamento de sinais entre o C-5 dos resíduos de (1→5)-α-L-Ara*f* com o H-1 das ligações *c* [B(H1)-A(C5) na Figura 8b] e *d* [A(H1)-A(C5) na Figura 8b], mostra que a arabinana possui resíduos contíguos (1→5)-α-L-Ara*f*; c) a correlação entre o C-1 do resíduo de T-β-L-Ara*f* e os atribuídos aos H-5 da ligação *d* [A(H1)-E(C5) na Figura 8b] indica a existência da ligação entre T-β-L-Ara*f* e (1→5)-α-L-Ara*f*, excluindo a hipótese de uma ligação directa aos resíduo (1→3,5)-α-L-Ara*f* (ver Figura 7).

III.2 — Espectrometria de massa como ferramenta para o estudo da estrutura das glucuronoxilanas

A estrutura das glucuronoxilanas (GX), tal como foi demonstrado para a arabinana, é usualmente determinada recorrendo a um conjunto de técnicas que permitem obter informações complementares, como a análise de açúcares, análise por metilação, e técnicas espectroscópicas como a RMN. No entanto, no caso das GX estes métodos apresentam algumas limitações, nomeadamente, fornecem pouca informação sobre a sua estrutura primária e revelam

insensibilidade para detectar ou identificar inequivocamente importantes detalhes estruturais de menor abundância relativa mas que podem ser responsáveis pelas diferentes propriedades das GX que se verificam consoante a sua origem. Os métodos de ionização por laser assistida por matriz (MALDI) e a ionização por *electrospray* (ESI), indicados para a análise com elevada sensibilidade de biomoléculas, têm sido usados na caracterização estrutural de xilo-oligossacarídeos (XOS) resultantes da hidrólise ácida parcial de GX, permitindo a identificação do padrão de substituição das GX e a análise de oligossacarídeos que existam na amostra mesmo em pequenas quantidades, e em misturas de oligossacarídeos, sem necessidade de separação prévia.

Em MALDI os oligossacarídeos ionizam formando aductos de sódio, $[M+Na]^+$, tendo sido possível propor estruturas para os oligossacarídeos presentes na amostra que, no caso das GX, incluem XOS lineares (Xyl_n) e XOS substituídos com grupos acetilo (Xyl_nAc_m) [14], ácido glucurónico (Xyl_nGlcA_m) [8], ácido 4-*O*-metilglucurónico ($Xyl_nMeGlcA_m$) [8] e hexoses [15].

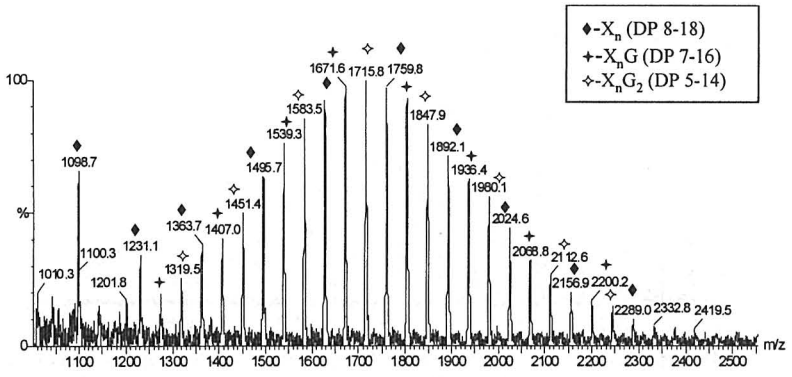


Figura 9 - Espectro de MALDI-MS de oligossacarídeos de GX do caroço da azeitona (X = Xyl, G = GlcA) [8].

Na Figura 9 encontra-se representado um espectro de MALDI-MS de XOS de GX do caroço de azeitona, obtidos por hidrólise ácida. Neste espectro é possível identificar XOS só com resíduos de xilose (Xyl_n, n = 8-18), XOS substituídos com um resíduo de GlcA (Xyl_nGlcA, n = 7-16) e XOS substituídos com os dois resíduos de GlcA (Xyl_nGlcA_2, n = 5-14). A observação de longos blocos de XOS constituídos por 18 resíduos de Xyl e de blocos mais curtos onde se observa a presença simultânea de resíduos de Xyl e de GlcA permite propor uma distribuição irregular dos resíduos de GlcA ao longo da cadeia principal da GX do caroço de azeitona [8].

O método de ionização ESI, apesar de não proporcionar a identificação de XOS de massas moleculares tão elevadas como no MALDI, tem também sido usado para a caracterização estrutural dos XOS gerados por hidrólise ácida a partir das GX da polpa de azeitona [16-19]. No modo positivo pode-se observar a formação de iões $[M+Na]^+$ e $[M+NH_4]^+$, e também de iões de carga dupla, $[M+2Na]^{2+}$, para XOS de maior peso molecular (> 1100 Da); no modo negativo observa-se a formação de iões $[M-H]^-$.

Na Figura 10 encontra-se representado um espectro de ESI-MS, de uma fracção de XOS provenientes de uma GX da polpa da azeitona, em que os iões mais abundantes correspondem aos iões $[M+Na]^+$ dos oligossacarídeos [16]. Os iões $[M+NH_4]^+$ apresentam menor abundância relativa e possuem menos 5 unidades de massa que os corrrespondentes iões $[M+Na]^+$. Neste espectro é possível identificar XOS sem substituintes (Xyl_{4-7}), XOS substituídos com um resíduo de MeGlcA ($Xyl_{3-5}MeGlcA$) ou GlcA ($Xyl_{3-5}GlcA$) e XOS substituídos com dois resíduos de GlcA (Xyl_2GlcA_2).

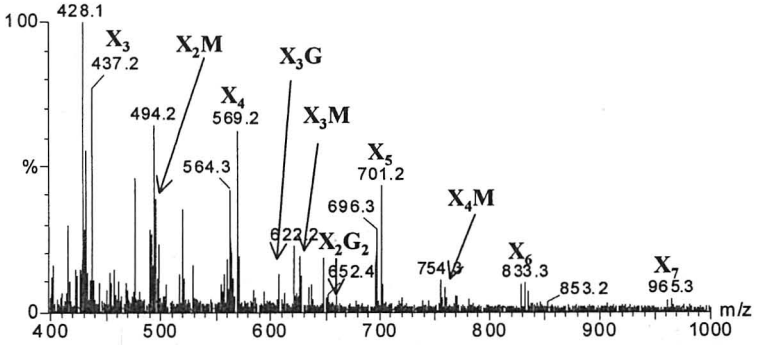


Figura 10 - Espectro de ESI-MS de uma fracção de XOS de polpa de azeitona (X= Xyl, G = GlcA, M = MeGlcA). Os iões assinalados correspondem aos aductos de sódio $[M+Na]^+$ [16].

IV.1 — Torra do Café: alteração da estrutura das galactomananas e arabinogalactanas das infusões de café

Os polissacarídeos são um dos principais componentes do material solúvel das bebidas de café. Os dois principais polissacarídeos são as GM e as AG do tipo II [20], que estudos recentes apontam para que se tratem de AGPs [21].

Estes polissacarídeos contribuem para que as infusões de café retenham substâncias voláteis e são determinantes para as características de viscosidade das bebidas de café e, portanto, para a sensação cremosa apercebida na boca, conhecida como "corpo" [22]. A estabilidade da espuma do café expresso depende também da quantidade de polissacarídeos, em especial das GM, que conferem viscosidade à bebida [23]. A viscosidade das soluções de GM depende do seu peso molecular, estrutura e concentração em solução. No caso da bebida de café, a quantidade e tipo de GM depende da extracção a partir dos grãos de café torrado e moído e da sua solubilidade em água quente.

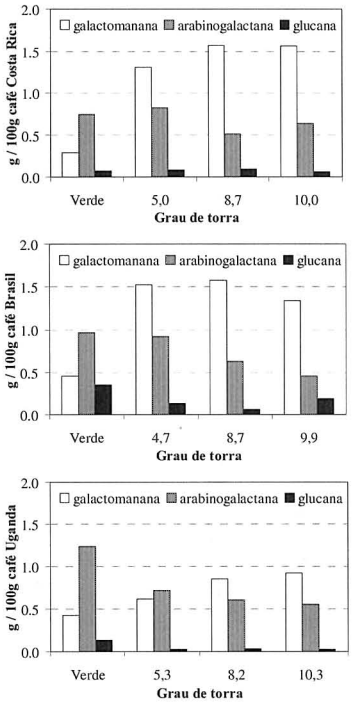


Figura 11 - Massa de arabinogalactanas e de galactomananas extraídas com água quente de cafés verdes de diferentes origens e com diferentes graus de torra [20,24,25].

O estudo de três cafés de diferentes origens e provenientes de três tipos de processamento (Brasil - arábica não lavado, Costa Rica - arábica lavado e Uganda - robusta não lavado) permitiu verificar que o processo de torra leva a uma alteração significativa quer na quantidade quer na estrutura dos polissacarídeos extraídos com água quente: enquanto a quantidade de AG

extraída para a bebida diminui com a torra, a quantidade de GM extraída aumenta (Figura 11).

Acompanhando a variação na quantidade de polissacarídeos extraídos com água quente, também se observa uma variação na estrutura das GM e das AG (Figura 12). A torra dos cafés origina uma diminuição no grau de polimerização médio das GM extraídas (Figura 12a) e também a uma diminuição na percentagem de resíduos ramificados (Figura 12b). Com o aumento do grau de torra, o grau de ramificação das AG diminui (Figura 12c), havendo também diminuição na quantidade de resíduos de arabinose, que ocorrem como cadeias laterais das AG (Figura 12d), com a consequente formação de resíduos de galactose em ligação terminal.

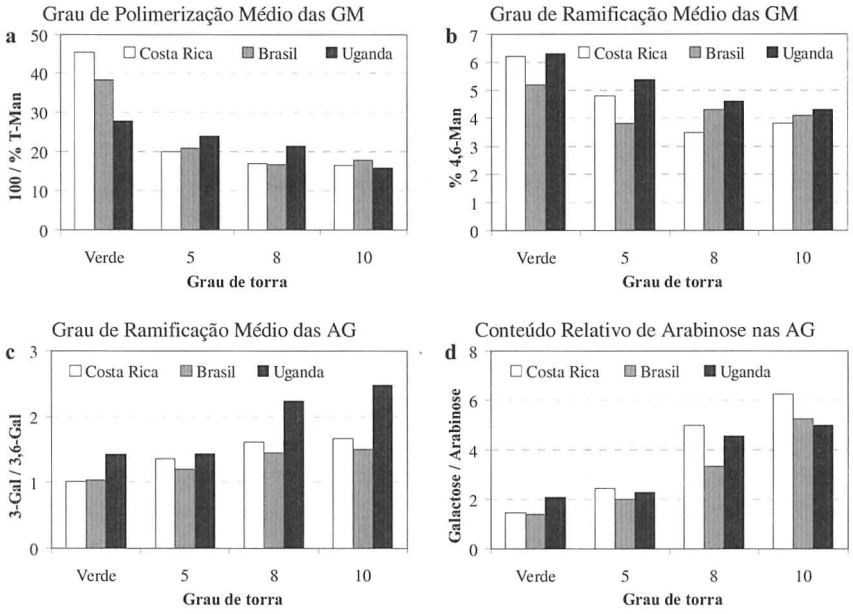


Figura 12 - Variação da estrutura das galactomananas (a,b) e arabinogalactanas (c,d) com o grau de torra dos cafés [20,24,25].

De acordo com estes resultados, pode-se verificar que as propriedades de viscosidade e "corpo", assim como a estabilidade da espuma do café expresso parecem depender em larga medida da quantidade de polissacarídeos extraídos para as infusões de café, onde a presença de GM com um menor grau de polimerização não é favorável a um aumento de viscosidade.

IV.2 — Propriedades mecânicas de textura dos tecidos da pêra passa de Viseu

A pêra passa de Viseu é produzida a partir de uma pêra (*Pyrus communis* L.) proveniente de uma fruteira de variedade regional designada por S. Bartolomeu. O fruto é seco ao sol por um processo tecnológico artesanal que envolve várias operações, desde a colheita, passando pelo transporte do fruto para casa do produtor da passa, o descasque do fruto e as várias etapas de secagem. A pêra passa de Viseu é bastante apreciada pelos consumidores devido aos seus atributos sensoriais de cor, sabor e textura, que lhe conferem características organolépticas únicas, muito diferentes daquelas que o fruto possui quando em fresco.

A análise das propriedades de textura da polpa da pêra pelo método de Análise do Perfil de Textura (TPA) mostra que, após a secagem, há uma perda de firmeza e um aumento da resistência mecânica à fractura, o que pode estar relacionado com as alterações verificadas ao nível dos polissacarídeos das paredes celulares e da microestrutura [26]. A perda de firmeza significa que, pela aplicação da mesma força por unidade de área, se obtém uma maior deformação elástica na pêra secada. Esta menor firmeza da polpa do fruto secado pode estar relacionada com a perda de integridade das paredes celulares observada por SEM (Figura 13) e que envolveu a perda da adesão celular, que causa a separação das células quando se efectua o corte transversal (A), em vez de ruptura das células (B). A separação das células pode ser o resultado da perda de turgidez e da degradação e/ou solubilização parcial dos polissacarídeos das paredes celulares. Como os polissacarídeos das paredes celulares contribuem para a adesão das células, as alterações que ocorrem nestes podem ter implicações na separação das células ao nível macromolecular [26].

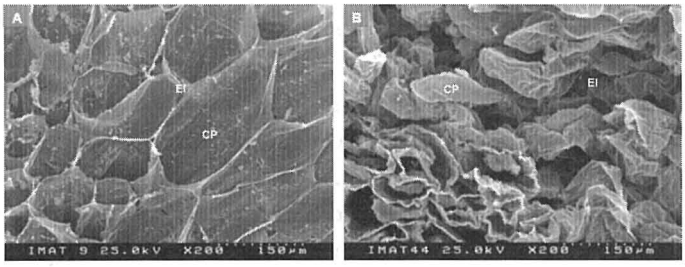


Figura 13 - Microfotografias da polpa da pêra de S. Bartolomeu obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM): (A) em fresco e (B) após secagem. CP, célula de parênquima; EI, espaço intercelular.

Com base em protocolos exaustivos de extracção e fraccionamento dos polissacarídeos das paredes celulares, e concomitante identificação e quantificação das suas unidades componentes e tipos de ligações glicosídicas, foi possível estimar a composição de polissacarídeos das paredes celulares da polpa da pêra de S. Bartolomeu, em fresco e após secagem. Os polissacarídeos pécticos (36%), a celulose (31%) e as glucuronoxilanas (27%) são os componentes principais das paredes celulares da polpa da pêra em fresco (Figura 14). Nos frutos, em geral, os polissacarídeos hemicelulósicos correspondem a menos de metade da massa dos polissacarídeos pécticos [2], o que não se verifica na pêra de S. Bartolomeu, devido à presença de uma grande proporção de glucuronoxilanas, provenientes das paredes celulares secundárias das células pétreas (escleritos), abundantes nos tecidos da polpa.

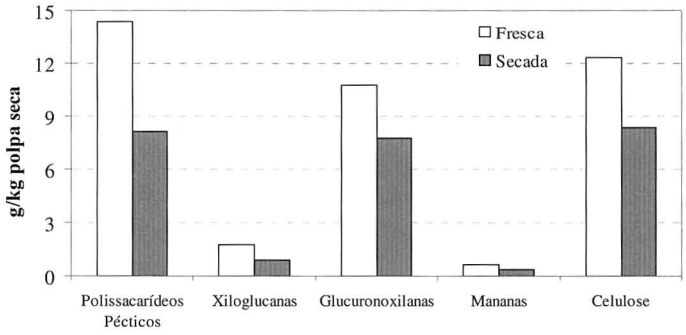


Figura 14 - Composição em polissacarídeos (g por kg de polpa seca) das paredes celulares da polpa da pêra de S. Bartolomeu, em fresco e secada [26].

Por comparação da quantidade de polissacarídeos componentes das paredes celulares da pêra em fresco com a da secada verifica-se um decréscimo global em 36% na secada, extensivo a todos os polissacarídeos, desde os polissacarídeos pécticos componentes da lamela média e parede celular primária, até aos polissacarídeos hemicelulósicos e celulose. Na pêra secada, a maior resistência mecânica à fractura é devida provavelmente a uma maior capacidade de dissipação de tensões por efeito de uma maior flexibilidade e elasticidade dos tecidos. A degradação dos polissacarídeos das paredes celulares com a secagem pode estar na base desta maior resistência à fractura. Com a degradação das microfibrilhas de celulose e da matriz polimérica, na qual está embebida, a estrutura das paredes celulares apresenta-se menos organizada, como se observou por SEM e quaisquer tensões que sejam impostas provavelmente

redistribuem-se mais facilmente, e o material, em vez de quebrar, terá preferencialmente um comportamento elástico e irá deflectir.

IV.3 — A textura da azeitona de mesa: variação da estrutura dos polissacarídeos com o amadurecimento e com o processamento

As paredes celulares da polpa da azeitona são constituídas principalmente por polissacarídeos pécticos ricos em arabinose, glucuronoxilanas e celulose, enquanto as xiloglucanas, as mananas e as glicoproteínas aparecem como componentes minoritários [9,27,28]. Quando madura, a azeitona apresenta uma cor verde que, com o amadurecimento, passa para uma cor cerejada e, numa fase de maturação adiantada, para preta. Dependendo da variedade da azeitona e da textura que a polpa apresente, o fruto pode ser processado em vários estados de amadurecimento. O processamento a azeitonas de mesa pretas oxidadas é um dos métodos de preparação mais utilizados em Portugal. Consiste no armazenamento do fruto em soluções de cloreto de sódio (salmoura) durante 2 a 5 meses, dependendo da capacidade e necessidade de produção, e depois de sucessivos tratamentos alcalinos com NaOH em meio aeróbico até penetração completa do reagente na polpa, o que vai tornar o fruto negro, independentemente do seu estado de maturação. Por fim, depois da remoção do NaOH por lavagem com água e equilíbrio em nova salmoura, é feito um tratamento térmico por esterilização.

Com base em protocolos exaustivos de extracção e fraccionamento dos polissacarídeos das paredes celulares de azeitonas foram obtidos os valores dos conteúdos dos diferentes polissacarídeos das paredes celulares de frutos em estado de amadurecimento diferentes e provenientes de dois anos distintos (1997 e 1998). Por meio da análise em componentes principais, foi possível a sua distinção de acordo com os diferentes estados de amadurecimento (Figura 15). Ao longo do eixo PC3 da Figura 15a pode-se verificar que na parte superior se encontram as amostras verdes e na parte inferior se encontram as mais maduras. Verifica-se também a distinção entre as duas colheitas, pelo facto das amostras de 1998 serem mais ricas em arabinanas (PC2 positivo), enquanto as amostras de 1997 possuem um maior teor em galacturonanas (PC2 negativo), de acordo com a Figura 15b. Este estudo do efeito do amadurecimento em duas colheitas de anos consecutivos mostrou uma diminuição dos polissacarídeos pécticos com o amadurecimento (PC3 positivo), que foi mais acentuado na primeira colheita [29] e menos na segunda [10]. Pela

Figura 15 é também possível verificar a diminuição de celulose (PC3 positivo) durante o amadurecimento.

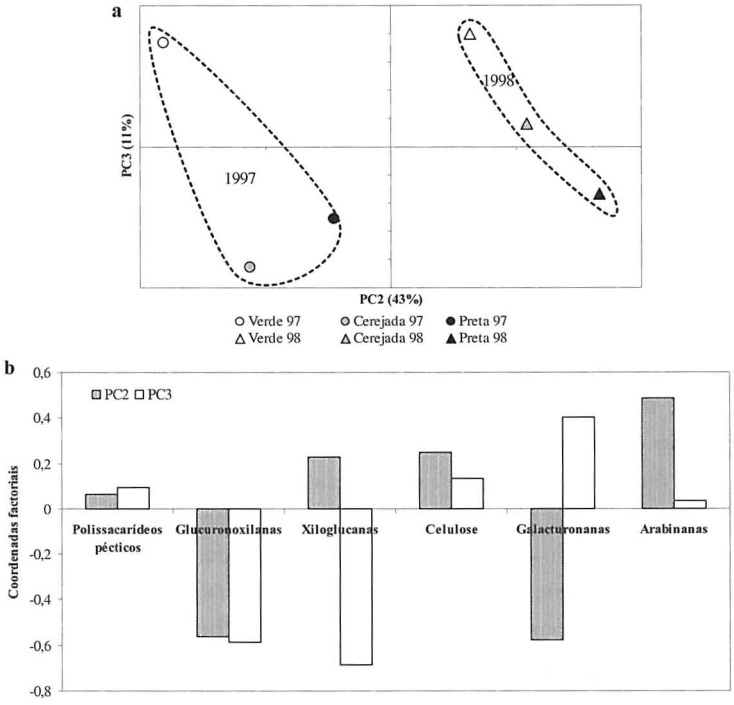


Figura 15 - Gráfico das coordenadas factoriais (a) e gráfico do perfil das contribuições factoriais (b) do conteúdo em mg/fruto dos polissacarídeos pécticos, glucuronoxilanas, xiloglucanas, celulose, galacturonanas e arabinanas das amostras de azeitona não processada em diferentes estados de amadurecimento [10].

A extracção, isolamento e análise dos polissacarídeos das paredes celulares da polpa de azeitonas nas principais etapas do processamento a azeitonas pretas oxidadas e em diferentes estados de amadurecimento permitiu determinar quais as principais alterações que ocorrem durante este tipo de processamento [10]. A comparação entre os conteúdos de polissacarídeos das amostras nas várias etapas de processamento por meio de análise em componentes principais mostra uma clara distinção entre as amostras não processadas e os respectivos produtos finais ao longo do eixo PC1 (Figura 16a) pelo facto das amostras processadas (NaOH e produto final) perderem galacturonanas (PC1 negativo e PC2 positivo),

ficando mais ricas em arabinanas (PC1 positivo e PC2 negativo), e ainda pela perda de celulose no produto final (PC1 e PC2 negativos) em consequência da esterilização (Figura 16b). A distinção entre as amostras depois da salmoura e as amostras depois do tratamento alcalino é sobretudo resultado da perda de galacturonanas ocorrida durante o tratamento alcalino (PC2 positivo). Estes dados mostram que o estado de amadurecimento é determinante nas características de textura do produto final processado, sendo também importante avaliar independentemente o estado de amadurecimento dos frutos dentro de cada colheita através de outros parâmetros para além da cor do fruto.

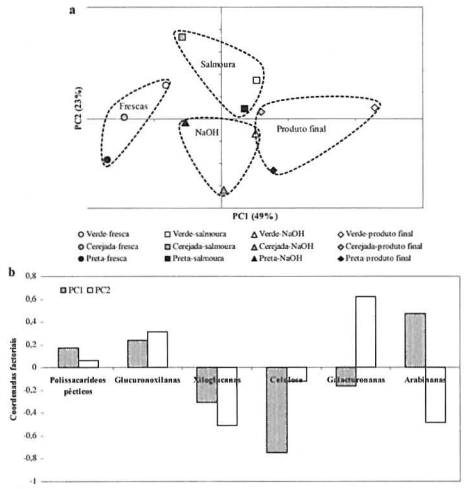


Figura 16 - Gráfico das coordenadas factoriais (a) e gráfico das contribuições factoriais (b) do conteúdo em mg/fruto dos polissacarídeos pécticos, glucuronoxilanas, xiloglucanas, celulose, galacturonanas e arabinanas das paredes celulares da azeitona ao longo do processamento e em diferentes estados de amadurecimento [10].

V — COMBINAÇÃO DA QUIMIOMETRIA E ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO NO ESTUDO DE POLISSACARÍDEOS

De um ponto de vista muito geral, o analista pode obter três tipos de informação sobre um sistema em estudo: i) informação quantitativa, ii) informação qualitativa e, iii) informação fundamental sobre as propriedades que

o caracterizam, isto é, os fenómenos que são responsáveis pelo comportamento do sistema.

A espectroscopia de infra-vermelho por transformadas de fourier (FT-IR) tem revelado potencial em conteúdo informativo para a avaliação da composição de polissacarídeos das paredes celulares [30-34]. Devido à natureza complexa dos sinais obtidos na análise de polissacarídeos por infra-vermelho, torna-se indispensável recorrer a técnicas de análise multivariada de forma a extrair as principais fontes de variabilidade, informação essa que permitirá caracterizar as amostras, bem como estabelecer perfis identificativos de alguns tipos de polissacarídeos.

A seguir indicam-se os métodos quimiométricos mais relevantes para este tipo de análise e apresentam-se dois exemplos da sua aplicação ao estudo de polissacarídeos.

V.1 — Análise de fracções puras de polissacarídeos de paredes celulares de azeitona

Na Figura 17a, encontra-se representado um espectro típico de um polissacarídeo péctico da parede celular da polpa de azeitona. O sinal é composto por diversas bandas características de grupos funcionais que podem ser identificadas através de tabelas de atribuição. Por outro lado, os espectros de infra-vermelho possuem perfis característicos dos resíduos de açúcares, o que indicia o seu potencial uso no estudo de amostras complexas. A região espectral que possui maior variabilidade em termos de caracterização de polissacarídeos corresponde à região de *impressão digital*. Esta região de interesse, apesar de conter um elevado potencial de informação, é caracterizada por grande sobreposição de bandas. No entanto, recorrendo a técnicas multivariadas, é possível a extracção de informação relevante nesta região. Na Figura 17b, encontra-se representado um conjunto de 397 espectros, na região 1200 – 800 cm^{-1}, correspondentes a 17 extractos de polissacarídeos da parede celular da polpa da azeitona.

A Figura 18 resulta da aplicação da análise em componentes principais (PCA) aos espectros da Figura 17. Como se pode observar pelo gráfico das coordenadas factoriais (Figura 18a), que contém 87% da variabilidade total, é possível distinguir, ao longo do eixo PC2 (9% da variabilidade total) os três principais tipos de polissacarídeos presentes nas amostras. No PC2 positivo encontram-se maioritariamente os polissacarídeos pécticos; no PC2 negativo os

extractos de KOH (hemiceluloses); estando os resíduos celulósicos localizados na origem deste eixo, não contribuindo para a variação no PC2. A localização destes grupos de amostras permite, através da análise das contribuições factoriais (Figura 18b), caracterizar as amostras em termos de variações espectrais. Desta forma, as bandas situadas no PC2 positivo, 1145, 1102, 1014 e 956 cm^{-1}, caracterizam os polissacarídeos pécticos [30], e a banda localizada a 1045 cm^{-1} (PC2 negativo), está relacionada com os extractos de KOH [31,32]. Um aspecto interessante desta análise prende-se com o facto da maior fonte de variabilidade (PC1 – 78%), estar relacionada com o teor em açúcares totais. Este facto, permite seleccionar amostras de acordo com o teor total em açúcares através da espectroscopia de infra-vermelho.

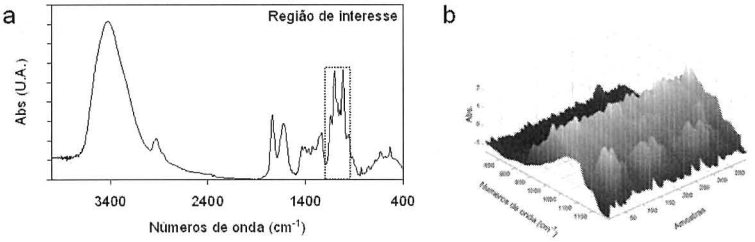


Figura 17 - a) Espectro típico de um polissacarídeo péctico; b) Conjunto de espectros de polissacarídeos pécticos na região 1200-800 cm^{-1}.

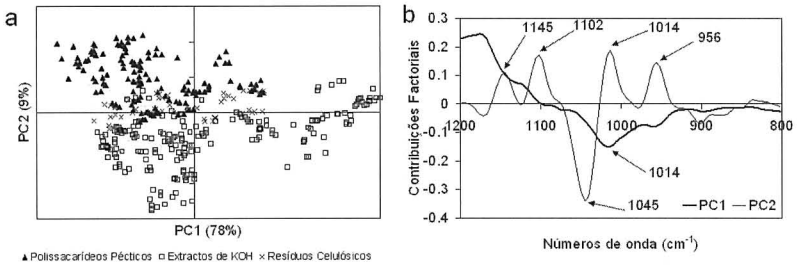


Figura 18 - Análise em componentes principais (PCA): a) Coordenadas factoriais (PC1 *vs.* PC2); b) Perfil das contribuições factoriais (PC1 e PC2). A PCA é uma técnica exploratória que permite extrair as principais fontes de variabilidade de um dado sistema [35].

V.2 — Quantificação de manose em vinhos

A determinação do teor de manose em vinhos e a sua relação com a quantidade de manoproteínas, dado intervirem na estabilização dos vinhos

assim como no "corpo" da bebida, é de importância relevante na indústria de vinificação. Recorrendo ao FT-IR como técnica rápida de aquisição de sinal é possível a sua quantificação [33]. Esta abordagem não está, porém, isenta de dificuldades se o objectivo for a sua quantificação em matrizes de natureza diferente como os vinhos brancos e tintos. A aplicação directa do método PLS1 para a construção de um modelo de calibração não é de todo possível. Uma forma de obviar o problema de efeitos interferentes é através da aplicação aos espectros do método OSC (correcção ortogonal de sinal), de correcção de sinais utilizado para a remoção de fontes de variabilidade não relacionadas (interferentes) com a característica a modelar [36].

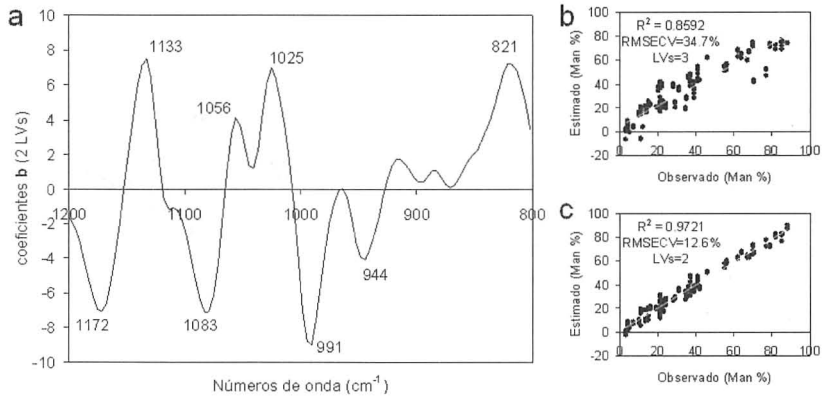


Figura 19 - Resultados dos modelos de regressão parcial em mínimos quadrados (PLS1) para a quantificação de manose em vinhos; a) Coeficientes **b** para a determinação da manose na região 1200-800 cm^{-1} – modelo OSC-PLS1; b) Relação entre valores observados e estimados de manose (%) – modelo PLS1; c) Relação entre valores observados e estimados de manose (%) – modelo OSC-PLS1. PLS é uma técnica de regressão multivariada que possibilita a modelação em simultâneo da relação entre as variáveis independentes (*i.e.* espectros de FT-IR) e dependentes (*i.e.* teor de um resíduo de açúcar) [37].

Para a construção de um modelo de calibração foi utilizada a região do infra-vermelho entre 1200-800 cm^{-1}. A aplicação directa método PLS1 revelou-se inadequada uma vez que o erro de calibração situou-se em torno de 35%, com 3 variáveis latentes (Figura 19b). A aplicação do método PLS1 na matriz resultante da correcção pelo OSC (após a remoção de 12 variáveis latentes), revelou um modelo com um erro de calibração e complexidade inferiores, ao modelo PLS1 inicialmente estudado, 12,6% e 2 variáveis latentes,

respectivamente (Figura 19c). Na Figura 19a encontra-se representado o perfil dos coeficientes **b** do modelo OSC-PLS1, onde estão indicados os principais números de onda relacionados com a manose. Este modelo de calibração permite a determinação do teor de manose em vinhos brancos e tintos, bem como estabelece um perfil *espectral* para os resíduos de manose, componentes das manoproteínas dos vinhos.

Estes dois exemplos demonstram o potencial em termos informativos que pode ser extraído no estudo de polissacarídeos de diversas origens, combinando a espectroscopia de infra-vermelho com técnicas quimiométricas. A obtenção de perfis característicos de alguns tipos de polissacarídeos é de importância primordial para o estudo fundamental de paredes celulares, bem como na análise de produtos no sector agro-alimentar.

VI — Considerações Finais

Ao longo deste capítulo foram apresentadas as principais características estruturais de um conjunto de polissacarídeos, a maior parte deles componentes das paredes celulares de frutos, e que desempenham funções que modulam a nossa percepção sensorial dos alimentos. A título meramente exemplificativo, foi descrita a alteração da estrutura das galactomananas e das arabinogalactanas das bebidas de café com a extensão da torra, a alteração dos polissacarídeos das paredes celulares (polissacarídeos pécticos, hemicelulósicos e celulose) da pêra de S. Bartolomeu quando é transformada em pêra passa, e a alteração dos polissacarídeos das paredes celulares da polpa da azeitona quando esta amadurece e/ou é processada a azeitona preta oxidada.

No trabalho de rotina de análise de polissacarídeos há um conjunto de procedimentos que são ferramentas essenciais. Algumas destas técnicas, como a análise de metilação, permitem apenas a obtenção de uma composição média a nível estrutural, não fornecendo detalhes acerca do arranjo e disposição relativa dos resíduos de açúcares nos polissacarídeos. Outras técnicas, como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectrometria de massa, permitem maior profundidade nessa caracterização. Neste capítulo foram apresentados os resultados que mostram a complementaridade das diferentes técnicas, exemplificada com a determinação detalhada da estrutura da arabinana da polpa da azeitona por análise de metilação e RMN e com a caracterização estrutural

por espectrometria de massa de fragmentos de xilo-oligossacarídeos ricos em ácido glucurónico.

Porque a maior parte destas técnicas são morosas, a busca do máximo de informação no espaço de tempo mais curto é uma prioridade tendo em vista a sua aplicação a nível industrial ao controlo de qualidade dos produtos agro-alimentares. A espectroscopia de infra-vermelho por transformadas de Fourier (FT-IR) associada à análise multivariada, tem revelado esse potencial na avaliação da composição em polissacarídeos de várias matrizes. Neste capítulo foram apresentados resultados da distinção que é possível fazer entre os diferentes polissacarídeos das paredes celulares, assim como o desenvolvimento de novas ferramentas que permitem a distinção e análise de sistemas específicos visando, num futuro próximo, a identificação e análise por FT-IR dos diferentes tipos de polissacarídeos constituintes dos alimentos sem ser necessário recorrer a métodos exaustivos de separação.

VII — BIBLIOGRAFIA

[1] N. C. Carpita, D. M. Gibeaut. *Plant J.* **1993**, *3*, 1.

[2] C. T. Brett, K. W. Waldron. *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*, Chapman & Hall: Cambridge, UK, 1996.

[3] H. A. Schols, E. J. Bakx, D. Scipper, A. G. J. Voragen. *Carbohydr. Res.* **1995**, *279*, 265.

[4] A. G. J. Voragen, W. Pilnik, J. -F. Thibault, M. A. V. Axelos, C. M. G. C. Renard. *Pectins*, In *Food Polysaccharides*, pp. 577-606, A. M. Stephen (Ed.), Marcel Dekker: New York, 1995.

[5] W. G. T. Willats, L. McCartney, W. Mackie, J. P. Knox. *Plant Mol. Biol.* **2001**, *47*, 9.

[6] S. C. Fry, W.S. York, P. Albersheim, A. Darvill, T. Hayashi, J. –P. Joseleau, Y. Kato, E. P. Lorences, G. A. Maclachlan, M. McNeil, A. J. Mort, J. S. G. Reid, H. U. Seitz, R. R. Selvendran, A. G. J. Voragen, A. R. White. *Physiol. Plant.* **1993**, *89*, 1.

[7] A. A. Shatalov, D. V. Evtuguin, C. P. Neto. *Carbohydr. Res.*, **1999**, *320*, 93.

[8] A. Reis, M. R. M. Domingues, A. J. Ferrer-Correia, M. A. Coimbra. *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 101.

[9] M. A. Coimbra, K.W. Waldron, R. R. Selvendran. *Carbohydr. Res.* **1994**, *252*, 245.

[10] I. M. S. G. Mafra. Efeito do Amadurecimento e Processamento nos Polissacarídeos das Paredes Celulares da Polpa da Azeitona, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, 2002.

[11] M. A. Coimbra, K.W. Waldron, R. R. Selvendran. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *27*, 285.

[12] J. E. Fox. *Seed gums.* In *Thickening and gelling agents for foods*, Chapter 7, A. Imeson (Ed.), Chapman & Hall: London, 1992.

[13] S. M, Cardoso, A. Silva, M. A. Coimbra. *Carbohydr. Res.* **2002**, *50*, 85.

[14] M. A. Kabel, F. Carvalheiro, G. Garrote, E. Avgerinos, E. Koukios, J.C. Parajó, F. M. Gírio, H. A. Schols, A. G. J. Voragen. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *50*, 47.

[15] M. M. H. Huisman, H. A. Schols, A. G. J. Voragen. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 269.

[16] A. Reis, M. A. Coimbra, A. J. Ferrer-Correia, M. R. M. Domingues. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 2124.

[17] A. Reis, M. R. M. Domingues, P. Domingues, A. J. Ferrer-Correia, M. A. Coimbra. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 1497.

[18] A. Reis, P. Pinto, M. A. Coimbra, D. V. Evtuguin, C. P. Neto, A. J. Ferrer Correia, M. R. M. Domingues. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, *15*, 43.

[19] A. Reis, M. A. Coimbra, P. Domingues, A. J. Ferrer-Correia, M. R. M Domingues. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 401.

[20] F. M. Nunes, M. A. Coimbra. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 1773.

[21] R. J. Redgwell, D. Curti, M. Fischer, P. Nicolas, L. B. Fay. *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 239.

[22] A. G. W. Bradbury. *Carbohydrates.* In *Coffee. Recent Developments*, Chapter 1, R. J. Clarke & O. G. Vitzhum (Eds.), Blackwell Science: Oxford., 2001.

[23] F. M. Nunes, M. A. Coimbra, A. C. Duarte, I. Delgadillo. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3238.

[24] F. M. Nunes, M. A. Coimbra. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, 1429.

[25] F. M. Nunes, M. A. Coimbra. *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, *50*, 7046.

[26] D. M. S. Ferreira. Estudo das transformações bioquímicas e químicas da pêra de S. Bartolomeu durante o processo de secagem – recurso endógeno da região de Viseu. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro: Aveiro, Portugal, 2003.

[27] M. A. Coimbra, N. M. Rigby, R. R. Selvendran, K. W. Waldron. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *27*, 277.

[28] M. A. Coimbra, K. W. Waldron, I. Delgadillo, R. R. Selvendran. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 2394.

[29] I. Mafra, B. Lanza, A. Reis, V. Marsilio, C. Campestre, M. De Angelis, M. A. Coimbra. *Physiol. Plant.* **2001**, *111*, 439.

[30] M. A. Coimbra, A. Barros, M. Barros, D. N. Rutledge, I. Delgadillo. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *37*, 241.

[31] M. A. Coimbra, A. Barros, D. N. Rutledge, I. Delgadillo. *Carbohyr. Res.* **1999**, *37*, 145.

[32] D. Ferreira, A. S. Barros, M. A. Coimbra, I. Delgadillo. *Carbohyr. Polym.* **2001**, *45*, 175.

[33] M. A. Coimbra, F. Gonçalves, A. S. Barros, I. Delgadillo. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 3405.

[34] M. •erná, A. S. Barros, A. Nunes, S. M. Rocha, I. Delgadillo, J. •opíková, M. A. Coimbra. *Carbohydr. Polym.* **2003**, *51*, 383.

[35] I. T. Jolliffe. *Principal Component Analysis*, Springer: New York, 1986.

[36] T. Fearn, *Chemom. Intell. Lab. Sys.* **2000**, *50*, 47.

[37] P. Geladi, B. R. Kowalski. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 1.

José A. R. Graça
Helena M. N. Pereira *

V.4- SUBERINAS E CUTINAS: BIOPOLIÉSTERES DAS PLANTAS

I — INTRODUÇÃO

As plantas superiores, como todos os outros seres vivos, são constituídas por polímeros naturais, biopolímeros, que asseguram a sua estrutura física e a funcionalidade biológica. Nas plantas superiores, estes biopolímeros incluem os ácidos nucleicos como o ADN, poliamidas como as proteínas, polissacáridos como a celulose, polifenóis como a lenhina e poliésteres como a suberina e a cutina. Os biopoliésteres suberina e cutina ocorrem nos tecidos periféricos das plantas, delimitando e confinando os tecidos internos, e desempenhando funções de protecção e isolamento relativamente às condições ambientais. O aparecimento destes biopolímeros terá sido factor, porventura determinante, na ocupação da terra não submersa pelas plantas, há cerca de 500 milhões de anos.

O facto de servirem de fronteira isolante entre as plantas e o exterior torna estes biopolímeros de elevada importância científica e económica. Uma das suas funções fundamentais é manter a água no interior das plantas e permitir a regulação das trocas de água com o exterior, através de estruturas celulares especializadas, os estomas. Eles determinam também a resposta das plantas à invasão por agentes patogénicos, ou ao contacto com produtos químicos poluentes (tais como as chuvas ácidas), ou com herbicidas e pesticidas. São estes biopolímeros que constituem "a pele" das plantas, que podem permitir a estas últimas sobreviver às alterações ambientais, por exemplo devidas ao aquecimento global, ou aos poluentes agressivos disseminados na atmosfera. Por outro lado, a preservação e a durabilidade dos produtos agrícolas estão dependentes das características destes biopolímeros protectores.

* Centro de Estudos Florestais, ISA, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal

Um caso particular de utilização industrial destes biopoliésteres é a cortiça do sobreiro, produto de elevada importância económica em Portugal. A cortiça é constituída em cerca de 50% por suberina, e é à presença deste biopolímero que se devem as propriedades que lhe são típicas, e que a tornam um material de elevado interesse tecnológico. As utilizações industriais da cortiça reflectem, aliás, as funções que desempenha na natureza, nomeadamente as relacionadas com a baixa permeabilidade e o bom isolamento térmico, associadas a propriedades de elasticidade.

Apesar desta importância óbvia, a suberina e a cutina são os biopolímeros das plantas sobre os quais menos se sabe, nomeadamente sobre a sua estrutura e conformação macromoleculares. Por exemplo, pouco se sabe sobre a sua estrutura primária, ou seja, a forma como os monómeros estão ligados entre si, e menos ainda sobre as formas de ligação e arranjo bi- e tridimensional desses monómeros.

A estrutura poliéster da suberina e da cutina é reconhecida pelo facto de serem despolimerizadas através de reacções de desesterificação que solubilizam um conjunto de monómeros com funções ácido carboxílico e hidroxilo. A maior parte destes monómeros são compostos alifáticos de cadeias hidrocarbonadas longas, maioritariamente com 16C ou 18C, di-funcionais nos seus carbonos terminais, com dois grupos ácido (α,ω-diácidos) ou um grupo ácido e um grupo hidroxilo (ω-hidroxiácidos). Estes monómeros alifáticos apresentam as cadeias hidrocarbonadas saturadas, ou uma insaturação a meio da cadeia, um grupo epóxido ou um ou dois grupos hidroxilo. Durante muito tempo pensou-se que as suberinas e cutinas eram constituídas apenas por estes monómeros alifáticos de cadeia longa, mas recentemente foi possível comprovar a importância de um outro monómero, o glicerol. A presença do glicerol, e a descoberta de oligómeros em que o glicerol se encontra ligado aos ácidos alifáticos de cadeia longa, conduziu a modelos de estrutura glicero-alifáticos para as suberinas e cutinas. Verifica-se também frequentemente, e particularmente no caso das suberinas, que existem quantidades significativas de compostos fenólicos estreitamente associados à parte alifática, pelo que há autores que propõem que sob a designação de suberina seja incluída uma parte polifenólica, como se discutirá seguidamente.

Estes biopolímeros apresentam composições monoméricas variáveis, particularmente no tipo e na quantidade dos monómeros ácidos de cadeia longa, pelo que na realidade se está na presença de uma família de polímeros e aos quais, em rigor, se deve chamar "suberinas" e "cutinas". A existência de

diferenças sistemáticas entre a estrutura das suberinas e das cutinas também não está esclarecida, pelo que o critério básico distintivo entre as duas é o da sua localização nos tecidos das plantas.

Nesta contribuição são apresentados os resultados de trabalhos feitos nos últimos anos sobre a composição e a estrutura dos biopolímeros suberina e cutina. Esta revisão é centrada nos trabalhos feitos no laboratório dos autores, não tendo a intenção de ser exaustiva. No entanto, será feita referência também a alguns trabalhos de outros autores, considerados mais relevantes para a discussão em causa. A investigação têm-se centrado nas suberinas e cutinas dos produtos agrícolas e florestais de maior importância económica e para os quais o estudo destes biopolímeros é relevante. Estão neste caso as suberinas da cortiça do sobreiro e da pele da batata, ou as cutinas das folhas de árvores de fruto, ou de frutos como o pimento ou o tomate.

II — OCORRÊNCIA DE SUBERINA E CUTINA NAS PLANTAS

Por definição, a cutina ocorre nos tecidos primários e a suberina nos tecidos secundários das plantas nas paredes celulares de células especializadas, ditas respectivamente "suberificadas" e "cutinizadas". Os tecidos primários das plantas são as folhas, os frutos e as partes muito jovens dos ramos e neles a camada de células mais exterior, a epiderme, é constituída por células cutinizadas. Os tecidos secundários ocorrem tipicamente nas árvores e correspondem principalmente ao tronco, ramos e casca envolvente; uma parte das células que constituem as cascas das árvores estão suberificadas, constituindo a periderme. Os caules subterrâneos que armazenam reservas, como são os tubérculos (casos da batata e da cenoura), são também revestidos por peridermes de células suberificadas. Nas plantas ocorrem também camadas de células suberificadas, sempre que são necessárias funções vedantes e isolantes, tal como são os casos da hipoderme nas raízes, do tecido de abcisão (tecido que se forma para isolar as folhas que caem no Outono das árvores) ou do tecido traumático formado para cicatrizar as feridas.

Nas células cutinizadas da epiderme, como por exemplo nas folhas, a cutina concentra-se na camada mais exterior da parede celular, a cutícula (figura 1a). A cutícula é constituída maioritariamente pelo biopolímero cutina, mas este último está associado a ceras extractáveis, por vezes em quantidades significativas, que se acumulam preferencialmente na parte exterior da cutícula. Para o interior da cutícula, a parede celular das células da epiderme é rica em

polissacáridos, nomeadamente pectinas e celulose. A cutícula possui uma espessura muito variável, que vai de fracções de μm até alguns poucos μm. Em geral, a espessura da cutícula está relacionada com a adversidade das condições em que a planta vegeta, atingindo os valores mais elevados nas plantas das zonas áridas. Este é caso da cutícula das folhas da piteira (*Agave americana*), ilustrado na figura 1a, planta originária do México e relativamente comum em Portugal, particularmente no Sul.

As células suberificadas encontram-se maioritariamente nas cascas das árvores, onde são originadas pela divisão de uma camada de células-mãe, o felogénio, que forma para o lado exterior assentadas sucessivas de células suberificadas (células de felema, ou cortiça). O tecido constituído pelo felogénio e pelas células por ele produzidas é a periderme. Na maior parte das espécies, o felogénio morre ao fim de alguns anos de actividade e forma-se um novo felogénio numa zona mais interior da casca interna que vai funcionar de modo idêntico, formando células suberificadas para o lado exterior e constituindo, portanto, uma nova periderme. Isto significa que nas cascas das árvores se encontram várias peridermes sucessivas, constituídas por camadas de células suberificadas, intercaladas com outros tecidos com células não suberificadas (figura 1b). A espessura da camada de células suberificadas de cada periderme é muito variável entre as várias espécies de árvores, desde fracções de mm até vários mm. Por exemplo, na casca da *Pseudotsuga menziesii* (o pinheiro do Oregão, ou "Douglas-fir" na designação inglesa), as peridermes têm uma espessura significativa, tendo levado a tentativas para utilizar essas massas de tecido suberificado. A *P. menziesii* é uma das espécies de árvores com maior importância económica a nível mundial, e da qual existem em Portugal algumas plantações experimentais.

Um caso excepcional de periderme é o da casca do sobreiro (*Quercus suber*), onde o tecido de células suberificadas (figura 1c), a cortiça, atinge uma dimensão excepcional. Isto deve-se ao facto de ser o mesmo felogénio que se mantém activo todos os anos, produzindo uma espessura crescente e contínua de tecido constituído por células suberificadas. Em geral, em 9-10 anos, o tecido suberificado atinge uma espessura de 2.5 a 5 cm, permitindo a sua utilização industrial. Enquanto material, a cortiça é utilizada num número elevado de aplicações tecnologicamente exigentes, das quais uma das mais familiares é como rolha para a vedação das garrafas de vinho. Portugal tem um papel maior na produção e na transformação da cortiça, sendo responsável por mais de 50% da produção e processamento industrial da cortiça a nível mundial.

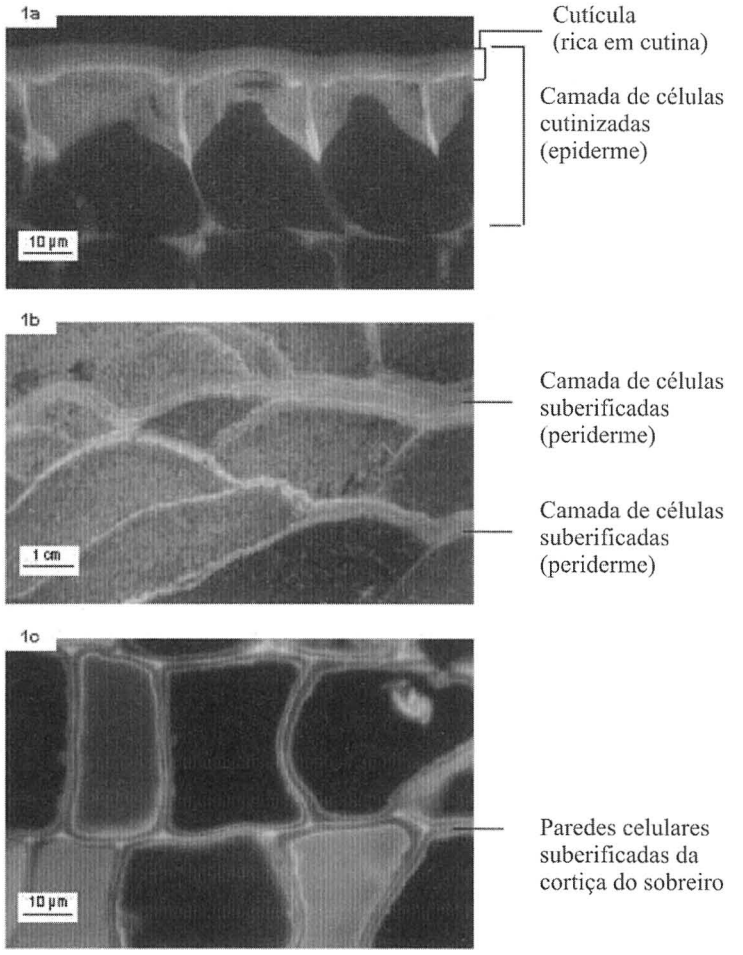


Figura 1. (a) Camada de células exterior (epiderme) das folhas de *Agave americana*; (b) casca exterior da *Pseudotsuga menziesii* com várias peridermes, constituídas por células suberificadas, intercaladas com outros tecidos; (c) células suberificadas da periderme - cortiça - de *Quercus suber*.

O biopoliéster suberina é o constituinte principal das paredes das células suberificadas (figura 1c). Depois de completamente diferenciadas pela planta, estas células resumem-se estruturalmente às suas paredes, que em regra são muito finas, com valores de espessura inferiores a 1 µm, como é o caso em *P. menziesii* e *Q. suber* (figura 1c). A suberina encontra-se dentro destas paredes celulares na vizinhança de materiais poliméricos fenólicos que se encontram presentes em quantidades significativas. As ligações entre os dois tipos de

polímeros não estão esclarecidas, como se discutirá abaixo. A composição química das paredes celulares suberificadas é completada por polissacáridos e compostos não-poliméricos extractáveis em quantidades proporcionalmente menores.

III — A SUBERINA

III.1 — A despolimerização da suberina

Previamente à análise química da suberina, é necessário separar o tecido vegetal onde se encontram as células suberificadas dos tecidos vizinhos, que são compostos por células cujas paredes celulares não incluem suberina. Os tecidos suberificados são depois extractados com solventes de diferente polaridade, para remoção dos componentes moleculares de pequena massa molecular, os chamados extractivos. Após a remoção dos extractivos, o material vegetal suberificado inclui, para além da suberina, os outros dois grupos de biopolímeros dominantes nas paredes celulares vegetais, os polissacáridos e os polifenóis, estes últimos incluindo a lenhina.

A análise da suberina, quer seja para a sua quantificação quer para a análise dos seus monómeros, passa pela despolimerização da estrutura poliéster. Qualquer das reacções que quebram as ligações éster pode ser utilizada para a despolimerização da suberina: hidrólise alcalina (em meio aquoso ou alcoólico), metanólise (com catálise ácida ou básica), hidrogenólise, amonólise. Todas estas reacções têm sido utilizadas, mas a escolha preferencial no nosso laboratório (como nos de outros autores) tem sido a metanólise com catálise básica.

A metanólise com catálise básica, normalmente utilizando metóxido de sódio como catalizador, tem várias vantagens. A primeira é que, com a reacção de transesterificação, os monómeros ácidos são libertados do polímero sob a forma de ésteres metílicos. Os ésteres metílicos são particularmente convenientes para a separação dos monómeros por cromatografia gasosa para a sua identificação e/ou quantificação. Na despolimerização por metanólise, os grupos hidroxilo dos monómeros são regenerados e podem ser derivatizados facilmente para a forma de éteres trimetilsilílicos, previamente à análise cromatográfica.

Outra das vantagens importantes da metanólise é tratar-se de uma reacção menos agressiva para outros grupos substituintes que existem em alguns monómeros. Estão em causa sobretudo os grupos epóxido, que alguns

monómeros possuem a meio da cadeia. Durante muito tempo, a presença destes grupos epóxido foi ignorada, dado que as reacções de hidrólise alcalina utilizadas à data para a despolimerização da suberina conduziam à abertura do anel e à sua transformação em dois hidroxilos vizinhos, um *vic*-diol. Como em muitas suberinas também ocorrem monómeros com grupos *vic*-diol, o resultado era que a sua proporção era aumentada pelo artefacto da abertura do grupo epóxido nos monómeros idênticos no restante.

A quantificação da suberina é feita normalmente pela determinação gravimétrica dos materiais removidos pela sua despolimerização, ou pela perda de massa observada no respectivo resíduo. No caso do tecido suberificado das cascas das árvores de *P. menziesii* e *Q. suber*, a perda de massa pela metanólise é 50-60% [1], determinada sobre material inicial livre de extractivos. Na periderme da batata (vulgarmente a casca) esse valor é de cerca de 25% [2]. No entanto, existem na bibliografia valores muito díspares sobre o conteúdo de suberina de peridermes, uma das razões sendo que os materiais vegetais analisados tinham à partida proporções muito diversas de tecido suberificado, ou seja, a análise não se reportava exclusivamente às células suberificadas. Decorre daqui que as percentagens de suberina tenham que ser cuidadosamente reportadas à natureza exacta do tecido vegetal que foi analisado, de molde a que os resultados sejam comparáveis.

De todos os compostos que são despolimerizados dos tecidos suberificados, por exemplo por metanólise, nem todos são analisados por cromatografia gasosa. De facto, a quantificação em massa dos monómeros da suberina, calculada a partir da utilização de padrões internos, responde por apenas 50-75% da perda de massa total determinada gravimetricamente [1,2]. Este último valor poderá ainda estar por defeito, visto que não foi possível fazer a calibração adequada de alguns dos principais monómeros das suberinas relativamente aos padrões internos utilizados para a sua quantificação. No entanto, alguns dos materiais solubilizados pela metanólise, e não analisáveis por cromatografia gasosa, poderão ser fragmentos da suberina sob a forma de oligómeros, particularmente se a metanólise fôr efectuada em condições suaves [3], ou compostos de outra natureza química, que se encontram mais ou menos estreitamente associados à suberina e com ela são co-solubilizados.

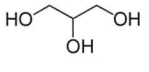
III.2 — Os monómeros da suberina

Os monómeros da suberina, solubilizados após despolimerização por metanólise e analizados por cromatografia gasosa sob a forma de ésteres

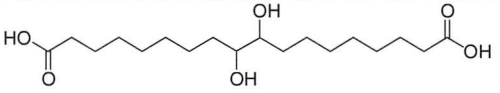
metílicos e éteres trimetilsilílicos, constituem misturas complexas que incluem dezenas de compostos. Três exemplos de composição de suberinas são apresentados na tabela I, que evidenciam também a variação que existe na composição das suberinas dos tecidos suberificados de várias espécies de plantas. No entanto, estas misturas de monómeros apresentam padrões comuns. Um dos principais monómeros das suberinas é o glicerol, molécula estruturalmente diferente da maioria dos outros monómeros. O glicerol é uma molécula pequena, que possui uma cadeia de 3 carbonos em que todos têm um grupo hidroxilo e que na mistura dos produtos da metanólise se encontram substituídos (figura 2 (1)). Cada molécula de glicerol pode estar esterificada a três grupos ácidos de outros tantos monómeros, podendo ter assim um papel de relevo na estrutura polimérica da suberina.

TABELA I – Composição monomérica (em %) das suberinas do tecido suberificado das cascas de *Quercus suber*, *Pseudotsuga menziesii* e da batata (*Solanum tuberosum*) [1,2].

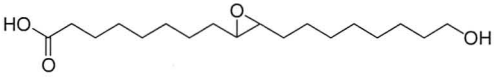
Monómero (%)	*Q. suber*	*P. menziesii*	*S. tuberosum*
Glicerol	14.2	26.0	22.0
Monómeros saturados			
Alcan-1-óis (C18-C26)	0.4	0.6	2.5
Ácidos alcanóicos (C16-C30)	1.1	5.9	8.4
α,ω-Diácidos (C16-C26)	8.7	29.2	1.8
ω-Hidroxiácidos (C16-C28)	11.4	10.6	2.8
Monómeros em C18 modificados a meio da cadeia			
α,ω-Diácido C18 9-insaturado	6.2	9.1	30.1
ω-Hidroxiácido C18 9-insaturado	5.4	1.7	12.1
α,ω-Diácido C18 9-epóxido	22.9		
ω-Hidroxiácido C18 9-epóxido	7.3		
α,ω-Diácido C18 9,10-diol	7.7	1.6	0.1
ω-Hidroxiácido C18 9,10-diol	2.2	0.2	
Ácido ferúlico	0.5	0.6	0.8
Outros	2.0	2.6	
Não identificados	10.0	11.9	19.4
Total α,ω-Diácidos	45.5	39.9	32.0
Total ω-Hidroxiácidos	26.3	12.5	14.9
Total C18 modificados	51.7	12.6	42.3



(1) Glicerol
(1,2,3-propanotriol)



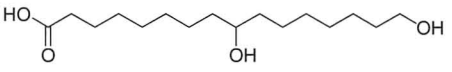
(5) α,ω-Diácido C18 9,10-diol
(ácido 9,10-dihidroxioctadecano-1,18-dióico)



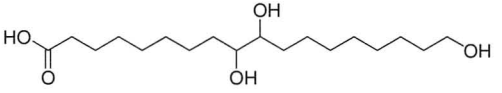
(9) ω-Hidroxiácido C18 9-epóxido
(ácido 9-epoxi-18-hidroxioctadecanóico)



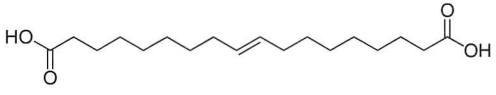
(2) α,ω-Diácido saturado C22
(ácido docosano-1,22-dióico)



(6) ω-Hidroxiácido C16 9-hidróxido
(ácido 9,16-dihidroxihexadecanóico)



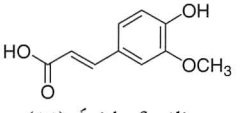
(10) ω-Hidroxiácido C18 9,10-diol
(ácido 9,10,18-trihidroxioctadecanóico)



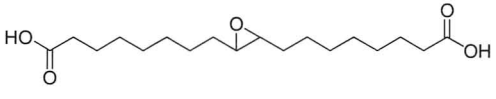
(3) α,ω-Diácido C18 9-insaturado
(ácido octadec-9-eno-1,18-dióico)



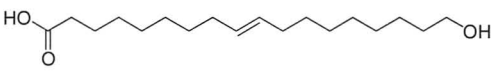
(7) ω-Hidroxiácido saturado C22
(ácido 22-hidroxidocosanóico)



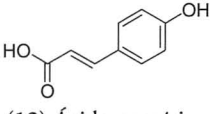
(11) Ácido ferúlico



(4) α,ω-Diácido C18 9-epóxido
(ácido 9-epoxioctadecano-1,18-dióico)



(8) ω-Hidroxiácido C18 9-insaturado
(ácido18-hidroxioctadec-9-enóico)



(12) Ácido cumárico

Figura 2 - Monómeros identificados entre os produtos da despolimerização de suberinas e cutinas.

A maioria dos monómeros das suberinas são compostos alifáticos com cadeias hidrocarbonadas longas, com um número par de carbonos, de 16 a 30. Estes monómeros são agrupados em quatro famílias, em função dos grupos funcionais que possuem nos carbonos terminais da cadeia: α,ω-diácidos, ω-hidroxiácidos, ácidos alcanóicos e alcan-1-óis. Os α,ω-diácidos possuem dois grupos de ácido carboxílico, um em cada um dos carbonos terminais da cadeia (carbonos α e ω, figura 2). Os ω-hidroxiácidos possuem um grupo ácido carboxílico no primeiro carbono da cadeia e um grupo hidroxilo no último carbono da cadeia. No seu conjunto, os α,ω-diácidos e os ω-hidroxiácidos constituem a grande maiora dos monómeros alifáticos de cadeia longa das suberinas. Esta di-funcionalidade dos α,ω-diácidos e ω-hidroxiácidos permite que cada um destes monómeros se ligue a dois outros monómeros, assegurando dessa forma o crescimento do polímero. Todas as suberinas apresentam ainda pequenas quantidades de monómeros com apenas um grupo funcional, os ácidos alcanóicos e os alcan-1-óis. Os ácidos alcanóicos e os alcan-1-óis, existem em séries homólogas de cadeias de comprimento par, saturadas, com comprimentos por vezes muito longos, chegando a 30 carbonos. Estes monómeros ocuparão posições de "fecho" no polímero, visto possuirem apenas uma posição ligante.

Nas suberinas estudadas, os α,ω-diácidos e os ω-hidroxiácidos existem em proporções relativas variáveis, embora frequentemente, como nos três exemplos apresentadas na tabela I, os α,ω-diácidos sejam dominantes, constituindo perto do dobro dos ω-hidroxiácidos. Para além da variação na proporção relativa destes dois grandes grupos de monómeros alifáticos, as principais diferenças entre suberinas encontram-se no tipo de monómeros que integram. Há suberinas, como é o caso da cortiça de *Q. suber*, onde a maior parte dos α,ω-diácidos e ω-hidroxiácidos existem no comprimento de cadeia C18, com a particularidade de possuirem "modificações" a meio da cadeia hidrocarbonada, nomeadamente um grupo epóxido, ou uma insaturação ou dois hidroxilos vizinhos (tabela I, figura 2). Nesta suberina, a soma dos mónomeros epóxido e *vic*-diol é muito elevada, revelando uma estrutura fortemente oxigenada. Na suberina da cortiça existem também α,ω-diácidos e ω-hidroxiácidos de cadeia saturada, com vários comprimentos de cadeia, sendo os dominantes em C22 (figura 2 (2) e (7)). O ω-hidroxiácido de cadeia saturada em C22 é aliás, individualmente, um dos principais monómeros da suberina da cortiça do sobreiro.

Outras suberinas, como a da casca de *P. menziesii* e da casca da batata (*S. tuberosum*) apresentam quantidades muito pequenas de monómeros oxigenados a meio da cadeia. A suberina da casca da batata tem a particularidade de a sua composição em monómeros de cadeia longa ser dominada pelos α,ω-diácido e ω-hidroxiácido em C18 insaturados em C9 (figura 2 (3) e (8)). Estes dois monómeros são também importantes na suberina da *P. menziesii*, embora nesta última existam também quantidades muito significativas de α,ω-diácidos e também de ω-hidroxiácidos, de cadeia saturada, particularmente no comprimento de C16.

Na despolimerização de todas as suberinas analisadas, juntamente com o glicerol e os monómeros alifáticos de cadeia longa, são sempre solubilizadas pequenas quantidades de um ácido hidroxicinâmico, que inclui uma parte fenólica, o ácido ferúlico (figura 2 (11)). O ácido ferúlico é normalmente quantificado em quantidades inferiores a 1% da massa de monómeros, quando a despolimerização é feita por metanólise suave, com baixa concentração de metóxido de sódio. No entanto, quando se utilizam concentrações de catalisador mais elevadas [3] ou técnicas mais agressivas, tais como a hidrólise alcalina, têm sido detectadas maiores quantidades de ácido ferúlico. O ácido ferúlico poderá ter um papel importante na ligação entre a suberina e outros polímeros polifenólicos que lhe estão associados nas paredes das células suberificadas, como abaixo será discutido.

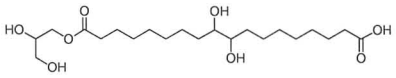
III.3 — Oligómeros da suberina

Em vários trabalhos recentes [2,4-7] foram obtidos e identificados oligómeros da suberina, com dois e três monómeros ligados entre si por ligações éster. Estes resultados permitiram, pela primeira vez, ter uma ideia sobre a estrutura primária deste biopolímero, ou seja, de como é que os monómeros estão ligados entre si. Estes oligómeros foram obtidos a partir da despolimerização parcial da suberina, efectuada também por metanólise, mas utilizando como catalisador bases fortes que são insolúveis no metanol, como é o caso de CaO e $Ca(OH)_2$. Estas despolimerizações parciais têm rendimentos na ordem de 5-10% das despolimerizações completas, e embora a maior parte dos produtos solubilizados seja constituída por monómeros, cerca de 1/3 dos produtos obtidos são fracções oligoméricas.

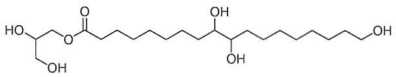
Encontraram-se dois tipos principais de "dímeros" (entendidos aqui como dois monómeros ligados entre si, mesmo estruturalmente diferentes, e não como as unidades que se repetem no polímero) nos produtos da

despolimerização parcial das suberinas: o glicerol esterificado aos monómeros ácidos de cadeia longa; e os ω-hidroxiácidos esterificados ao ácido ferúlico pelo seu ω-hidroxilo.

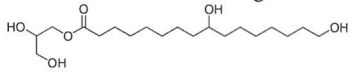
Em todas as suberinas estudadas, o glicerol foi encontrado esterificado sob a forma de ésteres monoacilglicerilo, ou seja, o glicerol esterificado através de um dos seus hidroxilos com um monómero ácido (figura 3 (1-3)), com praticamente todos os ácidos que aparecem como monómeros [2,4,6]. O glicerol foi encontrado esterificado aos α,ω-diácidos, aos ω-hidroxiácidos e aos ácidos alcanóicos. As proporções relativas dos monómeros ácidos encontrados ligados aos glicerol são próximas das suas proporções enquanto monómeros nas despolimerizações completas. Os monómeros ácidos foram encontrados esterificados tanto no hidroxilo do carbono terminal, o carbono 1 do glicerol (indistinguível do 3 nas condições analíticas utilizadas), como no hidroxilo do carbono 2, o carbono do meio do glicerol, com predominância para a ligação no carbono 1.



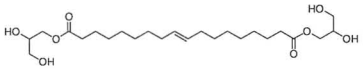
(1) 1-mono(ácido 9,10-dihidroxioctadecanodi-18-óico-1-oil)glicerol



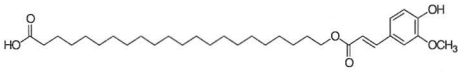
(2) 1-mono(9,10,18-trihidroxioctadecanoil)glicerol



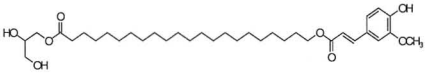
(3) 1-mono(9,16-dihidroxihexadecanoil)glicerol



(4) 1,1'-diglicerol-octadec-9-ene-1,18-dioato



(5) ácido 22-*O*-feruloiloxidocosanóico



(6) 1-mono(22-*O*-feruloiloxidocosanoil)glicerol

Figura 3 - Oligómeros identificados entre os produtos da despolimerização parcial de suberinas e cutinas.

O outro tipo de dímeros encontrado é constituído por um ω-hidroxiácido ligado ao ácido ferúlico, estando o grupo ácido do ácido ferúlico esterificado ao hidroxilo terminal do ω-hidroxiácido (figura 3 (5)) [5,6]. Praticamente todos os ω-hidroxiácidos encontrados como monómeros foram também encontrados

nestes dímeros com ligação ao ácido ferúlico, sendo o ω-hidroxiácido em C22 o mais abundante (figura 3 (5)).

Foi também encontrado um trímero (leia-se três monómeros ligados entre si), de um α,ω-diácido ligado a duas moléculas de glicerol, cada uma destas últimas ligada a cada um dos dois grupos ácido carboxílico do α,ω-diácido (figura 3 (4)) numa das suberinas estudadas, a da casca da batata (*S. tuberosum*) [7]. Este trímero foi encontrado nos seus três isómeros estruturais possíveis, em termos das posições de esterificação nas duas unidades de glicerol, ou seja 1.1', 1,2'e 2,2'. O significado potencial deste trímero é óbvio em termos das possibilidades de desenvolvimento macromolecular das suberinas, como será discutido a seguir.

Outro trímero encontrado, neste caso nos produtos da despolimerização parcial da suberina da cortiça (*Q. suber*) é constituído por glicerol esterificado a um ω-hidroxiácido, e este último esterificado ao ácido ferúlico (figura 3 (6). Este trímero conjuga os dois tipos de dímeros acima indicados, e mostra que existem ligações entre a parte glicero-alifática da suberina e uma parte fenólica. A existência de fragmentos oligoméricos nos produtos de despolimerização por metanólise da suberina da cortiça foi também corroborada por resultados de cromatografia de exclusão molecular e MALDI-MS [3].

III.4 — A estrutura da suberina

Como é que a suberina é construída enquanto macromolécula? O que se sabe ao certo restringe-se praticamente à informação decorrente dos oligómeros acima discutidos. Sabe-se também que têm de existir algumas variantes na estrutura macromolecular, decorrentes da variação nas composições monoméricas. Para o desenvolvimento do polímero a partir dos seus monómeros existem duas possibilidades. A primeira é a ligação dos monómeros alifáticos de cadeia longa entre si, através dos seus grupos ácido carboxílico e hidroxilo primários. Embora existam também grupos funcionais em posições secundárias, nomeadamente hidroxilos a meio da cadeia dos *vic*-dióis, os monómeros que os possuem estão em quantidades relativamente pequenas e estudos feitos sobre o assunto mostraram que estes grupos hidroxilo se encontram maioritariamente livres. Assim, a esterificação pode ocorrer, topo a topo, entre os α,ω-diácidos e os ω-hidroxiácidos ou entre os ω-hidroxiácidos entre si, constituindo cadeias lineares. Oligómeros deste tipo ainda não foram identificados na suberina, mas evidentemente são uma possibilidade real na estrutura do polímero.

O segundo tipo de ligações possíveis no polímero é com intervenção do glicerol. Cada molécula de glicerol pode ligar-se a três monómeros ácidos de cadeia longa, sejam α,ω-diácidos, ω-hidroxiácidos ou ácidos alcanóicos. Este tipo de estruturas já foi encontrada entre os produtos de despolimerização parcial da suberina, conforme acima apresentado. Nos casos em que o glicerol está ligado a α,ω-diácidos e a ω-hidroxiácidos, o polímero pode continuar-se pela adição aos últimos, topo a topo, de outros monómeros de cadeia longa. Mas existe outra possibilidade: os α,ω-diácidos podem ligar-se a duas unidades de glicerol, através dos seus dois grupos ácido carboxílico nas extremidades da cadeia. Cada uma destas moléculas de glicerol pode ligar-se a outros α,ω-diácidos, e estes últimos a outras unidades de glicerol e assim sucessivamente. O glicerol é uma molécula pequena, e a rotação das ligações simples entre os seus três carbonos permite orientar o crescimento duma estrutura deste género, tanto di- como tri-dimensionalmente. Um oligómero com esta estrutura base, o di-éster glicerol-α,ω-diácido- glicerol, já foi encontrado numa das suberinas estudadas, como se viu atrás.

Um dos aspectos importantes relativos à estrutura da suberina é a sua relação com os materiais polifenólicos com que partilha as paredes celulares suberificadas. Por exemplo, na cortiça de *Q. suber*, os materiais polifenólicos constituem cerca de 30%-40% da massa seca das paredes celulares suberificadas da cortiça livres de extractivos [8,9]. Sabe-se que mais de metade destes compostos aromáticos é uma lenhina verdadeira do tipo guaiacílico, mas relativamente ao remanescente não está esclarecida a sua composição [10] . Um composto fenólico, o ácido ferúlico, é sempre co-solubilizado em pequenas quantidades quando se despolimeriza a suberina. Como se viu, entre os produtos de despolimerização parcial da suberina foram também encontrados dímeros de ω-hidroxiácidos esterificados ao ácido ferúlico e trímeros, em que os dímeros anteriores se encontram esterificados ao glicerol. Deste modo, o ácido ferúlico poderá servir como uma ponte de ligação entre a estrutura glicero-alifática da suberina e os compostos polifenólicos que a acompanham nas paredes celulares suberificadas. Foi também aventada a hipótese, para as células suberificadas da periderme da batata, que toda a parte polifenólica seja um polímero tipo-lenhina, constituída por unidades de ácido ferúlico [11].

De acordo com os resultados até agora obtidos, a estrutura do biopolímero suberina será baseada nas ligações glicerol-α,ω-diácido-glicerol, que permitem o desenvolvimento tridimensional e a reticulação do polímero e nas ligações entre monómeros alifáticos de cadeia longa, através dos seus grupos funcionais em

posições primárias, que permitem o crescimento linear do polímero. Os ω-hidroxiácidos terão um papel complementar ao estabelecer a ligação entre a suberina e os polímeros polifenólicos vizinhos, estando ligados através do seu grupo ácido ao glicerol, e integrando portanto a própria suberina, e através do seu ω-hidroxilo ao ácido ferúlico, que por sua vez estabelecerá ligação, ou integrará, a parte polifenólica.

Há autores que propõem que a designação "suberina" deva incluir a parte poliéster alifática e a parte polifenólica no seu conjunto [12]. No entanto, todas as indicações apontam para que se trate de duas estruturas poliméricas distintas, ainda que possam ter extensos pontos de contacto. Não só os trabalhos de despolimerização química a que temos vindo a aludir, permitem separar individualmente a parte glicero-alifática, como os estudos histoquímicos e de RMN do carbono 13 em sólido [13] mostraram que aquela última e a parte polifenólica ocupam localizações distintas nas paredes celulares suberificadas. O nome suberina deverá pois ser restringido ao polímero poliéster glicero-alifático que ocorre nas paredes celulares das células suberificadas.

IV — A CUTINA

IV.1 — A despolimerização da cutina

A análise química da cutina é feita a partir das cutículas. A cutícula é isolada utilizando tratamentos enzimáticos que degradam os polissacáridos que lhe estão subjacentes na parede exterior das células da epiderme (figura 1a). As enzimas utilizadas, celulases e pectinases, atacam respectivamente a celulose e as pectinas, e permitem isolar fisicamente a cutícula tanto das folhas como dos frutos. As cutículas assim obtidas são películas muito finas, com massas por unidade de área da ordem de 0.1-1 $mg.cm^{-2}$, podendo em alguns casos ultrapassar 2 $mg.cm^{-2}$.

Antes da despolimerização da cutina são removidas as ceras extractáveis associadas à cutícula, que podem representar de 10 a 50% da massa seca das películas separadas. À semelhança das suberinas, as cutinas podem ser despolimerizadas por qualquer tratamento que quebre as ligações éster. Também aqui, e pelas mesmas razões discutidas atrás para a suberina, deve ser usada a metanólise básica, sobretudo quando se pretende analisar a seguir os monómeros constituintes do polímero. Esta metanólise, dependendo do tipo de

tecido e da planta, remove 50-80% do material cuticular livre de extractivos, valor que pode ser interpretado como uma quantificação da cutina [14].

Após a metanólise, o material residual é constituído por polissacáridos, mas também por material alifático não hidrolisável nas condições de metanólise utilizadas. A análise por FTIR dos resíduos das metanólises das cutículas mostra ainda, em alguns casos, a presença do pico de absorção da ligação C=O, assim como absorções significativas das ligações C-H das cadeias hidrocarbonadas. Esta situação, que se observa em algumas cutículas, tem sido interpretada de dois modos: ou que a cutina tem, em partes da sua estrutura, outro tipo de ligações para além das ligações éster; ou que a cutina é acompanhada por um outro polímero, também de natureza alifática, a que se tem chamado "cutana" [15]. A nossa discussão aqui sobre a cutina vai concentrar-se nos produtos que são despolimerizáveis por metanólise.

IV.2 — Os monómeros da cutina

A composição monomérica de sete cutinas, após despolimerização por metanólise com catálise com $NaOCH_3$, está presente na tabela II. Trata-se das cutinas das cutículas das folhas de *Stephanotis floribunda*, *Prunus laurocerasus* (loureiro real), *Hedera helix* (hera), *Juglans regia* (nogueira) e *Citrus aurantium* (laranjeira) e das cutículas dos frutos de *Capsicum annuum* (pimento) e *Lycopersicon esculentum* (tomate).

O glicerol existe em todas as cutinas analisadas, embora em quantidades comparativamente baixas em relação aos valores determinados para as suberinas. Os monómeros alifáticos de cadeia longa são a maior parte da mistura de monómeros, sendo os ω-hidroxiácidos largamente dominantes. Os alcan-1-óis e os ácidos alcanóicos estão em quantidades pequenas ou muito pequenas, com excepção da cutina de *J. regia* onde os ácidos alcanóicos representam cerca de 20% da mistura de monómeros. Notável, em comparação com as suberinas, é a quase ausência de α,ω-diácidos. Na cutina do tomate foi encontrado um α,ω-diácido em C16, correspondendo a cerca de 3% do total de monómeros, mas nas cutinas em geral os α,ω-diácidos estão, ou ausentes, ou presentes em pequenas quantidades, conforme mostram os resultados aqui apresentados e os de outros autores. Os ω-hidroxiácidos das cutinas têm, na sua maior parte, comprimentos de cadeia de C16 e C18, com a particularidade de, em ambos os casos, se tratar predominantemente de monómeros com substituições oxigenadas a meio da cadeia, ou próximas dessa posição. O principal ω-

hidroxiácido em C16 possui um grupo hidroxilo em posição secundária (figura 2. (6)), maioritariamente no carbono 9 ou no carbono 10, embora também possa aparecer nos carbonos 7, 8 ou 11. Este ω-hidroxiácido é pois, em rigor, uma mistura de isómeros estruturais, que não são separados cromatograficamente nas condições utilizadas, e que são tratados aqui como um único monómero. Os principais ω-hidroxiácidos em C18 das cutinas possuem um grupo epóxido ou um grupo *vic*-diol a meio da cadeia e, portanto, são idênticos aos que aparecem como monómeros nas suberinas (figura 2 (9) e (10)).

TABELA II – Composição monomérica das cutinas da epiderme das folhas de *Stephanotis floribunda, Prunus laurocerasus, Hedera helix, Juglans regia e Citrus aurantium* e da epiderme do fruto de *Capsicum annuum* e *Lycopersicon esculentum* [14].

Monómeros	*S. floribunda*	P. laurocerasus	*H. helix*	*J. regia*	*C. aurantium*	*C. annuum*	L. esculentum
Glicerol	4.9	3.8	2.0	1.7	13.8	4.7	1.1
Monómeros saturados							
Alcan-1-óis (C20-C30)	0.7	0.1	2.4	4.4			
Ácidos alcanóicos (C16-C22)	0.2	0.7	0.9	19.4	6.4	1.5	
ω-Hidroxiácidos (C16 e C18)	3.1	3.1	0.7	6.7	2.6	3.7	4.7
ω-Hidroxiácidos em C16 oxigenados a meio da cadeia							
ω-Hidroxiácido C16 9(10)-hidróxido	23.3	30.7	8.8	34.2	69.9	64.4	81.5
Outros		0.4			2.5	1.0	2.7
ω-Hidroxiácidos em C18 oxigenados a meio da cadeia							
ω-Hidroxiácido C18 9-epóxido	22.4	10.2	44.0	1.9		1.0	
ω-Hidroxiácido C18 9,10-diol	17.2	24.5	22.0	10.7		5.6	1.2
Outros	8.3	8.9	6.6	2.5		5.2	1.7
Ácido cumárico	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	1.6	0.2
Não identificados	19.5	17.3	12.2	18.4	4.7	11.3	6.9

A grande variação na composição monomérica entre cutinas está na proporção relativa entre os ω-hidroxiácidos em C16 e C18 atrás descritos. Há cutinas em que o ω-hidroxiácido em C16 9(10)-hidróxido é o monómero dominante, perfazendo mais de 80% do total de monómeros; e outras cutinas

onde os ω-hidroxiácidos em C18 epóxido e *vic*-diol representam mais de 70% da mistura de monómeros embora, nestes últimos casos, o ω-hidroxiácido em C16 9(10)-hidróxido esteja presente também em quantidades razoáveis. A composição monomérica das cutinas corresponde ou a um destes dois casos extremos acima apresentados, ou uma qualquer situação intermédia, conforme ilustrado na tabela II.

À semelhança do observado nas suberinas, também entre os produtos despolimerizados das cutinas por metanólise se encontram pequenas quantidades de um ácido hidroxicinâmico, o ácido cumárico (figura 2 (12)). O ácido cumárico é estruturalmente semelhante ao ácido ferúlico, sem o grupo metoxilo substituído no anel fenólico.

IV.3 — Oligómeros da cutina

Têm sido obtidos oligómeros das cutinas por vários processos de despolimerização parcial, tanto químicos como enzimáticos. Com a despolimerização parcial das cutinas, feita por metanólise com catálise por CaO, obtêm-se rendimentos de 10 a 25% relativamente ao obtido nas despolimerizações completas. Nestes despolimerizados parciais, quando analisados por cromatografia gasosa, encontram-se sobretudo monómeros, mas também pequenas quantidades de oligómeros. Entre estes foram identificados dímeros de glicerol ligado a um monómero ácido de cadeia longa, sob a forma de ésteres monoacilglicerilo. Estes ácidos foram encontrados esterificados tanto nas posições 1 como 2 do glicerol. Os monómeros ácidos ligados ao glicerol são os que ocorrem em maior quantidade como monómeros, nomeadamente o ω-hidroxiácido C16 saturado, o ω-hidroxiácido C16 9(10)-hidróxido (figura 3 (3)) e o ω-hidroxiácido C18 9,10-diol. Como excepção, no caso das cutinas em que o ω-hidroxiácido C18 9-epóxido é um monómero significativo, este não aparece sob a forma de glicérido.

Alguns trabalhos de outros autores permitiram identificar outros tipos de oligómeros das cutinas. Foram encontrados ω-hidroxiácidos esterificados entre si através do seu ω-hidroxilo, portanto constituindo cadeias lineares, até quatro monómeros ligados [16]. Foi também identificado um oligómero com 5 monómeros, em que a esterificação ocorria por via do hidroxilo secundário, construindo uma estrutura reticulada em zig-zag [17].

IV.4 — A estrutura da cutina

A estrutura polimérica das cutinas, à semelhança das suberinas, não é conhecida. A estrutura poliéster da cutina tem necessariamente de passar pela inter-esterificação dos ω-hidroxiácidos, que são largamente dominantes na mistura de monómeros. Esta interesterificação pode ocorrer de duas maneiras: ou através dos grupos ácido carboxílico e hidroxilo nas posições primárias dos monómeros, ligando os monómeros topo a topo e criando estruturas lineares, os chamados "poli-estólidos"; ou através dos hidroxilos em posições secundárias com os grupos ácido carboxílico, criando uma estrutura reticulada cruzada. Como se viu anteriormente, a maior parte dos hidroxiácidos têm um ou dois hidroxilos em posições secundárias, em carbonos mais ou menos próximos do meio das cadeias hidrocarbonadas. Os poucos estudos dedicados ao problema mostraram que cerca de metade dos hidroxilos em posições secundárias se encontravam ligados. Já foram encontrados oligómeros representativos destes dois tipos de estrutura entre os produtos de despolimerização parcial da cutina. Contudo, as quantidades encontradas destes oligómeros foram muito pequenas e praticamente resumem-se a trabalhos únicos, pelo que a representatividade destes dois tipos de ligação possíveis entre ω-hidroxiácidos na estrutura polimérica da cutina é, neste momento, difícil de avaliar.

A descoberta recente de que o glicerol é também um monómero da cutina, e que se encontra ligado aos ω-hidroxiácidos, veio abrir novas perspectivas para as interpretações da estrutura do polímero. Embora as quantidades de glicerol presente sejam pequenas comparativamente ao que se encontra nas suberinas, o facto de se tratar de uma molécula pequena e de possuir três grupos hidroxilo potencialmente ligantes, permite-lhe ter, provavelmente, um papel relevante na estrutura da cutina. As cadeias de ω-hidroxiácidos, quando inter-esterificados linearmente, podem ficar orientadas paralelamente se ligadas a uma mesma molécula de glicerol. As cadeias lineares de ω-hidroxiácidos, aproximadas deste modo, podem reforçar a estrutura do polímero através de ligações não covalentes, nomeadamente pelo estabelecimento de ligações de hidrogénio entre hidroxilos secundários de cadeias vizinhas. As observações ultra-estruturais microscópicas mostram também que existe alguma forma de arranjo regular na zona da cutícula onde se acumula maioritariamente a cutina.

A presença de materiais fenólicos associados à cutina nos tecidos cutinizados, e particularmente na cutícula, não parece ter a importância que se verifica em relação à suberina e aos tecidos suberificados. No entanto, como se viu, na despolimerização das cutinas aparecem sempre pequenas quantidades de um

composto fenólico, o ácido cumárico. Este pode servir também de ponte de ligação entre a cutina e os polissacáridos, que existem em grandes quantidades na parede exterior das células cutinizadas da epiderme, imediatamente abaixo, ou mesmo interpenetrando a cutina.

V — Considerações finais

Os biopolímeros suberina e cutina são sintetizados e depositados pelas plantas nos seus tecidos periféricos, onde fazem fronteira com o exterior. O seu rol de funções protectoras é grande, e no limite, contribuem para a própria existência e sobrevivência das plantas. O conhecimento destes biopolímeros é, portanto, fundamental para a compreensão da relação entre as plantas e o ambiente em que vegetam. Esta relação entre as plantas e o meio tem, por sua vez, enorme importância económica, dado que as plantas são a base da alimentação humana, e muitos produtos agrícolas e florestais são das matérias primas industriais mais relevantes a nível mundial.

Sabemos que as suberinas e cutinas são heteropolímeros de estrutura complexa, baseados em monómeros alifáticos di-funcionais de cadeia longa e em glicerol. A suberina é um poliéster poli(glicerol-α,ω-diácido-ω-hidroxiácido) e a cutina um poliéster poli(glicerol-ω-hidroxiácido) No entanto, e como se acabou de expor, existem ainda muitas deficiências no conhecimento que se tem destes polímeros e é necessária mais investigação para se saber como é a estrutura polimérica das suberinas e das cutinas e entender como desempenham as suas funções.

A importância do conhecimento destes biopolímeros não se limitará, no entanto, à sua relevância enquanto parte funcional das plantas. Estes polímeros têm também um potencial de utilização industrial, seja nas áreas da biotecnologia seja nas áreas dos biomateriais e os seus monómeros, pela sua especificidade estrutural e reaccional, podem ser utilizados em sínteses diversas. Por outro lado, os compostos originados das suberinas e cutinas podem ser ligados a outros compostos de natureza química diversa, dando origem a materiais com propriedades interessantes. Os compósitos de borracha com cortiça são um exemplo de sucesso nesta área. Uma série de patentes existem já relativas à utilização das suberinas e cutinas das plantas [12,15]. A matéria prima para este potencial de utilizações está disponível e grandes quantidades de resíduos ricos em suberina e cutina são produzidos pelas indústrias agrícolas e

florestais, como sejam as cascas da batata e do tomate, ou as cascas das árvores. Também a transformação da cortiça em Portugal origina cerca de 35 000 ton.ano^{-1} de pó de cortiça como subproduto industrial.

O conhecimento dos biopolímeros suberina e cutina continua a ser uma área de enorme potencial em termos de investigação científica, que se reflectirá desejavelmente, a médio ou a longo prazo, em desenvolvimentos tecnológicos valiosos na área dos polímeros.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto da Fundação para a Ciência e Tecnologia POCTI/ QUI/ 33411/ 2000 e insere-se nas actividades do Centro de Estudos Florestais.

VI — BIBLIOGRAFIA

[1] J. Graça, H. Pereira. *Phytochem Anal.* **2000**, *11*, 45.

[2] J. Graça, H. Pereira. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 5476.

[3] M.F. Bento, H. Pereira, A. Moutinho, K. Van den Berg, J. Boon, O. van den Brink, R. Heeren. *Holzforschung*, **2001**, *55*, 487.

[4] J. Graça, H. Pereira. *Holzforschung* **1997**, *51*, 225.

[5] J. Graça, H. Pereira. *J. Wood Chem. Techn.* **1998**, *18*, 207.

[6] J. Graça, H. Pereira. *Holzforschung* **1999**, *53*, 397.

[7] J. Graça, H. Pereira. *Biomacromolecules* **2002**, *1*, 519.

[8] H. Pereira. *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 211.

[9] A.V. Marques, H. Pereira, D. Meier, O. Faix. *Holzforschung* **1996**, *50*, 393.

[10] A.V. Marques, H. Pereira, D. Meier, O. Faix. *Holzforschung* **1999**, *53*, 167.

[11] M. Bernards, F. Razem. *Phytochemistry* **2001**, *57*, 1115.

[12] P. Kolattukudy. Suberin from plants. *In* Y. Doi, A Steinbuchel. *Biopolymers. Polyesters I.* Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

[13] J. Garbow, L. Ferrantello, R. Stark. *Plant Physiol.* **1989**, *90*, 783.

[14] J. Graça, L. Schreiber, J. Rodrigues, H. Pereira. *Phytochemistry.* **2002**, *61*, 205.

[15] P. Kolattukudy. Cutin from plants. *In* Y. Doi, A Steinbuchel. *Biopolymers.Polyesters I.* Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

[16] A Ray, Z. Chen, R. Stark. *Phytochemistry* **1998**, *49*, 65.

[17] A Ray, R. Stark. *Phytochemistry* **1998**, *48*, 1313.

(Página deixada propositadamente em branco)

Maria Helena Gil [a]*
Maria Gabriela Duarte [a]
Lino Ferreira [a]
Carlos F. G. Geraldes [b]

V.5 — BIOMATERIAIS POLIMÉRICOS

I — INTRODUÇÃO

Biomaterial é, por definição, "todo o material, natural ou não, utilizado em aplicações biomédicas que impliquem a interacção com sistemas biológicos". Existem quatro grupos principais de materiais que podem ser utilizados nesta área: metais, cerâmicos, polímeros e compósitos.

Mais recentemente, tem havido um grande interesse na aplicação de biomateriais poliméricos em várias áreas da medicina, sobretudo em cardiologia, ortopedia, oftalmologia e libertação controlada de fármacos. Este incremento no uso de biomateriais poliméricos deve-se às grandes vantagens que apresentam realçando-se entre outras: a sua fácil preparação, grande variedade de compostos, densidade próxima dos meios biológicos e biocompatibilidade.

No nosso Grupo temos desenvolvido vários trabalhos nesta área, nomeadamente na preparação e caracterização de sistemas de libertação controlada de fármacos, no estudo de hidrogéis, na modificação de superfícies e imagiologia médica.

Nesta contribuição descreveremos em mais pormenor os resultados da nossa investigação relacionada com os seguintes tópicos: hidrogéis e imagiologia médica.

II — HIDROGÉIS

Hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais, hidrofílicas, capazes de sorverem grandes quantidades de água ou fluidos biológicos.[1] Estas matrizes

[a] Departamento de Engenharia Química, FCTUC, Universidade de Coimbra
[b] Departamento de Bioquímica, FCTUC, Universidade de Coimbra

são insolúveis em água devido à presença de pontos de reticulação químicos ou físicos (figura 1). Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com o seu modo de preparação, da sua carga iónica ou propriedades estruturais.[2] De acordo com o modo de preparação eles podem ser hidrogéis homopoliméricos (i), copoliméricos (ii), ou de polímeros interpenetrados (iii). Hidrogéis homopoliméricos são estruturas reticuladas resultantes da polimerização de um único tipo de monómero hidrofílico, enquanto os hidrogéis copoliméricos são resultantes da polimerização de dois tipos de monómeros, sendo um deles obrigatoriamente hidrofílico. Os hidrogéis de polímeros interpenetrados são formados por dois ou mais polímeros entrelaçados entre si. De acordo com a carga iónica os hidrogéis podem ser classificados em neutros (i), aniónicos (ii), catiónicos (iii) ou anfotéricos (iv). De acordo com as sua propriedades estruturais, os hidrogéis podem ser classificados em amorfos (i), semicristalinos (ii) e em estruturas ligadas por pontes de hidrogénio (iii).

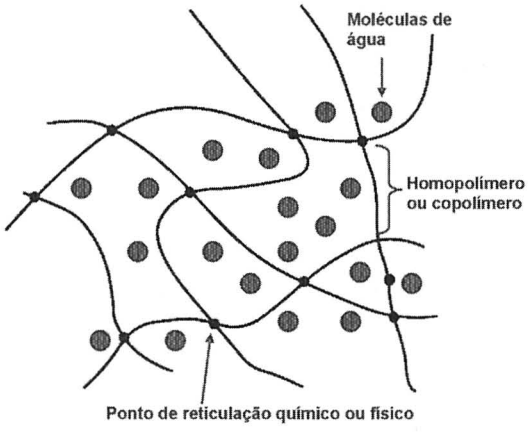


Figura 1- Representação esquemática da estrutura tridimensional de um hidrogel.

II.1 — Aplicação dos hidrogéis para fins biomédicos e farmacêuticos

Os hidrogéis têm vasta aplicação no campo biomédico e farmacêutico como sistemas de libertação controlada de fármacos. Como os hidrogéis podem ser preparados com uma vasta gama de tamanhos de poros eles podem ser utilizados para a libertação de fármacos de pequeno peso molecular, como por exemplo agentes anti-inflamatórios [3,4], anti-sépticos[5], anti-neoplásticos

[6,7], bem como solutos de elevado peso molecular, como proteínas[8], factores de crescimento [9], entre outros.

A vantagem na utilização de hidrogéis como sistemas de libertação resulta do facto de estas matrizes libertarem gradualmente o fármaco, no local desejado, de forma a prolongar o seu efeito terapêutico, evitando assim efeitos laterais resultantes da distribuição sistémica do princípio activo. No caso de o fármaco ser uma proteína, o hidrogel terá também um efeito protector enquanto a proteína não é libertada, evitando a acção enzimática de proteases existentes no corpo humano. Actualmente, existe um crescente interesse por parte da industria farmacêutica para o desenvolvimento de novos hidrogéis capazes de libertarem eficientemente proteínas e peptídeos, surgidos da tecnologia recombinante de DNA, para o tratamento de novas doenças.[10] Estes sistemas podem ser administrados por via oral, ocular, rectal, vaginal, epidermal e subcutânea. No caso da administração de peptídeos e proteínas, a via oral e subcutânea são as mais vantajosas. No caso da via oral, o local mais eficiente para a libertação de peptídeos e proteínas é o colon. A isso se deve a grande área de superfície para absorção sistémica, pH ligeiramente alcalino o qual pode ser considerado "hospitaleiro" para a maior parte das proteínas no que respeita à sua estabilidade estrutural, e baixa actividade proteolítica. No caso da via subcutânea, os sistemas de libertação poderão ser dirigidos para locais diferentes do tracto gastrointestinal o que é vantajoso para o tratamento de doenças como o cancro e para o desenvolvimento de terapias envolvendo a engenharia de tecidos. Neste caso, os hidrogéis deverão ser biocompatíveis pois estarão em contacto directo com as células e, preferencialmente, degradáveis para evitar a sua remoção cirúrgica.

Os hidrogéis também podem ser utilizados no campo da engenharia de tecidos (disciplina definida como a aplicação de princípios e métodos das ciências de engenharia e ciências vivas em relação ao conhecimento fundamental estrutura-função em tecidos normais ou patológicos e o desenvolvimento de substitutos biológicos para restaurar, manter ou melhorar funções [11]). Neste caso, células ou biomoléculas (factores de crescimento, DNA) podem ser injectados no corpo humano de uma forma pouco evasiva, na presença de polímeros que possam posteriormente formar hidrogéis. Neste contexto, os hidrogéis poderão actuar como matrizes extracelulares, criando um ambiente propício para o crescimento e diferenciação das células. O seu elevado conteúdo em água, elasticidade semelhante à dos tecidos, permeabilidade e biocompatibilidade são algumas das características destas estruturas poliméricas

que as tornam muito semelhantes às matrizes extracelulares. Actualmente existem alguns produtos no mercado utilizando este tipo de tecnologia, nomeadamente substituintes da pele humana.[12]

Muitas outras soluções existem para a aplicação de hidrogéis no campo da engenharia de tecidos. Por exemplo, soluções aquosas de polímeros contendo factores de crescimento e de adesão imobilizados, poderão ser injectados no corpo humano e posteriormente gelificados para criar estruturas que possam atrair e proliferar células específicas na reparação de um determinado tecido ou órgão. Este tipo de estratégia tem sido utilizada para a substitutição de cordas vocais, implantes mamários [12], etc.

Hidrogéis não degradáveis também são utilizados como materiais de microencapsulação para a preparação de órgãos bioartificiais.[13] Neste caso, membranas formadas por hidrogéis envolvem um conjunto de células permitindo a passagem de oxigénio, nutrientes e produtos celulares mas evitando a passagem de imunoglobulinas ou células do sistema imunitário que levem à rejeição do transplante. Este tipo de estratégia tem sido utilizado para o tratamento da diabetes, assim como no tratamento de doenças relacionadas com o fígado.

Os hidrogéis também podem ser utilizados em outras aplicações biomédicas, como por exemplo, lentes de contacto ou em revestimentos dos "stents" metálicos utilizados na angioplastia coronária. Na ausência de revestimento, estes "stents" causam trauma no vaso sanguíneo, no entanto, quando revestidos por hidrogéis há uma diminuição clara dessa reacção.

II.2 — Tipos de hidrogéis

Hidrogéis podem ser preparados a partir de polímeros sintéticos tais como poli(ácido acrílico) e seus derivados [ex: poli(metacrilato de hidroxietilo)], poli(*N*-isopropilacrilamida), poli(etileno glicol) e seus copolímeros e poli(álcool vinílico), entre outros (figura 2).[1,14] Estes hidrogéis apresentam vantagens relativamente aos hidrogéis naturais já que é possível controlar em maior grau a sua estrutura tridimensional para além de apresentarem, em geral, melhores propriedade mecânicas. Contudo, ao contrário dos hidrogéis formados por polímeros naturais, podem desencadear respostas inflamatórias quando implantados no corpo humano. Para além disso, na maior parte das vezes, os hidrogéis sintéticos não são degradáveis em condições fisiológicas, restringindo o seu uso no campo biomédico.

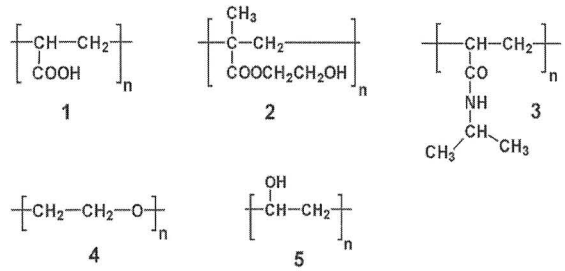


Figura 2 - Estruturas químicas de poli(ácido acrílico) (1), poli(metacrilato de hidroxietilo) (2), poli(*N*-isopropilacrilamida) (3), poli(etileno glicol) (4) e poli(álcool vinílico) (5).

Os hidrogéis também podem ser preparados a partir de pequenas moléculas (açúcares e peptídeos) ou polímeros naturais (proteínas e polissacarídeos). Entre os vários açúcares, a sacarose é uma molécula bastante interessante para a preparação de hidrogéis devido ao seu baixo custo, elevada hidrofilicidade e biocompatibilidade. Alguns exemplos de hidrogéis de base sacarose são descritos na literatura, obtidos quer por meios químicos [14] ou quimioenzimáticos [16,17].

Proteínas e polissacarídeos são também uma importante fonte de materiais naturais para a preparação de hidrogéis. No que diz respeito às proteínas, o polímero mais utilizado é o colagénio.[14] Esta proteína é a principal componente das matrizes extracelulares dos tecidos dos mamíferos incluindo a pele, osso, cartilagem, entre outros, sendo degradada *in vivo* por acção de enzimas, as colagenases, secretadas pelas células. Estes hidrogéis têm bastante aplicação no campo biomédico, no entanto podem ser imunogénicos e bastante caros.

Hidrogéis de fibrina são bastante promissores para aplicações biomédicas.[18,19] Estes hidrogéis podem ser produzidos a partir do sangue do paciente, pela polimerização enzimática do fibrinogénio na presença de trombina, à temperatura ambiente. Estas matrizes podem ser degradadas por enzimas associadas às células. Contudo, os hidrogéis de fibrina possuem propriedades mecânicas bastante limitadas o que previne a sua aplicação generalizada.

Nos últimos anos tem-se observado um crescente interesse na preparação de hidrogéis de base polissacarídeo. Os polissacarídeos são hidratos de carbono caracterizados pela repetição de uma unidade estrutural (sacarídeo), ligada por ligações glicosídicas. A sua hidrofilicidade, bem como a facilidade na sua transformação em hidrogéis, torna estes materiais ideais para várias aplicações

biomédicas e farmacêuticas. Para além disso, a variedade de sacarídeos (aproximadamente 200) e a variedade de ligações glicosídicas entre essas unidades leva a um grande repertório de estruturas de polissacarídeos, o que é desejável para obter hidrogéis com diferentes propriedades físico-químicas. Mais ainda, já que os polissacarídeos são polímeros naturais eles são, de um modo geral, bem tolerados pelo corpo humano e em muitos casos biodegradáveis. Finalmente, o elevado número de funcionalidades hidroxilo nestes polímeros permite a imobilização de um vasto leque de biomoléculas incluindo proteínas, enzimas, factores de crescimento, factores de adesão celulares, DNA, entre outros.

Existem vários exemplos de polissacarídeos que podem ser utilizados para a preparação de hidrogéis, incluindo o alginato, agarose, xantano, quitosano, gelano, inulina, dextrano, amido, pululano, ácido hialurónico, derivados de celulose, pectina, [20] etc. Deste conjunto, o alginato (figura 3) (polissacarídeo aniónico proveniente de algas castanhas) é o mais utilizado para aplicações biomédicas e farmacêuticas devido à sua biocompatibilidade, baixa toxicidade, relativo baixo custo e simples gelificação com iões divalentes tais como Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} e Sr^{2+} [21,22]. Contudo, os hidrogéis de alginato são degradados por perda dos iões divalentes que são solubilizados pelo meio aquoso envolvente, tornando o processo incontrolável e imprevisível [14]. Para além disso, o peso molecular de muitos alginatos é, em geral, acima do nível da eliminação renal, tornando problemática a sua eliminação do corpo humano.

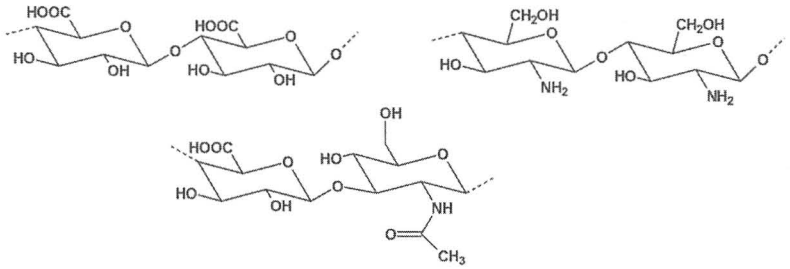


Figura 3 - Estruturas químicas de alginato (1), quitosano (2) e ácido hialurónico (3).

O quitosano (figura 3), polissacarídeo catiónico, é também um importante polímero natural para a preparação de hidrogéis.[23,24] O quitosano é preparado pela *N*-deacetilação da quitina (segundo polissacarídeo mais abundante após a celulose, obtido a partir de animais e fungos) e usualmente contém menos de 40% de resíduos de *N*-acetil-D-glucosamina. Este

polissacarídeo é biocompatível, apresenta baixa toxicidade quando implantado *in vivo*, apresenta semelhança estrutural com os glicosaminoglicanos naturais, e é biodegradável pelas enzimas quitosinase e lisozima. Não obstante a sua solubilidade na presença de ácidos, o quitosano é insolúvel em condições neutras assim como na maior parte dos solventes orgânicos o que limita o seu processamento.

Um outro polissacarídeo relevante para a preparação de hidrogéis é o ácido hialurónico (figura 3) já que é o único glicosaminoglicano não sulfatado na matriz extracelular dos mamíferos.[25,26] Devido às suas funções biológicas, incluindo a ligação a proteínas específicas na superfície da célula e citoplasma, este polímero tem aplicação importante na engenharia de tecidos. Para além disso é um polímero biodegradável por acção da enzima hialuronidase que se encontra nas células e soro. No entanto, este polissacarídeo é relativamente caro o que limita a sua utilização.

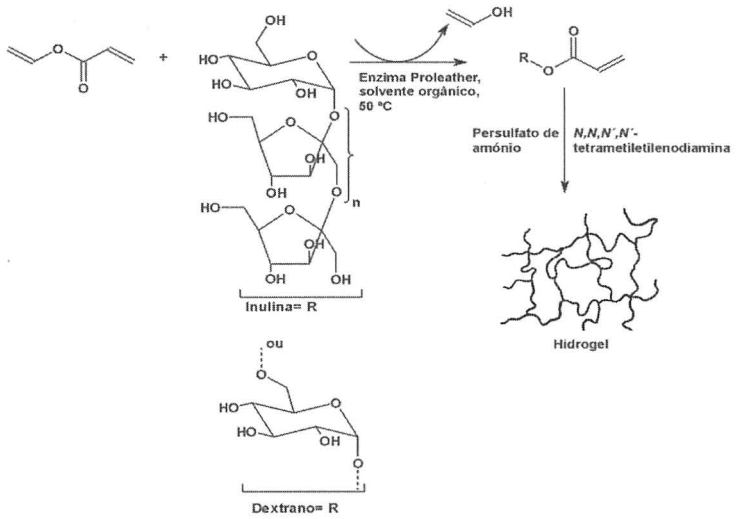


Figura 4 - A) Reacção de transesterificação entre a inulina ou dextrano com o acrilato de vinilo, catalizada pela enzima Proleather (protease do *Bacillus subtilis*). No caso da inulina a derivatização ocorre preferencialmente na posição 6 do resíduo de frutose, tendo-se observado também derivatização em muito menor percentagem nas posições 3 e 4. No caso do dextrano, a derivatização ocorre nas posições 2 e 3 do resíduo de glicose em quantidades similares. B) Polimerização radicalar de soluções aquosas de ésteres vinílicos de inulina ou dextrano na presença do iniciador persulfato de amónio e do catalizador *N,N,N',N'*-tetrametiletilenodiamina, obtendo-se no final hidrogéis.

Nos últimos anos, o nosso grupo de investigação tem-se dedicado à preparação de hidrogéis de base dextrano (figura 4) e inulina (figura 4).[5,15,27-29] Estes polissacarídeos têm propriedades únicas relativamente aos outros polímeros naturais já que são degradados especificamente no cólon por determinadas enzimas, quando ingeridos oralmente.[30] Sendo assim, os hidrogéis preparados a partir destes polímeros podem ser utilizados como sistemas de libertação de fármacos especificamente para o cólon. Para além disso, devido às propriedades intrínsecas de um polímero natural (isto é, degradabilidade e biocompatibilidade) os hidrogéis preparados a partir deste polissacarídeo poderão funcionar como matrizes extracelulares para aplicação na engenharia de tecidos. Em síntese, são hidrogéis versáteis para múltiplos fins.

O dextrano é um polissacarídeo bacteriano, formado essencialmente por resíduos de glicose ligados por ligações glicosídicas α-1,6 e numa pequena percentagem α -1,2, α -1,3, e α -1,4. O dextrano é vastamente utilizado para aplicações biomédicas devido à sua biocompatibilidade, relativo baixo custo, e facilidade na sua modificação. Este polissacarídeo tem sido utilizado clinicamente há mais de cinco décadas como expansor do volume do plasma, como expansor do fluxo periférico e como agente anti-trombolítico.[31] Para além disso, tem sido utilizado como transportador macromolecular para a libertação de fármacos e proteínas, principalmente para aumentar a longevidade destes agentes terapêuticos na circulação sanguínea. Neste caso, dextranos com um peso molecular abaixo dos 40 kDa podem ser eliminados através do rim, enquanto polímeros com pesos moleculares acima dos 40 kDa são sequestrados no fígado e medula espinal para serem degradados por via enzimática através das dextranases.[31]

Vários hidrogéis de dextrano têm sido descritos na literatura, em que o processo de reticulação tem sido obtido por processos químicos, quimioenzimáticos, enzimáticos ou físicos.[28] No nosso grupo de investigação temos preparado hidrogéis de base dextrano tirando partido da alta selectividade das enzimas em processos sintéticos (figura 4). Esta estratégia tem-se revelado eficiente para desenhar estruturas tridimensionais mais organizadas relativamente às preparadas por processos químicos. A maior organização destas estruturas revelou-se importante para a melhoria das propriedades mecânicas e biológicas dos hidrogéis preparados.[28]

No nosso grupo de investigação também temos preparado hidrogéis de base inulina, recorrendo à tecnologia enzimática, que são bastante promissores para fins biomédicos (figura 4). A inulina é um polissacarídeo de origem vegetal que

pode ser encontrado nas cebolas, alho, cevada, entre outros, e consiste numa mistura de oligómeros e polímeros contendo 2 a 60 (ou mais) moléculas de D-frutose ligadas por ligações glicosídicas α-2,1 [32], havendo uma unidade de glucose como resíduo inicial. Este polissacarídeo é degradado por *Bifidobacterias* residentes no cólon, as quais constituem até 25% da flora normal nesta região [32].

III — Biomateriais como Agentes de contraste para imagiologia médica

Os quelatos de baixo peso molecular do ião paramagnético Gd^{3+}, como Gd-DTPA ou Gd-DOTA, são usados como agentes de contraste para MRI - Imagem de Ressonância Magnética Nuclear, uma técnica de diagnóstico que permite obter imagens de tecidos com elevada resolução, devido ao seu elevado momento magnético e longo tempo de relaxação electrónico.[33-36] No entanto, estes agentes de contraste apresentam baixa residência vascular e necessitam de doseamentos repetidos em exames clínicos prolongados. Dado que se difundem rapidamente no espaço intersticial não são adequados para utilização como agentes vasculares de contraste para Angiografia de Resonancia Magnética (MRA). Para ultrapassar esses problemas, têm vindo a ser investigados e sintetizados agentes de contraste macromoleculares, pela conjugação destes quelatos de baixo peso molecular com materiais polimericos naturais ou sintéticos, como polissacarídeos [37-46], albumina [47-48] e poliaminoácidos como polilisina ou poliornitina [49-54].

III.1 — Derivados de dextrano

O dextrano de peso molecular 40 kDa apresentou-se como o polissacarídeo adequado para a conjugação de quelatos de Gd(III). Esta escolha foi devida não só às excelentes características deste polissacarídeo, como solubilidade em água, biodegradabilidade, biocompatibilidadde e reactividade, como também pelo facto de ter um peso molecular médio aproximado do dextrano usado como substituto plasmático.

Estudos de farmacocinética em ratos de dextranos de diferentes pesos moleculares indicam que apenas as fracções superiores a 40 kDa são detectadas no soro após 12 horas da administração [55]. Fracções de 20 kDa e 4 kDa têm uma retenção inferior a 3 e a 1,5 horas, respectivamente. O tipo de eliminação

dos dextranos varia com o seu peso molecular. Dextranos de peso molecular aproximado de 10 kDa são eliminados por filtração glomerular pelos rins em ratos. Este tipo de eliminação diminui com o aumento do peso molecular dos dextrano, sendo nula para pesos moleculares superiores a 40 kDa. A metabolização deste polissacarídeo é conseguida por dextranases, enzimas presentes em orgãos como o fígado, baço, rins e tracto gastrointestinal. Os dextranos de peso molecular elevado sofrem retenção no fígado e no baço.

Vários estudos mostraram que a carga eléctrica tem um impacto significativo na retenção do dextrano no plasma e tecidos. Dextranos contendo cargas positivas são rapidamente eliminados enquanto que dextranos aniónicos sofrem retenção na circulação sistémica. Este facto foi atribuído à carga negativa da maioria das membranas que repelem moléculas da mesma carga.

Os dextranos têm vindo a ser sistematicamente investigados como sistemas de libertação de fármacos/proteínas ou agentes de imagem, sobretudo com o objectivo de aumentar o tempo de retenção destes compostos na circulação.[31,56,57]

Os métodos utilizados na preparação destes conjugados são vários e podem dividir-se em dois tipos: os métodos de conjugação directos e os métodos de conjugação indirectos.

Métodos de conjugação directos

Devido ao elevado número de grupos hidroxilo no dextrano, compostos contendo ácidos carboxílicos podem reagir directamente com este polissacarídeo, formando-se ésteres. A reacção pode ser mediada por um agente de activação, uma carbodiimida. A esterificação directa é um método que resulta em conjugados com a estrutura polimérica intacta.

Métodos de conjugação indirectos

Estes mecanismos de conjugação envolvem quase sempre a activação dos grupos hidroxilo com a obtenção de derivados que possam reagir com aminas ou tióis, tal como a oxidação por periodato, a succinoilação ou ainda a activação com cloroformato de p-nitrofenilo.[58-60]

A activação do dextrano com periodato de sódio resulta na oxidação dos grupos hidroxilo vicinais e formação de unidades de dialdeído. Estas podem ser acopladas com compostos contendo grupos amina terminais pela formação de uma base de Schiff. Esta ligação pode ser posteriormente convertida numa ligação mais estável por redução com borohidreto de sódio. No caso de

dextrano (polissacarídeo que contém 3 hidroxilos adjacentes) este tipo de activação é um processo com dois passos, envolvendo a oxidação inicial e formação de um α-aldeído hidróxilo que pode ser subsequentemente oxidado formando-se um grupo aldeído e libertando-se ácido fórmico. No dextrano ambas as espécies estão presentes como resultado da oxidação. Este tipo de activação é degradativa na medida em que destrói as ligações do anel de glicose.

A succinoilação é um método que permite a introdução de grupos carboxílicos nos polissacarídeos por reacção com anidrido succínico. Estes grupos carboxílicos deverão ser activados, por sua vez, de modo a reagirem com os grupos aminícos dos fármacos. O carbonildiimidazol (CDI) é um composto de activação de grupos carboxílicos mas que reage também com grupos hidroxilo e amínicos, sendo de grande utilidade quando a succinoilação é completa (caso contrário os grupos hidróxilo competem com as funções amina dos fármacos causando reacções de reticulação).

A activação dos grupos hidroxilo com carbonato de p-nitrofenilo provoca a formação de ésteres de carbonato reactivos. Este método foi estudado na activação do dextrano tendo em conta os vários catalisadores, como dimetilaminopiridina (DMAP) ou piridina.

Por vezes, na conjugação de compostos com polissacarídeos utilizam-se braços extensores ou agentes de ligação. Esta metodologia permite a ligação de compostos que por si só não possuem grupos funcionais, capazes de reagirem com os grupos reactivos do polissacarídeo. Estes grupos de ligação podem também ser usados com o intuito de controlar a clivagem do composto ligado, tanto por mecanismos dependentes do pH por exemplo com uma ligação éster que é hidrolisável a pH ácido, ou por via enzimática, como por exemplo, contendo uma ligação peptídica que seja clivada especificamente por uma peptidase.

Na preparação de conjugados de quelatos paramagnéticos de dextrano têm vindo a ser utilizados tanto o método de conjugação directa, envolvendo a formação de ésteres, como a conjugação por intermédio de um agente de ligação e agentes de activação.[61] O tipo de conjugação mais simples envolve a reacção directa do derivado bis-anidrido do DTPA com os grupos hidroxilo do polissacarídeo, com a formação de um éster.

Outros trabalhos utilizam um agente de ligação, geralmente a etilenodiamina, na obtenção de derivados de dextrano contendo grupos amina terminais. Na activação do dextrano para a ligação do agente de ligação foi utilizada a activação com cloroformato de etilo com a formação de carbonatos

cíclicos. Noutros trabalhos o dextrano foi derivatizado com grupos carboximetilo. A estes grupos terminais foi ligada etlinenodiamina. Os grupos amínicos livres reagiram com os grupos carboxílicos dos quelatos, por activação com carbodiimida, no caso de DOTA [62], ou por reacção directa com o anidrido, no caso de DTPA [5,7]. Um outro método de ligação de DTPA envolveu activação com carbodiimida para a ligação do derivado éster succinimida de DTPA ao polissacarídeo.[43-45]

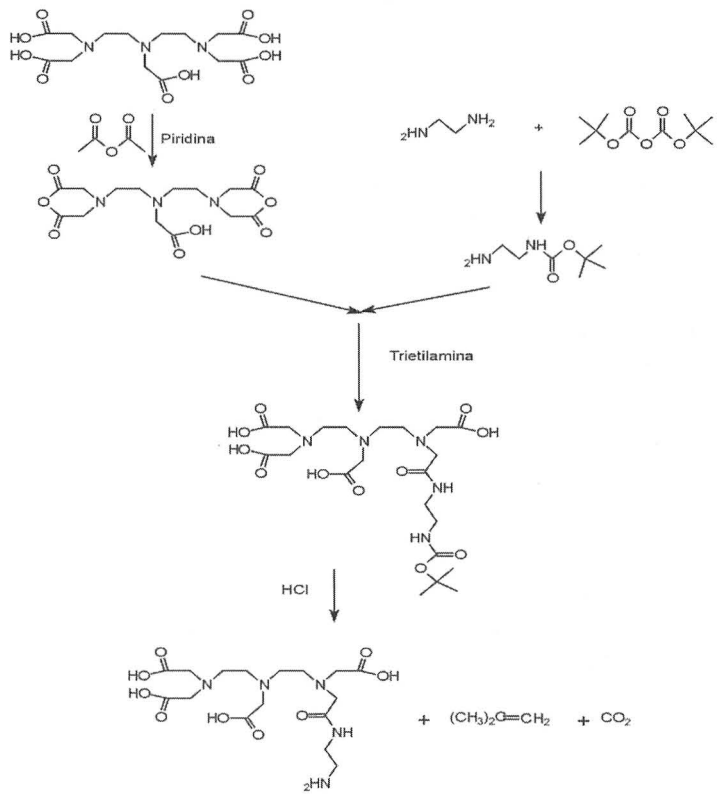


Figura 5 - Esquema de reacção de síntese de $DTPANH_2$.

No nosso grupo prepararam-se vários derivados de dextrano com DTPA, tendo como objectivo a síntese de um conjugado com baixo grau de reticulação contendo o quelato ligado por apenas uma ligação biodegrádavel, uma ligação amida, mas não demasiado instável hidroliticamente, como se mostra nas figuras 5 e 6 os quais foram caracterizados por Cromatografia de Exclusão Molecular e Ressonância Magnética Nuclear. Os respectivos complexos foram

caracterizados por estudos de NMRD e farmacocineticos. Este trabalho será descrito seguidamente.

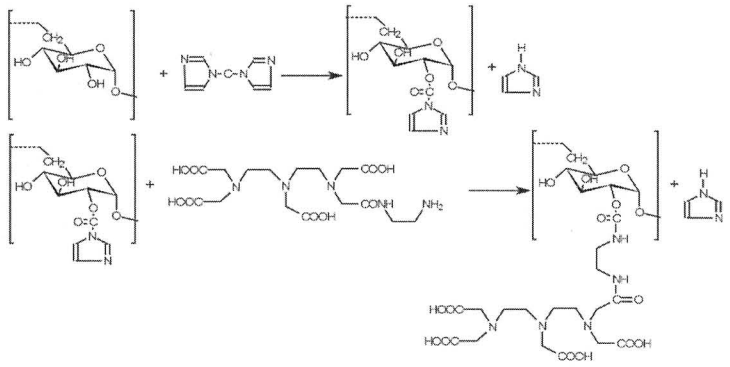


Figura 6 - Reacção do dextrano com DTPA-NH_2 por activação com CDI.

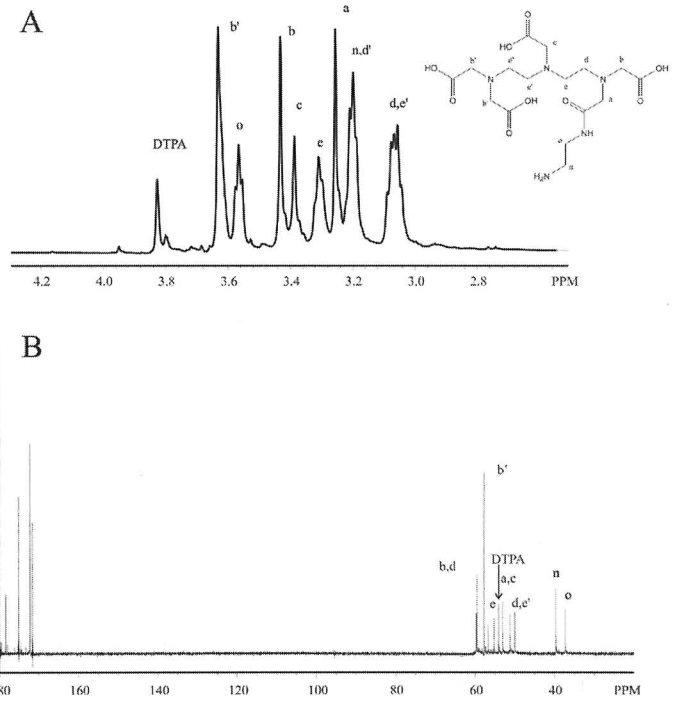


Figura 7 – Espectros de RMN de DTPANH_2: A: Espectro de ^{1}H-RMN em D_2O+NaOD (0.01M) a 25ºC, pH7.61; B: Espectro de ^{13}C-RMN em D_2O+NaOD (0.01M) a 25ºC, pH 7.65.

O dextrano de peso molecular 40 kDa apresentou-se como o polissacarídeo adequado para a conjugação de quelatos de Gd(III). Com esta derivatização o complexo de DTPA ficou ligado ao polissacarídeo por uma ligação biodegradável, uma amida, para impedir uma retenção prolongada dos complexos metálicos no organismo. A sua caracterização por RMN e o tamanho molecular dos conjugados macromoleculares apresentam-se de seguida.

A figura 7 representa os espectros de ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR do derivado obtido DTPANH$_2$. Apenas os grupos metilenos podem ser atribuídos com base nos espectros de HMQC obtidos nas regiões entre δ 0 e 70 ppm (dados não mostrados). Neste espectros podemos observar um sinal a δ 55.2 ppm no espectro de ^{13}C e um sinal alargado a δ 3.8 ppm no espectro de protão, que poderão ser atribuídos aos grupos metileno de quelato DTPA não modificado (sobretudo aos braços carboxílicos). Estes desvios estão de acordo com as curvas de titulação protónica de DTPA observadas por Geraldes *et al.* [62]. Dos valores de integração deste sinal no espectro de ^{1}H-NMR estimou-se uma pureza de 91% para o derivado DTPA-NH$_2$.

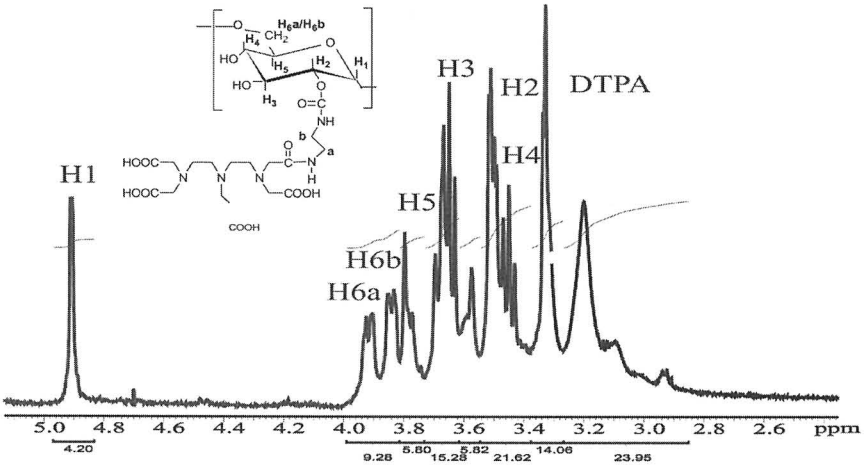


Figura 8 – Espectro de ^{1}H-NMR do Dextrano-DTPA-NH$_2$ com grau de derivatização de 71% , em D$_2$O+NaOD a 25°C, pH 7.0.

A figura 8 mostra o espectro de ^{1}H-RMN do conjugado dextrano-DTPA-NH$_2$ com 71% de substituição, definido como unidades de DTPA-NH$_2$/unidades de glicose. O grau de derivatização foi calculado com base na integração do sinal do protão anómerico do dextrano, a δ 4.9ppm e na integração total dos sinais do dextrano e DTPA, os quais se sobrepõem entre δ

2.8-4.1ppm. O valor do integral do sinal do protão anómerico pode ser usado para calcular o integral dos restantes protões do dextrano, cujo total pode ser subtraído ao integral total dos sinais entre δ 2.8 e 4.1ppm, fornecendo o valor do integral das ressonâncias dos protões do DTPA conjugado.

Os pesos moleculares médios dos derivados de dextrano mostram-se na tabela I. Foram calculados os valores teóricos de M_w e M_n para os vários derivados de dextrano-DTPA com base nos graus de substituição obtidos pela análise dos respectivos espectros de ^{1}H-RMN. Como se pode observar os valores experimentais de peso molecular destes derivados foram superiores aos calculados teoricamente. Observa-se também um incremento no índice de hetero-regularidadede destes compostos, cujo valor é superior a 2 em alguns derivados, comparado com o valor de 1.6 para o dextrano de partida. Estes resultados indicam que poderá ter havido alguma reticulação do polissacarídeo possibilitando a formação de cadeias de maior peso molecular.

TABELA I. Pesos moleculares aparentes dos derivados de dextrano DTPA-NH_2.

	Calculados			NaCl 0.5M		
Polímero	M_w	M_n	I	M_w	M_n	I
Dextrano-DTPA-NH_2 A	47010	29380	1.6	52780	27900	1.9
Dextrano-DTPA-NH_2 B	51670	32290	1.6	80270	38180	2.1
Dextrano-DTPA-NH_2 C	75040	46900	1.6	78310	38470	2.0
Dextrano-DTPA-NH_2 D	99340	62090	1.6			
Dextrano				32670	20740	1.6

a- Com base nos graus de derivatização calculados por ^{1}H RMN.
I-ìndice de índice de hetero-regularidade

O DTPA-NH_2 possui quatro funções carboxílicas que poderão ter sido também activadas por CDI que não tivesse reagido com o dextrano. Isto poderá ocorrer sobretudo quando se utilizam concentrações de CDI mais elevadas. Os

grupos carboxílicos activados podem reagir posteriormente com os grupos hidroxilo livres do dextrano, e deste modo reticular o polissacarídeo.

Os perfis de volume hidrodinâmico obtidos em tampão fosfato 0.05M do dextrano e dos seus derivados de DTPA que se apresentam na figura 9 indicam que houve um pequeno aumento do volume para os derivados com maior grau de substituição. O aumento do volume destes compostos pode também ser explicado com base na presença de muitos grupos carboxílicos na forma de COO^- no polímero.

A comparação dos perfis dos volumes hidrodinâmicos dos derivados Dextrano-DTPANH$_2$ e destes derivados após complexação das funções carboxílicas por Gd^{3+} permite atribuir o aumento do volume à presença de cargas negativas nos polímeros. Na figura 10 observam-se os perfis de volume hidrodinâmico do derivado Dextrano-DTPA-NH$_2$ B e do seu complexo de Gd(III). O decréscimo observado mostra que a complexação reduz o tamanho molecular. Estes resultados confirmam que os derivados não complexados são realmente sujeitos a interacções electrostáticas que aumentam o volume das macromoléculas. Deste modo, a presença de carga negativa poderá também explicar a discrepância observada para os valores de pesos moleculares obtidos experimentalmente e os calculados para os derivados de Dextrano-DTPANH$_2$.

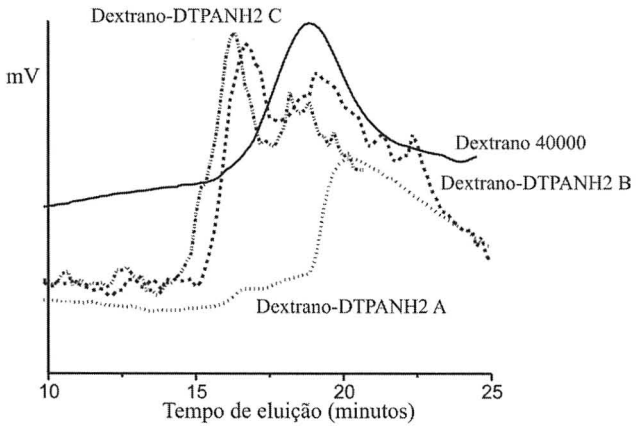


Figura 9 - Perfis de tempo de eluição do Dextrano 40000 (Sigma) e dos derivados de Dextrano-DTPANH2 (10 mg/mL tampão fosfato0.05M) em eluente tampão fosfato 0.05M, pH 7.2, e fluxo de 0.7mL/min.

A capacidade de complexação do ião Gd(III) pelos conjugados de dextrano foi estudada por medição do desvio químico do sinal de ^{17}O-RMN da água a

75°C, enquanto se procedia à titulação dos conjugados de dextrano-DTPANH$_2$ em soluções de D_2O com aliquotas sólidas de $GdCl_3.6H_2O$ a pH neutro.

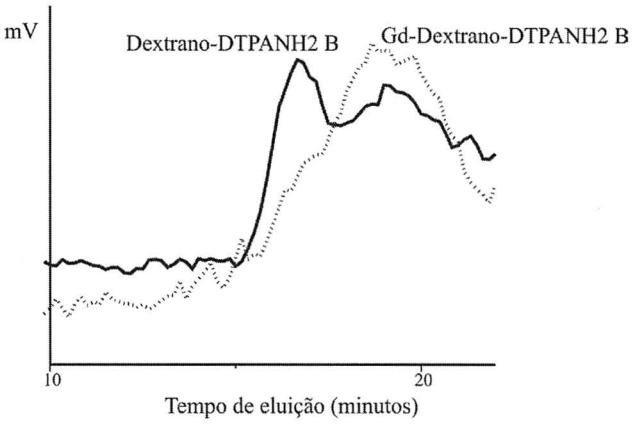


Figura 10 - Perfis de tempo de eluição do derivado dextrano-DTPANH$_2$ B e do complexo Gd-Dextrano-DTPANH$_2$ B (10 mg/mL tampão fosfato0.05M) em eluente tampão fosfato 0.05M, pH 7.2, e fluxo de 0.7mL/min.

Os resultados das diferentes titulações encontram-se sumariados na tabela II assim como os valores teóricos para uma complexação de 100% do DTPA conjugado ao dextrano tendo em conta o grau de substituição determinado por ^{1}H-RMN, para os vários conjugados.

TABELA II - Capacidade de complexação de Gd^{3+} dos conjugados Dextrano-DTPANH$_2$ determinada por titulação por desvio químico de ^{17}O da água e por análise de ICP.

Polímero	Conteúdo de $GdCl_3.6H_2O$ por g de polímero	Conteúdo de Gd^{3+} obtido por análise por ICP	Valores teóricos de complexaçãoa
Dextrano DTPANH$_2$ A	1.5 mmoles	0.210	4.3 mmoles
Dextrano DTPANH$_2$ B	0.98 mmoles	0.213	3.9 mmoles
Dextrano DTPANH$_2$ C	0.8 mmoles	0.372	2.7 mmoles
Dextrano DTPANH$_2$ D	--	0.356	2.0 mmoles

a-Tendo em conta o peso molecular médio por unidade de polímero calculado com base no grau de substituição obtido por 1H-RMN.

Estes resultados mostram que nem todo o DTPA conjugado tem capacidade de complexar o Gd^{3+}, apenas aproximadamente 33% do DTPA medido por ^{1}H-RMN foi ocupado com ião. O DTPANH2 conjugado com o dextrano deveria estar maioritariamente ligado por apenas uma ligação amida, tendo deste modo possibilidade de complexação com o ião metálico. De facto, estudos de complexação de monoamidas de DTPA com Gd^{3+} mostraram a formação de complexos muito estáveis em que o ião é octadentado pelo ligando[63]. Contudo, os resultados presentes indicam um baixo grau de complexação, que poderá ser explicado por impedimentos esteroquímicos do ião Gd^{3+} pelos grupos volumosos presentes nos conjugados ao polissacarídeo, ou por conjugação do $DTPANH_2$ através dos seus carboxilatos livres, inactivando deste modo o quelato por reticulação. Esta última hipótese é a mais provável, uma vez que se observam duas lombas nos perfis de volume hidrodinâmico dos conjugados. Este tipo de perfil foi obtido por Armitage *et al.* [37] para alguns ésteres de Gd-DTPA-Dextrano tendo sido atribuido a uma reticulação do polissacarídeo. A reticulação dos conjugados preparados neste trabalho advém da capacidade do CDI de participar como reagente de transferência de grupo imidazol, aumentando a reactividade dos ácidos carboxílicos.[63,64]

A complexação dos conjugados com Gd^{3+} para o seu isolamento, foi efectuada posteriormente em solução aquosa e à temperatura ambiente. O conteúdo de Gd^{3+} nestes complexos foi determinado por ICP, tendo-se observado nestas condições quantidades muito inferiores de ião metálico complexados pelos mesmos conjugados em relação às verificadas a 75°C. Este resultado poderá indicar que as condições de complexação não são tão favoráveis comparativamente com o método utilizado na titulação por ^{17}O, nomeadamente a temperatura. No entanto, a 75°C, o dextrano em solução é rapidamente hidrolisado, pelo que não foi possível utilizar estas condições no isolamento dos conjugados complexados com Gd^{3+}.

A relaxividade destes complexos foi estudada por NMRD. As formas dos perfis destes conjugados é característica de complexos paramagnéticos com rotação lenta, com um pico entre 10 e 100 MHz (figura 11). As relaxividades totais são inferiores às esperadas para conjugados de pesos moleculares elevados como os que se sintetizaram. A 10 Mhz os valores de r_1 são 7.9 $mM^{-1}\ s^{-1}$, 5.8 $M^{-1}s^{-1}$ e 9.0 $mM^{-1}s^{-1}$ para os conjugados de Gd-Dextrano-$DTPANH_2$ A , B e C , respectivamente. No entanto, valores similares de relaxividade foram observados por Armitage *et al.* [37] para os ésteres de Gd-DTPA-dextrano (8.7$mM^{-1}s^{-1}$ a 25°C e 2,3T (100Mhz), e por Chu *et al.*[61]

para derivados amida de Gd-DTPA-Dextrano com pesos moleculares da ordem dos 6000Da ($8.4mM^{-1}s^{-1}$ a 25ºC e 0.23T(10Mhz).

Como esperado, o conjugado com maior grau de derivatização e elevado conteúdo do ião Gd^{3+}, Gd-Dextrano-DTPANH_2 C, mostrou valores mais elevados de relaxividade. O aumento no grau de substituição levou a uma redução dos movimentos locais no polímero, devido a impedimentos estéreos e contribuiu para um aumento do tempo de correlação rotacional que afecta directamente a relaxividade. O baixo conteúdo de Gd^{3+}, observado nos restantes conjugados poderá explicar as suas baixas relaxividades.

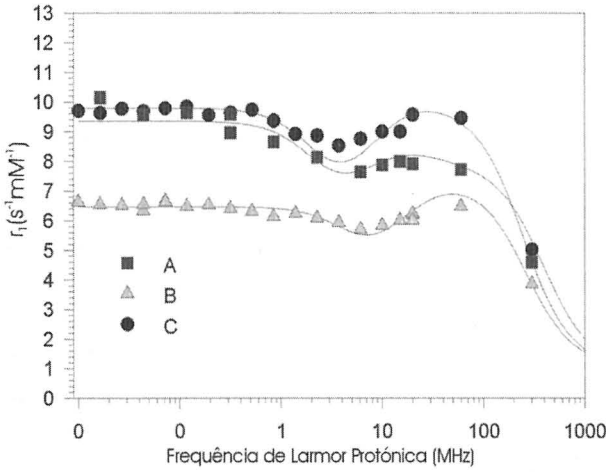


Figura 11 – Perfis de NMRD a 37ºC de (A) Gd-Dextrano-DTPANH_2-A; (b) Gd-Dextrano-DTPANH_2-B; (C) Gd-Dextrano-DTPANH_2-C.

Os estudos de farmacocinética foram efectuados apenas para o conjugado de maior relaxividade, o Gd-Dextrano-DTPANH_2 C (figura 12). A eliminação observada para este conjugado é muito mais lenta ($T_{e1/2}$=229.5 min) que a de Gd-DTPA para o qual o valor de $T_{e1/2}$ é de 16.6 minutos, assim como, o valor da *clearance* é muito inferior (Cl_{tot}=0.4 ml kg^{-1} min^{-1}) que o do Gd-DTPA (Cl_{tot}=13.49 ml kg^{-1} min^{-1}). Estes resultados mostram que este polímero tem um elevado tempo de vida na circulação e poderá ser utilizado como agente de contraste para Imagiologia médica mas mais especificamente para Angiografia de Ressonância Magnética.

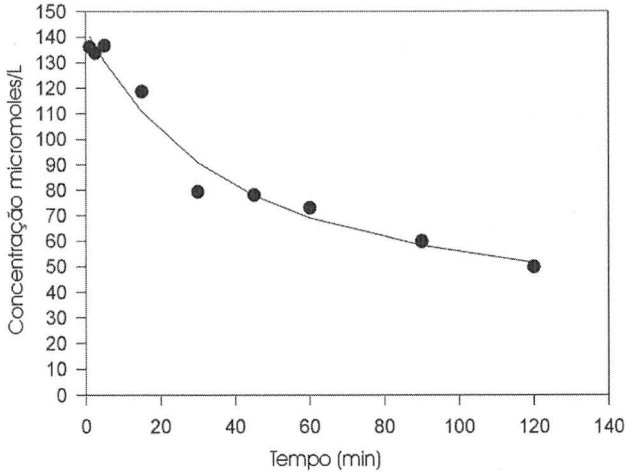


Figura 12 – Farmacocinética de Gd-Dextrano-DTPANH2-C em ratos Wistar.

Em conclusão deste trabalho tentámos sintetizar novos biomateriais como agentes de contraste de DTPA de elevado peso molecular utilizando dextrano. Devido à dificuldade de impedir a ligação múltipla do quelato, e assim a sua reticulação, iniciou-se um procedimento para derivatizar o DTPA com apenas uma função reactiva por molécula. Esta abordagem foi conseguida por introdução de uma função amina ligada por um braço extensor a um dos grupos carboxílicos do quelato. Esta derivatização do DTPA foi efectiva e elevados graus de susbstituição foram conseguidos. No entanto a capacidade de complexação de Gd^{3+} por estes conjugados foi baixa, sobretudo devido a impedimentos esteéreos nos conjugados. Os resultados de SEC mostraram também alguma reticulação dos polissacarídeos pelos grupos carboxílicos livres do $DTPANH_2$. O baixo conteúdo de Gd^{3+} reflectiu-se nos valores de relaxividades que foram inferiores aos esperados tendo em atenção os pesos moleculares e elevados graus e aos elevados graus de substituição dos conjugados. No entanto, a relaxividade obtida para o conjugado Gd-Dextrano-$DTPANH_2$ C foi superior ao agente de contraste de baixo peso molecular Gd-DTPA. Os estudos de farmacocinética deste conjugado mostrou um tempo de vida prolongado na circulação sanguínea, o que significa que este agente de contraste é eliminado lentamente do sistema circulatório, como seria de esperar pelo seu peso molecular. Este resultado significa que o conjugado é muito promissor em aplicação como agente de contraste para Imagiologia Médica.

IV — BIBLIOGRAFIA

[1] Peppas, N.A.; Bures, P.; Leobandung, W.; Ichikawa, H. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *50*, 27-46.

[2] Peppas, N.A. Hydrogels. In: Biomaterials science: an introduction to materials in medicine; Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E., Eds; Academic Press, **1996**, pp. 60-64.

[3] Pitarresi, G.; Cavallaro, G.; Giammona, G.; De Guidi, G.; Salemi, M.G.; Sortino, S. *Biomaterials* **2002**, *23*, 537-550.

[4] Zhang, Y.; Chu, C.-C. J. Biomed. Mater. Res. **2001**, *59*, 318-328.

[5] Ferreira, L.; Vidal, M.M.; Gil, M.H. *Int. J. Pharm.* **2000**, *194*, 169-180.

[6] Bouhadir, K.H.; Alsberg, E.; Mooney, D.J. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2625-2633.

[7] Teijón, J.M.; Trigo, R.M.; Garcia, O.; Blanco, M.D. *Biomaterials* **1997**, *18*, 383-388.

[8] Moriyama, K. ; Ooya, T. ; Yui, N. *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.* **1999**, *10*, 1251-1264.

[9] Lee, K.Y.; Peters, M.C.; Anderson, K.W.; Mooney, D.J. *Nature* **2000**, *408*, 998-1000.

[10] Sood, A.; Panchagnula, R. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3275-3303.

[11] Chaignaud, B.E.; Langer, R.; Vacanti, J.P. In: *Synthetic biodegradable polymer scaffolds*; Atala, A., Mooney, D.J., Eds; Birkhäuser, Boston, **1997**, pp. 97-119.

[12] Griffith, L.G.; Naughton, G. *Science* **2002**, *295*, 1009-1014.

[13] Jen, A.C.; Wake, M.C.; Mikos, A.G. *Biotechnol. Bioeng.* **1996**, *50*, 357-364.

[14] Lee, K.Y.; Mooney, D.J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869-1879.

[15] Ferreira, L.; Vidal, M.M.; Geraldes, C.F.G.C.; Gil, M.H. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *41*, 15-24.

[16] Chen, X.; Martin, B.D.; Neubauer, T.K.; Linhardt, R.J.; Dordick, J.S.; Rethwisch, D.G. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *28*, 15-21.

[17] Patil, N.S.; Dordick, J.S.; Rethwisch, D.G. *Biomaterials* **1996**, *17*, 2343-2350.

[18] Schense, J.; Bloch, J.; Aebischer, P.; Hubbell, J. *Nature Biotechnol.* **2000**, *18*, 415-419.

[19] Sakiyama-Elbert, S.E.; Hubbell, J.A. *J. Control. Release* **2000**, *69*, 149-158.

[20] Dumitriu, S.; Vidal, P.F.; Chornet, E. *Polysaccharides in medicinal applications*; Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker, **1996**, pp.125-241.

[21] Kuo, C.K.; Ma, P.X. *Biomaterials* **2001**, *22*, 511-521.

[22] Halberstadt, C.; Austin, C.; Rowley, J.; Culberson, C.; Loebsack, A.; Wyatt, S.; Coleman, S.; Blacksten, L.; Burg, K.; Mooney, D.; Holder, W. *Tissue engineering* **2002**, *8*, 309-319.

[23] Koyano, T.; Minoura, N.; Nagura, M.; Kobayashi, K. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, *39*, 486-490.

[24] VandeVord, P.J.; Matthew, H.W.T.; DeSilva, S.P.; Mayton, L.; Luu, B.; Wooley, P.H. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *59*, 585-590.

[25] Luo, Y.; Kirker, K.R.; Prestwich, G.D. *J. Control. Release* **2000**, *69*, 169-184.

[26] Gamini, A.; Paoleti, S.; Toffanini, R. ; Micali, F. ; Michielin, L. ; Bevilacqua, C. *Biomaterials* **2002**, *23*, 1161-1167.

[27] Ferreira, L.; Gil, M.H.; Dordick, J.S. *Biomaterials* **2002**, *23*, 3957-3967.

[28] Ferreira, L. Enzymatic modification of carbohydrates with vinyl monomers. Application to the preparation of hydrogels. PhD dissertation. University of Coimbra, Portugal, **2003**.

[29] Ferreira, L.; Rafael, A.; Lamghari, M.; Barbosa, M.A.; Gil, M.H.; Cabrita, A.M.S.; Dordick, J.S. *J. Biomed. Mater. Res.* **2003** (aceite para publicação).

[30] Hovgaard, L.; Brøndsted, H. *J. Control. Release* **1995**, *36*, 159-166.

[31] Mehvar, R. *J. Control. Release* **2000**, *69*, 1-25.

[32] Vervoort, L.; van den Mooter, G.; Augustijns, P.; Busson, R.; Toppet, S.; Kinget, R. I *Pharm. Res.* **1997**, *14*, 1730-1737.

[33] Lauffer, L. B.. *Chem. Rev.* **1987**, *87(5)*, 901-927.

[34] Peters, J.A., Huskens, J., Raber, D.J.. *Prog. Magn. Reson. Spectrosc.,* **1996** *28(3/4)*, 283-350.

[35] Aime, S., Botta, M., Fasano, M., Terreno, E.. *Chem. Soc. Rev.,* **1998**, *27,* 19-29.

[36] Caravan, P., Ellison, J.J., McMurry, T.J., Lauffer, L.B.. *Chem. Rev,* **1999**, *99.* 2293-2352.

[37] Armitage, F.E., Richardson, D.E., Li, K.C.P., *Bioconjug. Chem.,* **1990**, *1(6)*: 365-374.

[38] Meyer, D., Schaefer, M., Bouillot, A., Beaute, S. and Chambon, C., *Invest. Radiol.,* **1991**, *26,* S50-52.

[39] Rongved, P., Lindberg, B., Klaveness, J., *Carbohydr. Res.,* **1991**, *214(2):* 325-330.

[40] Rongved, P., Klaveness, J., *Carbohydr. Res.,* **1991**, *214(2):* 315-323.

[41] Rongved, P., Fritzell, T. H., Strande, P. and Klaveness, J., *Carbohydr. Res.,* **1996**, *287,* 77-89.

[42] Corot, C., Schaefer, M., Beauté, S., Bourrinet, P., Zehaf, S., Bénizé, V., Sabatou, M., Meyer, D., *Acta Radiológica,* **1997**, *38(suppl 412),* 91-99.

[43] Rebizak, R., Schaefer, M., Dellacherie, E., *Bioconjug. Chem.,* **1997**, *8(4),* 605-610.

[44] Rebizak, R., Schaefer, M., Dellacherie, E., *Bioconjug. Chem.* **1998**, *9(1),* 94-99.

[45] Rebizak, R., Schaefer, M., Dellacherie, E., *Eur. J. Pharm. Sci.* **1999**, *7(3),* 243-248.

[46] Corsi, D.M., Vander Elst, L., Muller, R.N., van Bekkum, H., Peters, J.A., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7(1),* 64-71.

[47] Lauffer, R.B., Brady, T.J., Brown, R.D., 3rd, Baglin, C., Koenig, S.H., *Magn. Reson. Med.* **1986**, *3(4),* 541-548.

[48] Schmiedl, U., Organ, M., Paajanen, H., Marotti, M., Crooks, L.E., Brito, A.C., Brasch, R.C., *Radiology* **1987**, *162,* 205-210.

[49] Fossheim, S.L., Kellar, K.E., Mansson, S., Colet, J.M., Rongved, P., Fahlvik, A.K., Klaveness, J., *J. Magn. Reson. Imaging* **1999**, *9(2),*295-303.

[50] Sieving, P.F., Watson, A.D., Rocklage, S.M., *Bioconjug. Chem. 1,* **1990**, 65-71.

[51] Schuhmann-Giampieri, G., Schmitt-Willich, H., Frenzel, T., Press, W. R., Weinmann H. J., *Invest. Radiol.,* **1991**, *26(11),* 969-974.

[52] Spanoghe, M., Lanens, D., Dommisse, R., Van der Linden, A., Alderweireldt, F., *Magn. Reson. Imaging* **1992**, *10(6),* 913-917.

[53] Desser, T. S., Rubin, D. L., Muller, H. H., Qing, F., Khodor, S., Zanazzi, G., Young, S. W., Ladd, D.L., Wellons, J. A., Kellar, K. E., Toner, J., Snow, R., *J. Magn. Reson. Imaging* **1994**, *4(3),* 467-472.

[54] Aime, S., Botta, M., Crich, S.G., Giovenzana, G., Palmisano, G., Sisti, M., *Bioconjug. Chem.* **1999**, *10(2),* 192-199.

[55] Mehvar, R., Shepard, T. L., *J. Pharm. Sci.* **1992** , *81,* 908-912.

[56] Poznansky, M. J., Juliano, R. L., *Pharmacol. Rev.* **1984**, *36(4),* 277-336.

[57] Burnham, N. L., *Am. J. Hosp. Pharm.* **1994**, *51(2),* 210-8.

[58] Schacht, E., Vermeersch, J., Vandoorne, F., Vercauteren, R.,Remon, J. P., *J. of Control. Rel.* **1985**, *2,* 245-256.

[59] Vandoorne, F., Vercauteren, R., Permentier, D.,Schaefer, M., *Makromol. Chem.* **1985**, *186,* 2455-2460.

[60] Arranz, F., Sanches-Chaves, M., Ramirez, J. C. , *Die Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *194,* 79-89.

[61] Chu, W.J., Elgavish, G.A., *NMR Biomed.* **1995**, *8(4),* 159-163.

[62] Geraldes, C.F.G.C., Urbano, A.M., Alpoim, M.C., Sherry, A.D., Kuan, K.T., Rajagopalan, R., Maton, F., Muller, R.N., *Magn. Reson. Imaging* **1995**, *13(3),* 401-420

[63] Ibarra, C.A., Rodriguez, R.C., Monreal, M.C.F., Navarro, F.J.G., Tesorero, J.M., *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5620-5623.

[64] Fustero, S., Diaz, M.D., *Tetrahedron Letters* **1993**, *34(4)*, 725-728.

ÍNDICE DE AUTORES

Alcácer, L.	IV.2	*Ioanitescu, A.I.*	IV.4
Alves, N.M.	III.1	*Lima, J.C.*	III.6
Barros, A.	V.3	*Lindman, B.*	III.2
Barros, S.C.	IV.3	*Lopes da Silva, J.A.*	V.2
Bordado, J.C.	II.2	*Maçanita, A.L.*	III.6
Brett, C.M.A.	IV.4	*Mafra, I.*	V.3
Burrows, H.D.	I e IV.1	*Mano, J.F.*	III.1
Cardoso, S.	V.3	*Martinho, J.M.G.*	III.7
Cardoso, S.M.	V.2	*Martins, J.A.P.*	III.5
Carlos, L.D.	III.8	*Mavhado, A.V.*	II.4
Charas, A.	IV.2	*Miguel, M.G.*	III.2
Clara, M.N.	II.2	*Monteiro, S.R.*	V.2
Coimbra, M.A.	V.3	*Moreno, M.J.*	I
Costa, A.R.	II.3	*Morgado, J.*	IV.2
Covas, J.A.	II.4	*Nunes, F.*	V.3
Cruz Pinto, J.J.C.	III.5	*Oliveira, M.J.*	II.5
Cunha, A.M.	II.5	*Pascoal Neto, C.*	V.1
de Zea Bermudez, V.	III.8	*Pereira, H.M.N.*	V.4
Delgadillo, I.	V.3	*Piérola, I.F.*	III.6
Denchev, Z.	II.5	*Pina, J.*	IV.1
Dias, F.B.	III.6	*Pinho, M.N.*	II.3
Dias, R.	III.2	*Pirraça, S.*	III.7
Dionísio, M.	III.1	*Queiroz, D.*	II.3
Domingues, M.R.	V.3	*Rebelo, L.P.N.*	III.3
Duarte, M.G.	V.5	*Rosa, M.*	III.2
Evtuguin, D.	V.1	*Rosário Ribeiro, M.*	II.1
Farinha, J.P.S.	III.7	*Santos, J.M.*	II.1
Ferreira, D.	V.3	*Seixas de Melo, J.*	I e IV.1
Ferreira, L.	V.5	*Silva, M.M.*	IV.3
Ferreira, P.	II.2	*Smith, M.J.*	IV.3
Geraldes, C.F.G.	V.5	*Sousa, H.C.*	III.3
Gil, M.H.	I, II.2 e V.5	*Tavares, C.*	V.2
Godinho, M.H.	III.4	*Thiemann, C.*	IV.4
Graça, J.A.R.	V.4	*Viana, J.C.*	II.5
Horta, A.	III.6		

Série

Ensino

•

Coimbra
Imprensa da Universidade

2004