

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

JORGE FERNANDES FILHO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ALGINATO DE SÓDIO E PEDOT:PSS PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**

SOROCABA - SP

2019

JORGE FERNANDES FILHO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ALGINATO DE SÓDIO E PEDOT:PSS PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais. Área de concentração em Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Henriques Longaresi

Sorocaba - SP

2019

Filho, Jorge Fernandes

Caracterização de filmes de alginato de sódio e PEDOT:PSS para potencial aplicação em dispositivos eletrocromáticos / Jorge Fernandes Filho. -- 2019.

89 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Dr. Aparecido Junior de Menezes, Co-orientador Dr. Rafael Henriques Longaresi

Banca examinadora: Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis, Dr. Robson Valentim Pereira

Bibliografia

1. Caracterização de filmes de alginato de sódio e PEDOT:PSS. 2. Dispositivo eletrocromático. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jorge Fernandes Filho, realizada em 25/03/2019:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes
UFSCar

Prof. Dr. Rolsom Valentim Pereira
UFRJ

Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis
UFSCar



Dedico este trabalho a minha família e amigos
os quais nunca duvidaram que seria possível conciliar
várias tarefas ao mesmo tempo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por permitir que tudo que eu precisava fosse conseguido;

Agradeço aos meus pais, Jorge e Ana Lúcia, que fizeram todo o esforço para que eu pudesse chegar aonde cheguei;

Agradeço ao meu irmão, Ruan, por criar uma competição saudável por todos esses anos;

Agradeço à minha esposa, Débora, pelo incentivo que tem dado até hoje;

Agradeço aos meus amigos da eterna graduação Samir Leite, Marcolino, Bia e Luiz pelas dicas importantes para a realização deste trabalho;

Agradeço aos meus amigos do mestrado, Antônio, Dooouglas, Rafael, Jéssica, Acasio, que me deixavam a par das informações e dos prazos;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Rafael H. Longaresi, vulgo KLB, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, bem como pelos conselhos das intermináveis idas para São Carlos;

Ao meu orientador Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes por me aceitar como orientando e pelas inestimáveis contribuições;

A todo o pessoal do grupo de polímeros Bernhard Gross do IFSC-USP, em especial ao Bruno Bassi, ao prof Dr. Gregório Couto Faria, ao Adriano e ao Manuel pela ajuda na produção dos filmes, medidas elétricas e as caracterizações de uma forma geral;

Ao pessoal da FACENS, em especial à Sandra e ao Caio pela ajuda das medidas de DR-X, FTIR e DSC;

Ao prof Walter e ao Thiago, ambos da UFSCar Sorocaba pelo fornecimento do alginato de sódio.

Ao pessoal da UFSCar Sorocaba, pelos ensinamentos, e em especial ao Ronaldo e suas contribuições para o uso dos laboratórios;

A todos os professores e amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu chegasse até aqui e pudesse realizar este trabalho.

Por último, mas não menos importante, a todos aqueles que acharam que seria impossível fazer graduação, trabalhar, fazer mestrado, estágio, cuidar da casa e de uma esposa grávida tudo ao mesmo tempo.

*“Posso pressentir o perigo e o caos
e ninguém agora vai me amedrontar;
com a minha mente, vou a mil lugares
e a imaginação me dá forças pra voar”*

Yukinojo Mori

RESUMO

FILHO, J. F. Caracterização de filmes de alginato de sódio e PEDOT:PSS para potencial aplicação em dispositivos eletrocromicos. 2019. 88f Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

Palavras-chaves: Condutores. Polímeros. Alginato. PEDOT:PSS. Eletrocromico;

Polímeros semicondutores, da qual o Poli (3,4-etilenodioxítiofeno) PEDOT, em associação com PSS Poli (4- ácido estirenosulfônico) PEDOT:PSS, são uma classe de materiais que associam as propriedades encontradas em plásticos com as características elétricas presentes nos metais. A união com o alginato de sódio, que é um polímero de fonte renovável, permite a criação de filmes homogêneos que, quando submetidos à passagem de corrente elétrica, mudam a intensidade de absorção de luz. A investigação das propriedades elétricas resultantes, bem como das características morfológicas do material e a montagem de um dispositivo eletrocromico, são os objetos de estudo deste trabalho. Os filmes foram montados utilizando o método de evaporação de solvente, *casting*, a partir de soluções aquosas da mistura de PEDOT:PSS e Alginato de sódio em diversas proporções. Análises da curva tensão *versus* corrente mostraram uma dependência da concentração de PEDOT:PSS para o aumento da condutividade do filme formado. Análises perfilométricas mostraram que a técnica *casting* produziu filme de cerca de 1000 nm e a técnica *spin casting* os filmes produziu filmes com cerca de 250nm de espesura; a difratometria de Raio-X (DRX) mostrou que o material é predominantemente amorfo; medidas de espectroscopia UV-Vis indicaram que há uma maior absorção de energia luminosa no padrão RGB é no comprimento de 650 nm; imagens na microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a homogeneidade dos componentes na formação dos filmes e a microscopia óptica mostrou a continuidade dos filmes formados. Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostraram que as bandas de absorção são equivalentes às encontradas na literatura. Desta forma, o material sintetizado apresenta as características adequadas para a construção de um dispositivo eletrocromico.

ABSTRACT

FILHO, J. F. Characterization of sodium alginate and PEDOT: PSS films for potential application in electrochromic devices. 2018. 88f. Dissertation (Master) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

Keywords: Conductors. Polymers. Alginate. PEDOT: PSS. Electrochromic;

Polymer (3,4-ethylenedioxythiophene) in association with PSS Poly (4-styrenesulfonic acid) PEDOT: PSS, are a class of materials that associate properties found in plastics with electrical characteristics present in metals. The union with sodium alginate, which is a renewable source polymer, found in marine algae, allows the creation of homogeneous films which, when doped under the action of passing electric current, change their colors. The investigation of the resulting electrical properties, as well as the morphological characteristics of the material and the assembly of an electrochromic device, are the main objectives of this work. The films were assembled using the solvent evaporation method, casting, from aqueous solutions of the mixture of PEDOT: PSS and sodium alginate in various proportions. Analysis of the voltage versus current curve showed a dependence on the PEDOT: PSS concentration for the increase of the conductivity of the formed film. Profile analysis showed that the coating technique produced film of about 1000 nm and the technique spin casting the films produced films with about 250nm of thickness; RX diffractometry (DRX) revealed that the material is predominantly amorphous; UV-Vis absorbance measurements indicated that there is greater absorption of light energy in the RGB pattern is in the length of 650 nm; images from scanning electron microscopy indicated the homogeneity of the components in the formation of the films and the optical microscopy showed the continuity of the films formed. Infrared spectroscopy with Fourier transform FTIR analyzes demonstrated that the absorption bands are equivalent to those found in the literature. In this way, the synthesized material presents suitable characteristics to be applied in the construction of an electrochromic device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de utilização de polímeros de fontes renováveis.....	21
Figura 2 – Ácido Algínico	22
Figura 3 - Distribuição das espécies de Sargassum ao longo costa brasileira.....	24
Figura 4 - Estrutura das algas marrons.	25
Figura 5 - Estrutura dos ácidos a) manurômicos, b) gulurônicos, c) formação dos blocos M,G e GM e d) exemplo de arranjo entre os blocos M e G.....	28
Figura 6 – Alginato Bacteriano Acetilado.	29
Figura 7 - Formação da rede de gel de alginato de cálcio.	30
Figura 8 - Alginato de sódio.	31
Figura 9 - Estrutura de alguns polímeros conjugados.	33
Figura 10 - Ligação simples e duplas alternadas	35
Figura 11 - Bandas LUMO e HOMO e o <i>band gap</i>	37
Figura 12 - Processo de oxidação do PSS ao PEDOT.	38
Figura 13 - Representação esquemática das moléculas de PEDOT:PSS presentes no filme de Alginato/PEDOT:PSS. Em (a) filme não percolado e em (b) filme percolado.	39
Figura 14 - Simulação computadorizada da estrutura do PEDOT:PSS.	40
Figura 15 - Filme de PEDOT:PSS, nos estados oxidado (a) e reduzido (b).....	41
Figura 16 - Estrutura química do a) glicerol e b) etilenoglicol.....	44
Figura 17 - Representação da fase dispersa e fase matriz no compósito.	46
Figura 18 - Soluções nas diferentes concentrações de PEDOT:PSS.	48
Figura 19 - Exemplo de a) filmes com deposição <i>spin casting</i> e b) equipamento para a produção dos filmes	49
Figura 20 - Espectrofotômetro Hitachi U-2900.....	49
Figura 21 - Máscara para deposição dos eletrodos metálicos do lado esquerdo(a) e filme metalizado do lado direito(b).....	50
Figura 22 - Montagem do equipamento para medidas elétricas.	51
Figura 23 - Equipamento a) Dectak para medidas perfilométricas e b) filme utilizado para medir a espessura.....	52
Figura 24 - a) Microscópio Eletrônico de Varredura e b) amostras depositadas sobre a fita de carbono dentro do MEV.....	53
Figura 25 - Equipamento de Difractometria de Raio-X.....	54

Figura 26 - Microscópio óptico.	55
Figura 27 – Espectrômetro de Infravermelho	56
Figura 28 – Espectro de absorção UV-VIS dos filmes.....	57
Figura 29 - Comparativo entre trabalhos Colucci (2016) e Carr (2015).....	58
Figura 30 - Comparativo entre trabalhos Colucci (2016) e Carr (2015).....	59
Figura 31 - Espessura dos filmes pelas técnicas spin casting e pela técnica casting	60
Figura 32 - Aumento de 40x nos filmes.....	62
Figura 33 - Amostra de Alginato no MEV a) com energia de 4,00 KV e aumento de 20,00 KX e b) com energia de 4,00 KV e aumento de 1,00 KX.....	65
Figura 34 - Amostras de 100 % PEDOT:PSS a) com energia de 4,00 KV e aumento de 125,45 KX e b) com energia de 4,00 KV e aumento de 100,00KX.....	67
Figura 35 - Imagem de um filme de PEDOT:PSS por MEV	68
Figura 36 - Amostras com a)10% com energia de 4,00KV e aumento de 80,00 KX, b) 30% com energia de 4,00KV e aumento de 50,00 KX e c) 60% com energia de 4,00KV e aumento de 80,00 KX.....	69
Figura 37 - Curva IxV para a amostra 30% PEDOT:PSS para todas as razões de aspecto utilizadas.....	71
Figura 38 - Curva condutividade em função da concentração dos filmes para todas as amostras estudadas.....	73
Figura 39 - Difractogramas de Raio-X.....	74
Figura 40 - Cristalinidade em função da porcentagem de PEDOT:PSS.....	75
Figura 41 - Espectroscopia de FTIR.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PSS - Poli(estirenosulfonado)

LUMO - (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

HOMO - (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DR-X – Difractometria de Raio-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

UV-Vis – Ultra Violeta-Visível

DC – Corrente Contínua

GPTMS – 3-glicidoxipropil-trimetilsilano

DDP – Diferença de potencial

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 - Objetivo Geral.....	19
2.2 - Objetivos Específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 - Polímeros Renováveis.....	20
3.1.1 - Ácido Algínico	21
3.1.2 – Alginato de algas marinhas	23
3.1.3 – Alginato bacteriano	25
3.1.4 - Estrutura Química dos Alginatos	26
3.1.5 - Alginato de sódio	30
3.2 - Polímeros Condutores	31
3.2.1 - Polímeros Conjugados	34
3.2.2 - Teoria de Bandas	35
3.2.3 - Teoria estatística de condução eletrônica	38
3.2.4 - PEDOT:PSS	39
3.2.5 - Dispositivo Eletrocromico	41
3.3 - Plastificantes.....	42
3.3.1 - Glicerol e etilenoglicol	44
3.4 - Compósitos.....	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1- Materiais e reagentes	47
4.2- Limpeza dos substratos de vidro	47
4.3 - Preparo das soluções	47
4.4 - Amostras para espectroscopia UV-VIS.....	48
4.5 - Amostras para determinação da condutividade elétrica	49
4.6 - Amostras para a determinação da perfilometria	51
4.7 - Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.8 - Amostras para medidas de difração de Raio-X	53
4.9 - Amostras para medidas de Microscopia Óptica.....	54
4.10 - Amostras para Análise de Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55

5 RESULTADOS.....	57
5.1 - Espectroscopia de Absorção UV-VIS	57
5.2 - Caracterização Perfilométrica.....	59
5.3 - Caracterização por Microscopia Óptica	62
5.4 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	64
5.5 - Caracterização Elétrica Tensão <i>versus</i> Corrente.....	70
5.6 - Caracterização DRX	73
5.7 - Caracterização FTIR.....	76
6 CONCLUSÃO	78
7 REFERÊNCIAS.....	79

1 - INTRODUÇÃO

Desde os primórdios das civilizações, o homem sempre teve como principal problema para avanço tecnológico, a disponibilidade de energia através de seus mecanismos de conversão. O fogo, principal fonte de energia no início dos tempos, era primordialmente utilizado para aquecimento. Atualmente, embora haja fontes alternativas de geração e armazenamento de energia, o homem continua a buscar novos dispositivos que tenham maior eficiência na conversão de um tipo de energia para outro, com o objetivo de aprimorar a vida cotidiana.

Os dispositivos eletrocromicos, são dispositivos eletrônicos que possuem a capacidade de absorver mais ou menos luz quando por ele é passado uma corrente elétrica (CARR, 2014). São utilizados, por exemplo, em janelas inteligentes (*smart glass*) que proporcionam o escurecimento dos ambientes quando é necessário e voltam a ficar transparentes quando já não é mais preciso. Para que haja essa passagem de corrente elétrica, o material deve ser um condutor ou semicondutor elétrico e, ainda, possuir propriedades ópticas para alterar a sua coloração.

Diante dessas características necessárias para a sua construção, os metais não podem ser utilizados, já que não mudam de coloração com a passagem de corrente elétrica. Entretanto, alguns polímeros possuem a capacidade de alterar a coloração quando submetidos à passagem de corrente elétrica, mesmo sendo predominantemente considerados isolantes.

Os polímeros são materiais formados por uma união de pequenas partes chamadas meros, daí o nome poli-meros. Por serem predominantemente isolantes são amplamente utilizado no encapsamento de fios condutores, no cabo de chaves e ferramentas elétricas, na carcaça de equipamentos elétricos, etc (CANEVAROLO, 2006). Essa utilização dos polímeros isola as partes elétricas dos componentes impedindo que os usuários sejam atingidos por choques elétricos no manuseio de ferramentas e equipamentos.

A ideia de associar as propriedades elétricas encontradas nos metais aos materiais poliméricos, por muito tempo, foi o objetivo principal de dezenas de cientistas em seus laboratórios de pesquisas (COLUCCI, 2016). A ideia era que os polímeros pudessem contribuir com suas propriedades na construção de dispositivos

eletrônicos, já que são materiais que necessitam de menores temperaturas de processamento e manuseio, possuem baixa densidade (BRITO, 2011), entre outras propriedades importantes no emprego na eletrônica.

De certa maneira, alguns semicondutores orgânicos poliméricos atendem aos requisitos para a construção destes dispositivos eletrocromicos. Eles por serem semicondutores elétricos farão a condução eletrônica e por terem a propriedade de alterar a capacidade de absorção de luz ao receberem uma corrente elétrica, satisfazem as necessidades para a construção do dispositivo (AUGUSTO, 2012).

Nessa pesquisa, associamos o polímero de fonte natural alginato com o polímero condutor PEDOT:PSS, com o objetivo de estudar as propriedades elétricas de filmes do compósito Alginato/PEDOT:PSS e criar um dispositivo que mude de cor quando uma diferença de potencial é aplicada entre seus terminais ocasionando a passagem de corrente.

Desta forma, no compósito, o alginato tem a função de formar um filme resistente e transparente no espectro UV-Vis e o PEDOT:PSS de conduzir corrente elétrica, alterando sua cor. A associação dos dois possibilita a criação de um dispositivo eletrocromico.

Para uma compreensão acerca do que será exposto, este trabalho foi dividido nos tópicos a seguir, sendo a Introdução já apresentada.

- ❖ 2 - *Objetivos*, onde é exposto o objetivo geral e específicos do estudo;
- ❖ 3 - *Revisão Bibliográfica*, contendo os conceitos teóricos em que se baseiam o trabalho e são expostos de forma a contribuir para a compreensão da ciência utilizada;
- ❖ 4 - *Materiais e Métodos*, onde são expostos os materiais utilizados e a metodologia empregada para obtenção dos resultados;
- ❖ 5 - *Resultados e discussões*, são apresentadas caracterizações realizadas e os seus resultados obtidos, juntamente com as discussões baseadas na literatura sobre o que foi observado;

- ❖ 6 - *Conclusão*, o capítulo trata de uma síntese com os resultados obtidos e as suas considerações finais;
- ❖ 7 - *Bibliografia*, onde é possível consultar as fontes que foram utilizadas para a obtenção do conhecimento e os dados de pesquisas anteriores.

2 OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar filmes de Alginato/PEDOT:PSS para a possível confecção de um dispositivo eletrocromico.

2.2 - Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, neste trabalho investigamos:

- a condutividade elétrica obtida entre a associação do PEDOT:PSS e o alginato de sódio;
- o comprimento de onda em que a absorção de luz Ultravioleta visível no padrão RGB é mais intensa;
- a relação morfológica da associação dos componentes da fórmula;
- o grau de cristalinidade do produto formado;
- A absorção de radiação infravermelha do compósito construído.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Polímeros Renováveis

O desenvolvimento de novos materiais advindos de fontes renováveis tem assumido posição de destaque no contexto da inovação tecnológica nos últimos anos. Tanto por razões ambientais, pela não utilização de matérias primas de fontes fósseis, quanto pela facilidade de processamento. Carvalho (2011) aponta que as preocupações com as questões ambientais e de cunho ecológico têm gerado grande interesse na utilização de materiais oriundos de fontes renováveis.

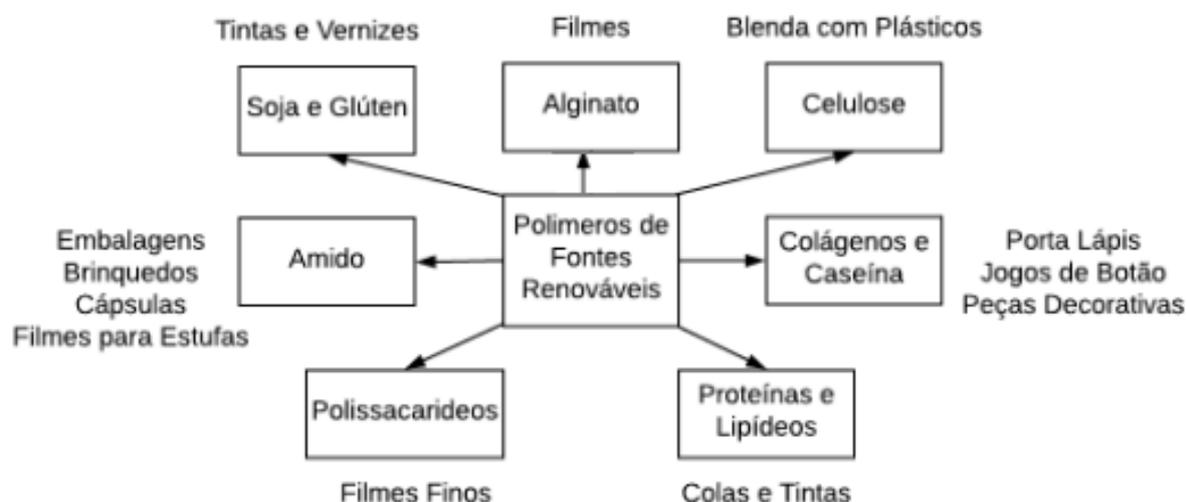
Essas fontes renováveis enquadram-se no que é conhecido como materiais sustentáveis. Segundo Mikhailova (2004) e Silveira (2018), sustentabilidade é um dos termos mais recorrente utilizado nos últimos anos, discutidos e empregados nas pesquisas de desenvolvimento sustentável. O dicionário Aurélio (2002) define como sustentabilidade, a capacidade de se manter por si só. Uma atividade sustentável, é então, uma atividade que pode ser mantida interminavelmente. Assim, um desenvolvimento sustentável, no nível socioambiental, é aquele em que respeita a capacidade do planeta em consumir os rejeitos, reproduzindo os ecossistemas consumidos para uma nova utilização.

Nessa ideia de sustentabilidade, no início da década de 90, foi introduzido uma nova filosofia advinda da preocupação com o meio ambiente: a Química Verde. Ela visa à contemplação de 12 princípios com o propósito de aprimorar técnicas e metodologias, gerando cada vez menos resíduos e efluentes tóxicos (CORREA, 2009). Entre os doze princípios, Lenardão e colaboradores (2003) em seu trabalho sobre os 12 Princípio da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa, chama a atenção para o princípio de número 7 que fala sobre a utilização de fontes de matéria prima renovável que é a motivação base em que se sustenta esse trabalho.

Por definição, os polímeros de fontes renováveis, ou biopolímeros, são aqueles que são produzidos a partir de matérias primas de fontes renováveis, tais como o milho, a cana de açúcar, a celulose, a quitina e entre outras (ABNT NBR 15448-2, 2008). As fontes renováveis são conhecidas por essa terminologia por possuírem um ciclo de vida menor em comparação com aqueles oriundos de fontes fósseis, como o

carvão mineral e o petróleo, conforme Brito (2011) afirma em seu trabalho sobre Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Devido aos benefícios de se utilizar os polímeros renováveis, quando comparados aos de origens fósseis, muitos são os produtos em que estes estão presentes, conforme Figura 1.

Figura 1 - Exemplo de utilização de polímeros de fontes renováveis



Fonte: Modificado de BRITO (2011)

Esses materiais produzidos a partir dos polímeros renováveis (Figura 1) vem obtendo cada vez mais destaque dentro das indústrias de manufatura, bem como outros setores da economia. Observa-se um aumento considerável da presença desses polímeros em detrimento aos derivados do petróleo. (LENARDÃO, et al., 2003).

3.1.1 - Ácido Algínico

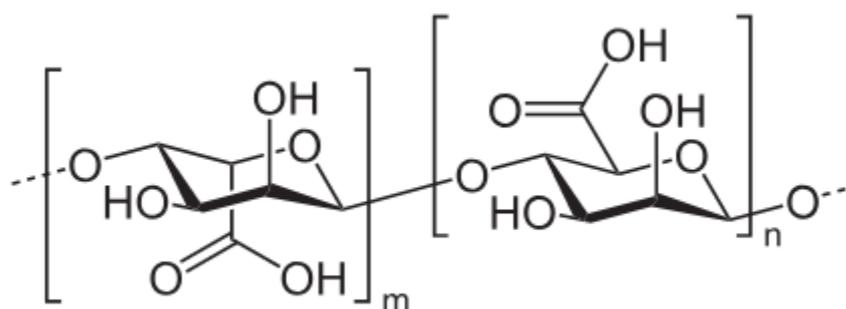
O ácido algínico foi primeiramente isolado pelo inglês Edward C. C. Stanford em 1881 da parede celular de algas marrons quando este fazia experiências sobre digestão com carbonato de cálcio. O produto resultante possuía uma aparência gelatinosa, e quando seco, aparentava um resíduo sólido semelhante a um "pó para fazer goma de tragacanto" (SCHAFRANSKI, 2019).

Devido as características de gelificação e uso como espessante de soluções, ele se tornou rapidamente um importante produto industrial para a época. A primeira

companhia produtora de alginato em escala industrial foi a Kelco na Califórnia nos Estados Unidos. Após a Segunda Guerra Mundial, a produção se espalhou pela Europa, inicialmente na Inglaterra, Noruega e França, chegando ao Japão posteriormente. Atualmente os maiores produtores são a Europa e a Ásia e em 2001 a produção já alcançava 36.000 toneladas (IWAKI, 2010).

O ácido algínico é um biopolímero linear, constituído pelos monômeros D-manurônico e L-gulurônico (Miguel, 2009). A Figura 2, representa o ácido alginico.

Figura 2 – Ácido Algínico



Fonte: Autor

Por ser um ácido em meio aquoso, normalmente é indicado pela terminologia Halg (IWAKI, 2010). Os biopolímeros naturais são, de modo geral, atóxicos, inertes, biocompatíveis, biodegradáveis, de baixo custo, não poluem o meio ambiente e são encontrados em abundância na natureza (VASCONCELOS, 2011).

O alginato, ânion do ácido algínico, é oriundo, em grande parte, das algas marrons da família *Phaeophyta*. É um componente da estrutura da parede celular e dos espaços intracelulares dessas algas promovendo a rigidez e a flexibilidade correspondendo a cerca de 40% da matéria seca desses organismos. A indústria produz cerca de 30 mil toneladas por ano, o que não representa nem 10% do material sintetizado pelas algas em todo o planeta (IWAKI, 2010). Apesar de o Brasil ter algas marrons em sua costa marítima, não há produção de alginato no país, tendo seu mercado interno abastecido por importações (NOGUEIRA, 2017).

Para a produção de alginato com fins mais específicos, tais como em uso médico e farmacêutico (FOOD, 2013), as algas estão sendo substituídas por bactérias dos gêneros *Azotobacter* e *Pseudomonas*. Essas bactérias são submetidas a

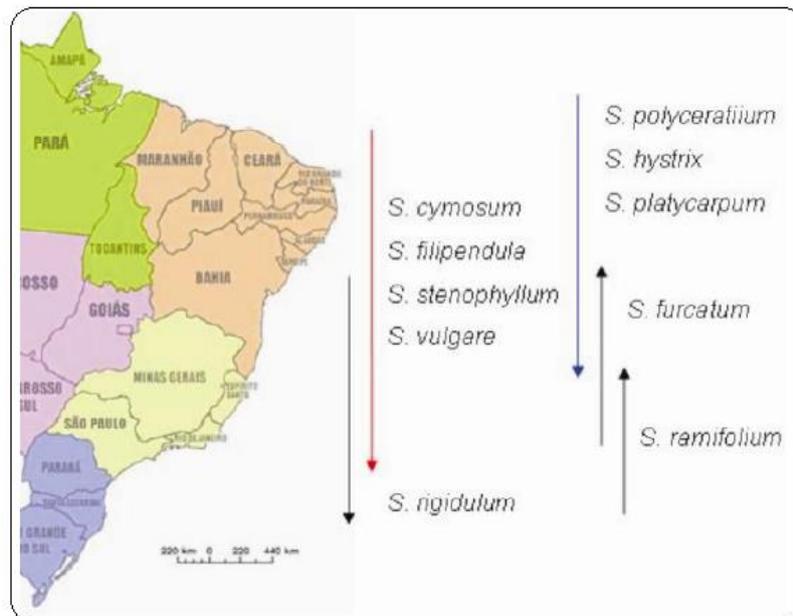
modificações genéticas que propiciam que elas gerem apenas um tipo de monômero, ou ainda, que sintetizem blocos com uma composição pré-definida dos monômeros (MULLER, 2011).

3.1.2 – Alginato de algas marinhas

As algas marinhas são organismos multicelulares semelhantes as plantas terrestres e que habitam diferentes ambientes, desde que disponham de luz e umidade suficientes (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2004). Como a luz solar só consegue penetrar 37 metros na água do mar (KLEINUBING, 2009), as algas marinhas são encontradas até essa profundidade no mar, sob as condições normais de turbidez e componentes salinos marinhos.

As *Phaeophyceae*, conhecidas popularmente por algas marrons, de onde são extraídos o alginato, são uma mistura de plantas que formam um grupo com cerca de 265 gêneros com mais de 1750 espécies (LISBOA, 2011) e ocorrem, principalmente, em regiões subpolares onde elas exibem uma maior diversidade de espécies. Em áreas com pouca movimentação das marés, sua vida pode durar por até quinze anos, enquanto que em áreas com maiores turbulências, elas chegam a sobreviver por apenas um ano. A Figura 3 mostra a distribuição da espécie de *Sargassum* pela costa brasileira.

Figura 3 - Distribuição das espécies de Sargassum ao longo costa brasileira.

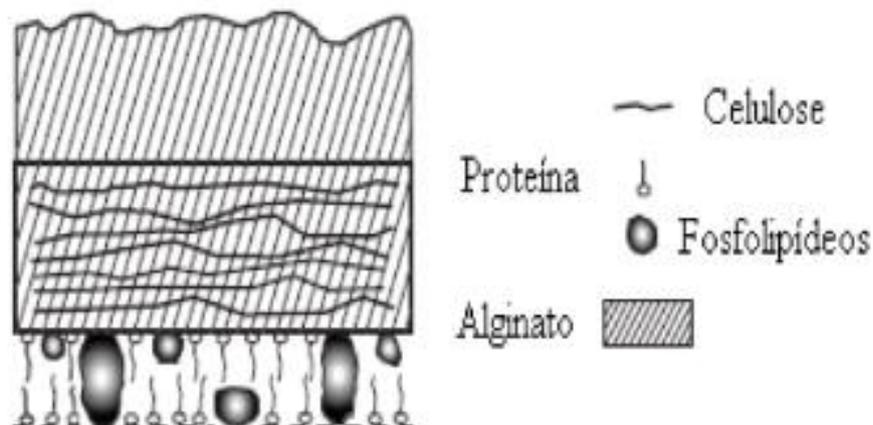


Fonte: Retirado de Fortes- Xavier (2000)

Embora as paredes celulares das algas marrons serem muito semelhantes às paredes celulares das plantas terrestres, o ácido algínico encontrado nas espécies de *Phaeophyceae* não é encontrado nos outros tecidos vegetais superiores (LISBOA, 2010).

A Figura 4 representa um esboço do corte transversal de uma alga marrom, onde Davis e colaboradores (2003), indicam os componentes básicos da célula, bem como a parte que indica de onde é extraído o alginato. Vale salientar que a porção que compreende o alginato é bem superior a dos outros componentes celulares.

Figura 4 - Estrutura das algas marrons.



Fonte: Modificado de Davis e colaboradores (2003) p. 4314

O constante crescimento nas aplicações do alginato na produção de filmes e as suas propriedades ideais para o setor alimentício e farmacêutico levaram a um contínuo trabalho de pesquisadores em todo o mundo na busca de novas formas de sintetizar alginatos sem contaminantes. Assim, visando à regulação da sua formação e composição, e ainda na otimização do processo de produção, é possível obter o alginato com os requisitos necessários para a aplicação nos campos mais sensíveis da ciência médica e farmacêutica.

3.1.3 – Alginato bacteriano

Estudos apontam que os géis de alginato possuem a capacidade de formar micro-leitos para incorporar enzimas ou células vivas inteiras, e devido a esta aplicação, o alginato tem despertado interesse na indústria de biotecnologia e no setor biomédico (SILVA, 2012). Entretanto, devido ao grau de pureza que o alginato com essa finalidade requer, IWAKI (2010) em seu estudo sobre Eletrólitos Sólidos Poliméricos a base a Alginato de Sódio, aponta que a sua obtenção é possível a partir do cultivo de micro-organismos sob determinadas condições de cultivo e em ambientes controlados.

Embora as algas marrons sejam, preferencialmente, a fonte comercial de produção de alginatos devido ao maior volume possível de ser extraído, os alginatos oriundos de fonte bacteriana apresentam características interessantes como

possíveis substitutos para os alginatos de algas. Lisboa (2012), em seu trabalho sobre a Obtenção e Caracterização do Sistema Compósito Alginato de Sódio-dióxido de Titânio em Formas de Pó e Membrana, menciona que dois pesquisadores, Linker e Jones, observaram que a bactéria patogênica *Pseudomonas aeruginosa* produzia alginato e, em seguida, Gorin e Spencer (DE PAULA, 2000) observaram a mesma produção na bactéria não patogênica *Azotobacter vinelandii* presente e isolada do solo. Eles observaram, também, que o mesmo polissacarídeo era constituído de unidades de ácido L-gulurônico em menor proporção do que o do ácido D-manurônico. Verificaram que a estereoquímica do alginato de sódio (AlgNa) bacteriano é muito próxima do estereoquímica alginato de sódio derivado de algas, propondo que as configurações glicosídicas entre ambos os alginatos são similares (GARCIA-CRUZ, 2008). Para este fim, os estudos focaram na bactéria patogênica *Pseudomonas aeruginosa*, e na espécie não-patogênica *Azotobacter vinelandii* (MULLER, 2011).

A maior parte dos estudos sobre a biossíntese de alginato bacteriano se origina dos estudos sobre a *Pseudomonas aeruginosa*, principalmente por causa da sua relevância médica, como um importante agente patogênico oportunista, para humanos, em indivíduos que sofrem de fibrose cística. Nesta enfermidade, os alginatos têm um papel importante como fator de virulência, visto que a formação de um biofilme de alginato facilita a colonização de bactérias no pulmão (MULLER, 2011).

O potencial dos alginatos bacterianos como polímeros industriais ainda é um assunto que possui controvérsias. No entanto, a possibilidade de usar essas matérias-primas isentas de variações sazonais e geográficas, com cepas selecionadas, sob condições operacionais finamente selecionadas e cuidadosamente controladas, de maneira que o atendimento a aplicações específicas em biotecnologia e biomedicina não seja comprometido, deva ser suficiente para compensar a produção relativamente baixa do polímero bacteriano (Garcia-Cruz, 2008).

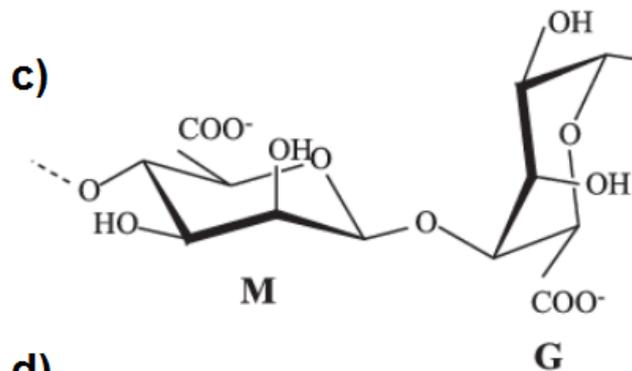
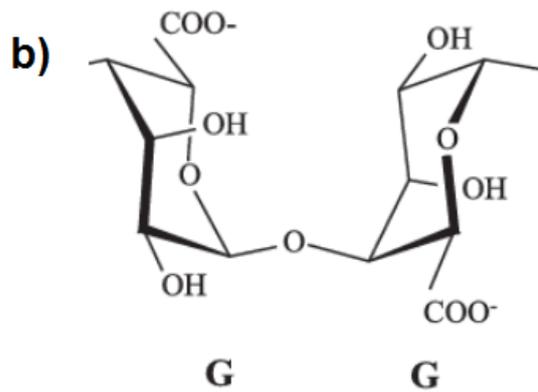
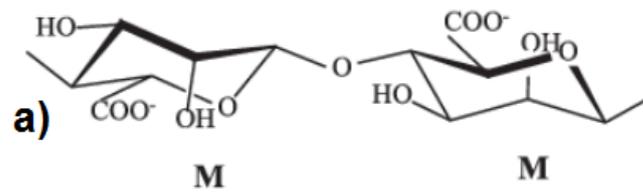
3.1.4 - Estrutura Química dos Alginatos

O ácido algínico é um polissacarídeo insolúvel em água à temperatura ambiente, tornando-se solúvel em temperaturas elevadas. Isso se deve aos

polissacarídeos serem ricos em grupos OH⁻ capazes de formar interações de hidrogênio intra ou intermoleculares, o que controla a solubilidade dos polímeros (BUENO, 2015).

A estrutura do ácido algínico consiste de cadeias lineares de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) unidos por ligações tipo (1 \rightarrow 4) e resíduos de seu epímero, o ácido α -L-gulurônico (G), em várias proporções (Figura 5a/b) . Estes resíduos estão arranjados na forma de blocos de ácidos manurônico (M) ou gulurônico (G), ligados de forma que a seqüência destes resíduos na molécula seja alternada. Segundo Clementi e colaboradores (1995), a molécula deste polímero é constituída por blocos homopoliméricos, M- e G-, e por blocos heteropoliméricos MG-, veja Figura 5c. Na molécula, a disposição espacial dos monômeros se dá segundo a posição energética mais favorável. Para blocos G—G esta é uma posição em forma de cadeira, 1-C4, sendo os monômeros unidos por ligação glicosídica α (1 \rightarrow 4). Para M—M trata-se da posição 4-C1, sendo a ligação glicosídica do tipo β (1 \rightarrow 4). O grupo carboxílico é responsável por uma ligação glicosídica equatorial/equatorial em M—M, uma ligação glicosídica axial/axial em G—G e uma ligação glicosídica equatorial/axial para M—G. Alginatos isolados de diferentes fontes naturais variam no comprimento e distribuição dos diferentes tipos de blocos (Figura 5(d)).

Figura 5 - Estrutura dos ácidos a) manurômicos, b) gulurônicos, c) formação dos blocos M,G e GM e d) exemplo de arranjo entre os blocos M e G.



d)

-M-M-M-M-M-M-M-M-M-M-

-G-G-G-G-G-G-G-G-G-G-

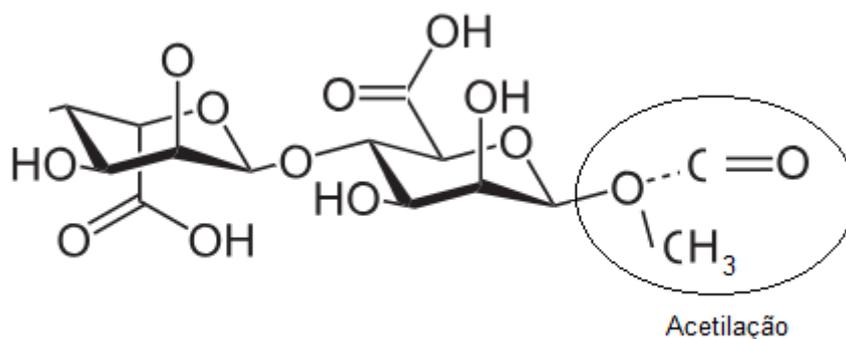
-G-M-M-M-G-G-M-M-G-G-G-

Fonte: Adaptado de IWAKI (2010)

Desta forma, devido a diferentes rearranjos entre os monômeros M e os monômeros G, é possível obter géis com características diferentes relacionadas a composição dos blocos. Géis de alginatos que apresentam maior teor de blocos M são mais elásticos, enquanto aqueles com maior porcentagem de blocos G são mais rígidos e quebradiços. Os alginatos produzidos por bactérias possuem uma ordem específica na composição e teor dos blocos G e M. Isso é conseguido por meio de modificações genéticas nas bactérias, obtendo como produto um alginato de acordo com as especificidades requeridas.

Os alginatos produzidos por bactérias são, normalmente, acetilados nas posições O-2 e/ou O-3. Essa variação nas estruturas dos blocos de monômeros, bem como as características físico-químicas, como massa molecular, proporção e distribuição relativa dos dois monômeros, M e G, ao longo da molécula e o grau de acetilação (Figura 6), são fatores determinantes para as propriedades do polímero e a base biológica para esta variabilidade é de grande importância científica, prática e comercial.

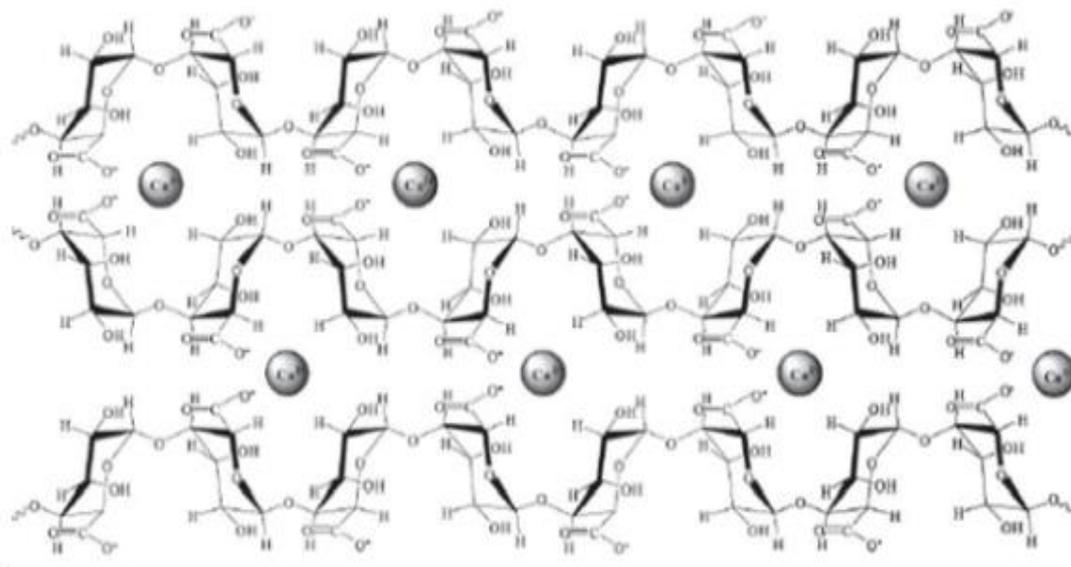
Figura 6 – Alginato Bacteriano Acetilado.



Fonte: Modificado de MULLER (2011)

O alginato mais amplamente usado comercialmente é o alginato de sódio. Em presença de íons divalentes e trivalentes, o alginato de sódio solúvel, torna-se insolúvel, resultando em géis ou filmes. Tais géis (Figura 7) normalmente não são termo-reversíveis para altas concentrações de íons como o cálcio, por exemplo, mas são termo-reversíveis em baixas concentrações. A força do gel é dependente da natureza do cátion.

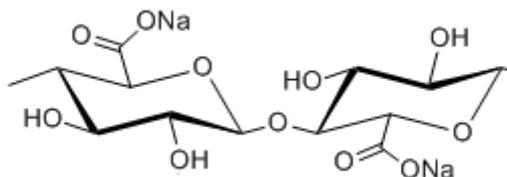
Figura 7 - Formação da rede de gel de alginato de cálcio.



Fonte: Retirado de KLEINUBING (2009)

3.1.5 - Alginato de sódio

O alginato de sódio é um sal derivado do ácido algínico com fórmula molecular $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$. É utilizado na indústria alimentícia como espessante, tem propriedade quelante servindo para retirar elementos radioativos do corpo e é usado em tintas. A Figura 8 representa a sua fórmula espacial. Na presença de íons divalentes ou trivalentes é capaz de formar uma cadeia rígida permitindo a formação de filmes resistentes muito utilizados como revestimentos para alimentos e na substituição da pele humana em tratamentos medicinais (MIRIAN, 2014). Apresentam-se no estado sólido na cor branca quando em temperatura ambiente. Quase não possui cheiro característico, e em solução tem pH neutro tendendo à alcalinidade devido a dissociação do sódio da cadeia.

Figura 8 - Alginato de sódio.

Fonte: Autor

3.2 - Polímeros Condutores

A ideia de associar as propriedades mecânicas dos polímeros e as propriedades elétricas dos semicondutores remontam desde a década de 50. FAEZ (2000), em seu trabalho sobre Polímeros Condutores afirma que diversos foram os estudos que já tentavam inserir alguma carga condutora nos polímeros. Fibras metálicas, negro de fumo, fibras de carbono foram inseridos, recebendo o nome de polímeros condutores extrínsecos, visto que a carga condutora era adicionada ao polímero.

No meio da década de 1970, mais precisamente em 1976, o químico japonês Hideki Shirakawa, chefe do laboratório de química do Instituto de Tecnologia de Tóquio, estudava uma forma de controlar a proporção entre os monômeros cis e trans do poliacetileno. Seus estudos apontavam uma nova forma de síntese. No momento em que realizava os procedimentos, um de seus orientados efetuou um cálculo de maneira equivocada e adicionou ao meio reacional uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador, produzindo um filme prateado lustroso, em vez do pó preto que esperava obter. Esse filme prateado se tratava do trans-poliacetileno, o qual apresentava condutividade elétrica.

Paralelamente a esse estudo, nos Estados Unidos, MacDiarmid e Heeger da Universidade da Pensilvânia, estudavam o comportamento de um polímero inorgânico com aspecto metálico (Nitreto de enxofre SN_x). Após ficarem sabendo dessa descoberta de Shirakawa, o convidaram para trabalhar nos EUA e juntos verificaram que após a dopagem do trans-poliacetileno com iodo, o filme que antes tinha o aspecto prateado transformara-se em uma folha metálica de cor dourada, cuja condutividade eram 10 milhões de vezes maior do que a obtida por Shirakawa (FAEZ,

2000).

Na década de 1980, na Alemanha os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, obtiveram um poliacetileno ainda mais condutivo. Pela utilização de novos procedimentos na síntese e o uso de outro catalisador, diferente do usado por de Shirakawa, após a dopagem do polímero eles obtiveram condutividade semelhante à do cobre metálico que está na ordem de 10^6 S cm^{-1} na temperatura ambiente (COLUCCI, 2016).

Assim, devido a publicação de 1977 intitulada “*Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*” (SHIRAKAWA, 1977) publicada no The Journal of Chemical Society, Chemical Communications por Alan J. Heeger, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Hideki Shirakawa garantiram, no ano 2000, o Prêmio Nobel de Química devido a grande contribuição ao desenvolvimento dos polímeros condutores, sendo considerada um grande avanço para a ciência, visto que polímeros são tradicionalmente isolantes elétricos (THE NOBEL PRICE, 2000).

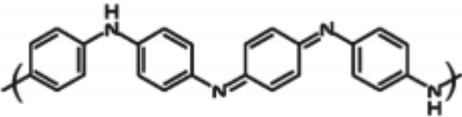
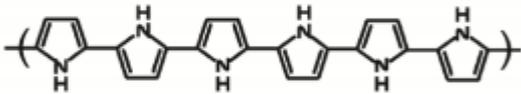
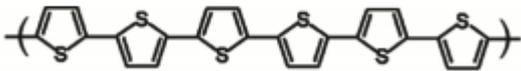
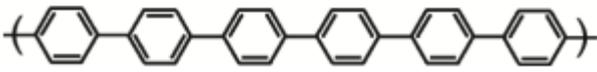
Polímeros condutores são polímeros que possuem semelhança com os semicondutores inorgânicos no âmbito da capacidade de conduzir cargas elétricas. A característica semicondutora desses materiais origina-se na alternância entre as ligações simples e duplas (THE NOBEL PRIZE, 2000). Comumente, aos polímeros que apresentam essa alternância nas ligações, dá-se o nome de polímeros conjugados. Nesses polímeros, devido a sobreposição dos orbitais p_z , os elétrons podem se mover dentro da estrutura polimérica conferindo mobilidade eletrônica e, por consequência, condução de corrente elétrica quando submetida a uma diferença de potencial (RIBEIRO, 2015).

Para que seja possível a condução eletrônica, o polímero deve possuir a capacidade de se oxidar, perdendo um elétron, ou se reduzir, ganhando um elétron. Assim, os polímeros condutores terão como propriedade fundamental a capacidade da condução de elétron. Diversos polímeros possuem essa propriedade, sendo os mais comuns, o polipirrol, a polianilina, o poliacetileno, o politiofeno (RIBEIRO, 2015), o poli(*p*-fenileno), o poli(*p*-fenileno vinileno) (FAEZ, 2000), e o PEDOT:PSS – Poli (3,4-etilenodioxítiofeno): Poli (4- ácido estirenosulfônico).

Este último é o objeto de estudo do nosso trabalho e não apresenta certos inconvenientes em relação aos anteriormente citados. Castro (2011) em seu trabalho sobre Preparação e Caracterização de Compósitos de Polímeros Condutores, menciona que as polianilinas após se degradarem formam compostos carcinogênicos. Saccado (2017), em seu trabalho sobre Filmes Transparentes de PEDOT menciona que politiofenos, polipirrol e poli-(p-fenileno vinileno) são insolúveis e infusíveis, e por isso é de difícil processamento para descarte. Além disso, são sujeitos a degradação em temperatura ambiente, causando perda de condutividade com o passar do tempo (ALBUQUERQUE, 1996).

A Figura 9 mostra as estruturas químicas e a condutividade de alguns desses polímeros conjugados.

Figura 9 - Estrutura de alguns polímeros conjugados.

Polímero Condutor	Condutividade S/cm
 Poliacetileno	> 1000
 Polianilina	10 a 1000
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli-parafenileno	500

Fonte: Adaptado de Colucci (2016)

O PEDOT:PSS possui uma condutividade em torno dos 100 S/cm, porém com

processos de dopagem, atinge condutividade na ordem de 10^3 S/cm.

3.2.1 - Polímeros Conjugados

Considera-se os metais como sinônimos de condutores térmicos e elétricos devido as suas características no transporte do calor entre dois pontos com diferença de temperatura, e elétrons quando submetido a uma diferença de potencial. Os semicondutores (materiais que possuem semicondutividade elétrica, similar à condutividade dos metais), foram a novidade no ramo do desenvolvimento de materiais substitutos aos metais (COLUCCI, 2016). Entretanto os semicondutores e os metais possuem certas limitações na síntese e construção de dispositivos e o custo elevado é um empecilho em certas aplicações.

Ribas (2004) em seu trabalho sobre Aplicação de Métodos de Mecânica-Quântica em Polímeros Orgânicos Semicondutores menciona que os polímeros condutores vieram para satisfazer requisitos da indústria. Suas inúmeras propriedades fazem frente aos semicondutores clássicos inorgânicos ganhando destaque pelo seu tamanho reduzido, alta flexibilidade sem comprometer a estrutura interna do material, facilidade na produção de filmes nas diversas técnicas, estabilidade durante a operação e processamento, alta pureza e aplicação nas mais diversas áreas.

Os polímeros conjugados possuem uma diferença básica em relação aos polímeros saturados no que diz respeito à configuração eletrônica. Ribeiro (2015) em seu estudo sobre Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores com Aplicações em Células Solares, afirma que os polímeros saturados não possuem elétrons disponíveis na sua estrutura, estando todos os elétrons da camada de valência participando das ligações químicas com os átomos vizinhos. Nos polímeros conjugados essa estrutura é diferente. A presença de ligações duplas conjugadas possibilita que haja um elétron π (π) disponível por átomo de carbono da cadeia polimérica. Além desse elétron livre, a ligação π possibilita o deslocamento de um elétron pela cadeia.

A outra característica importante é que o material possa ser dopado através de um agente oxidante ou redutor. De acordo com a escolha da dopagem no polímero, elétrons serão retirados ou adicionados respectivamente a oxidação e redução.

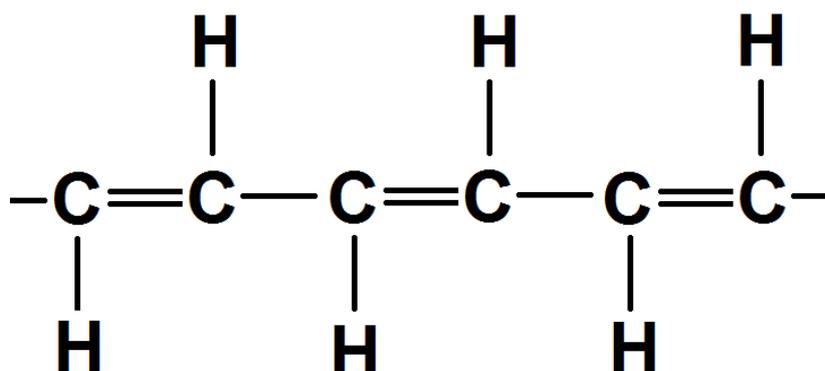
Assim, quando o agente dopante é oxidante, elétrons são retirados da estrutura criando um “vazio”. Quando esse “vazio” for preenchido por um elétron vizinho, haverá o deslocamento desse “vazio”, e uma transferência sucessiva estará criada permitindo o deslocamento da carga dentro da cadeia. A esse tipo de dopagem dá-se o nome de dopagem tipo p. Quando o agente dopante é redutor, a inserção de um elétron na nuvem de elétrons disponíveis facilita a condutividade visto que mais um portador de carga estará disponível no material. A esse tipo de dopagem dá-se o nome de dopagem tipo n (RIBEIRO, 2015).

Outro fator importante para o polímero ser condutor é que ele seja linear, plano e rígido. Isso ocorre porque a presença de ramificações atrapalha o processo de condução, visto que os elétrons poderão tomar caminhos diferentes ao longo da cadeia dificultando a linearidade da condução elétrica. Devido a ligação dupla criar uma rigidez na cadeia, a condução elétrica é facilitada (RIBAS, 2004).

3.2.2 - Teoria de Bandas

Por muitos anos, os polímeros eram sinônimos de materiais isolantes térmicos e elétricos. No entanto, com os trabalhos de Shirakawa e posteriormente com a dopagem de outros materiais poliméricos, uma nova classe de polímeros surgiu conferindo condutividade elétrica aos materiais formados. Esses polímeros, chamados de polímeros conjugados possuem em sua estrutura, ligações duplas alternadas com ligações simples, Figura 10, dando origem à elétrons desemparelhados e deslocalizados ao longo da cadeia polimérica (COLUCCI, 2016).

Figura 10 - Ligação simples e duplas alternadas



Fonte: Autor

Os polímeros orgânicos são, basicamente, construídos a base de carbonos e hidrogênios. Na união entre carbono e hidrogênio a ligação que se efetua é a ligação sigma (*plano xy*), que é uma ligação forte e direcional derivada da sobreposição dos orbitais de valência dos dois átomos. Na união entre carbonos podem ocorrer duas possibilidades: a ligação simples, na qual ambos os carbonos apenas sobrepõem os orbitais sigma e as ligações duplas e triplas, onde serão envolvidos os orbitais sigma e pi (*eixo z*).

A distribuição eletrônica de Linus Pauling confere ao carbono, em seu estado fundamental, a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Porém, mediante os processos de hibridização, o carbono poderá assumir até três configurações: sp , sp^2 e sp^3 .

Para polímeros condutores, a configuração que interessa é a sp^2 responsável pela formação de uma ligação dupla entre carbonos.

Enquanto o átomo de carbono está no estado fundamental, os orbitais atômicos têm seus elétrons em níveis de energia bem definidos. No entanto, quando formam ligações os orbitais se sobrepõem uns aos outros. Desta forma os níveis de energia bem definidos que eram obtidos com os átomos isolados deixam de existir e no lugar surgem bandas contínuas.

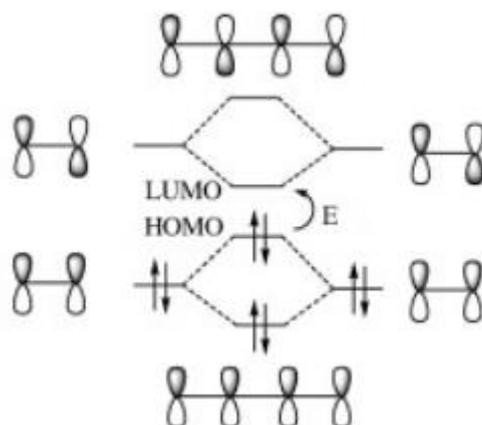
As propriedades eletrônicas dos polímeros vão depender do preenchimento destas bandas. Bandas vazias ou totalmente preenchidas não permitirão a condução de elétrons, que é o motivo dos materiais “isolantes” não conduzirem corrente elétrica.

Em uma ligação química, haverá a formação de duas bandas: a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a banda em que se processam as ligações químicas. É nela em que orbitais semipreenchidos são preenchidos a partir de elétrons obtidos de outros átomos, seja por compartilhamento de elétrons ou por interações coulombianas. A banda de condução é aquela onde os elétrons possuem mobilidade e podem percorrer toda a extensão da cadeia (LEE, 2009).

No entanto, para que um elétron que está na banda de valência, passe para a banda de condução é necessário que ele obtenha energia em uma quantidade discreta, a fim de que ele possa dar esse “salto” entre as bandas. A quantidade de energia necessária para que ele faça esse salto, é uma quantidade específica para

cada material e dada pela diferença entre o nível mais baixo da banda de condução, chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o mais alto da banda de valência, chamado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Essa diferença entre os níveis energéticos ainda pode ser chamada de zona proibida, ou *band gap* (CASTÂNIA, 2008). A Figura 11 exemplifica as duas (LUMO e HOMO) e o *band gap* (E).

Figura 11 - Bandas LUMO e HOMO e o *band gap*.



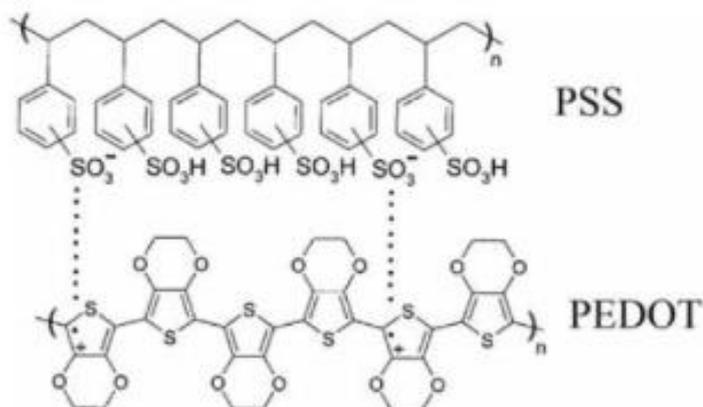
Fonte: Modificado de Xavier (2013)

O tamanho dessa faixa, e entende-se tamanho como a quantidade de energia necessária para esse “salto”, é o que define se um material é condutor, semicondutor ou isolante. Os metais possuem o *band gap* pequeno, da ordem de zero até 1,6 eV, os semicondutores possuem o valor entre 1,6 eV até 3,0 eV, e os isolantes possuem valores maiores que isso (COLUCCI, 2016), ou seja, metais precisam de menos energia para que seus elétrons passem da banda de valência, para a banda de condução e possam conduzir energia elétrica.

Conforme já descrito, para que o polímero possa conduzir elétrons é necessário que ele sofra um processo de oxirredução. Neste trabalho o polímero condutor Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT, sofre um processo de oxidação pelo polímero Poli(estirenosulfonado) PSS, perdendo elétrons da sua banda de condução.

A Figura 12 ilustra o processo de oxidação do PSS sobre o PEDOT.

Figura 12 - Processo de oxidação do PSS ao PEDOT.



Fonte: Adaptado de DAIKUZONO (2013)

3.2.3 - Teoria estatística de condução eletrônica

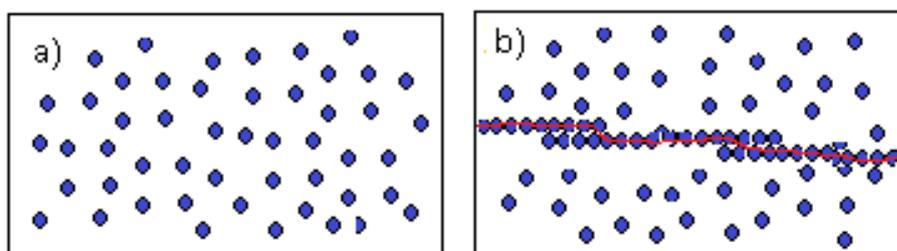
A teoria de percolação sugerida por Paul Flory na década de 40 do século passado considera que dentro de um sistema pode haver infinitos aglomerados unidos entre si e que podem ou não construir um caminho entre as extremidades de uma superfície. Isso significa que para que haja conexão entre as extremidades de uma superfície é importante que as partículas, que farão a conexão, devam estar em uma concentração mínima e estar bem distribuídas para que o “caminho” possa ser feito. A essa concentração mínima é dada o nome de concentração de percolação. O (HENRIQUE, 2017). O trabalho original de Flory pode ser consultado mediante o endereço contido em Referências.

Essa teoria se baseia em um modelo estatístico-matemático que foi aceito no ano de 1954 quando o engenheiro S. Brosbent e o matemático J. Hammersley estudavam sobre o caminho de um fluido através de um meio estatístico aleatório (COELHO, 2004).

A ideia deste trabalho não é estudar com profundidade a teoria da percolação, mas apenas deixar claro que existe uma concentração ótima de PEDOT:PSS para a formação dos filmes. Quanto maior for a concentração de PEDOT:PSS no filme garante-se que o meio estará percolado, mas por outro lado o filme se torna muito escuro o que não é muito interessante na construção de um dispositivo eletrocromico, então achar o limite mínimo é importante para construção do dispositivo que seja o

máximo condutivo aliado a uma boa transparência. A Figura 13, mostra dois filmes hipotéticos, onde um deles (a) não há percolação e no (b) o filme encontra-se percolado.

Figura 13 - Representação esquemática das moléculas de PEDOT:PSS presentes no filme de Alginato/PEDOT:PSS. Em (a) filme não percolado e em (b) filme percolado.



Fonte: Autor

3.2.4 - PEDOT:PSS

O PEDOT, Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) é um polímero semicondutor pertencente à família dos ‘tiofenos’, formado pela polimerização do monômero etilenodioxitiofeno (EDOT).

Por possuir alta estabilidade química, transparência, boa condutividade elétrica e a habilidade de chaveamento eletroquímico entre os estados semicondutor “dopado” e isolante “não dopado”, tem sido um dos mais interessantes materiais semicondutores orgânicos (DAIKUZONO, 2013). O PEDOT:PSS é um condutor de buracos na eletrônica orgânica, desta forma o PEDOT:PSS forma um semicondutor do tipo p (JAYME, 2013).

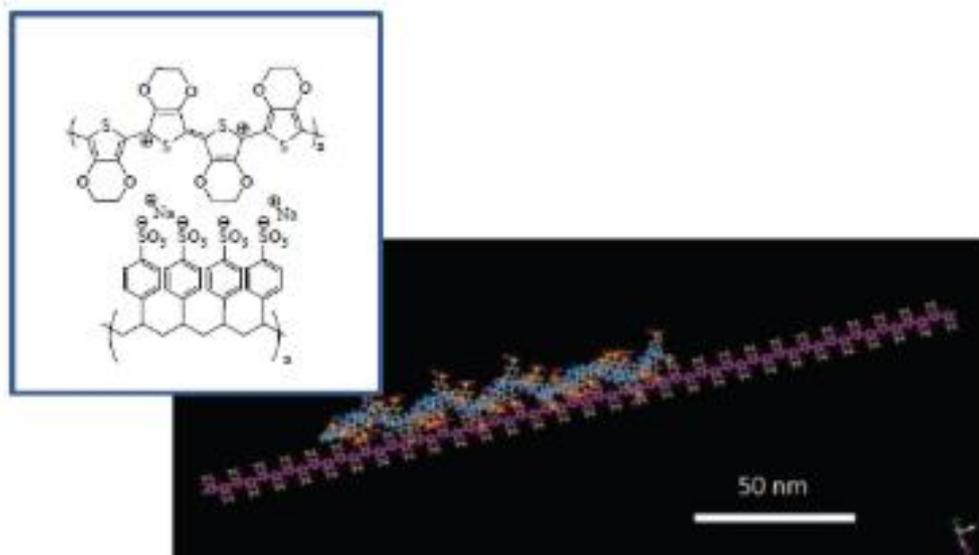
O polímero PEDOT é insolúvel em água e possui uma carga positiva na sua estrutura. Assim, quando a síntese é feita em presença de PSS, Poli(estirenosulfonado), formando o PEDOT:PSS, as cadeias aniônicas do PSS contrabalançam as cadeias catiônicas do PEDOT. No entanto, em oposição ao aumento da solubilidade obtida, o PEDOT tem a sua condutividade diminuída de 300 S/cm (Sigma Aldrich, 2019) para 100 S/cm. Isso ocorre devido ao fato de que a proporção usada na síntese entre PEDOT e PSS é fixa sendo 1 parte de PEDOT para

2,5 de PSS.

Diversos estudos, entre eles Carr (2014), Coluci (2016) e Saccardo (2017) observaram que o aumento da condutividade é obtida quando se emprega a dopagem através da adição de solventes orgânicos apropriados, tais como etanol, metoxietanol, dimetilsulfóxido (DMSO) e etilenoglicol. Young (2006), em seu trabalho sobre o Efeito de Solventes Alcolóicos na Condutividade do PEDOT:PSS, afirma que o aumento da condutividade se dá mediante a redução da atração coulombiana entre as cargas positivas do PEDOT e as negativas do PSS, quando se usa dimetilsulfóxido. Pettersson (2002) em seu trabalho sobre Filmes Finos de PEDOT:PSS menciona que o efeito causado pela adição de solvente alcolico é o da plastificação conferindo uma reorientação nas cadeias do polímero condutor, melhorando as conexões entre as cadeias. Neste trabalho foi feita a adição de 5% m/m de etilenoglicol ao PEDOT:PSS.

A Figura 14 mostra uma simulação computadorizada de uma molécula de PEDOT com uma molécula de PSS, com seus arranjos espaciais.

Figura 14 - Simulação computadorizada da estrutura do PEDOT:PSS.



Fonte: Retirado de Augusto (2012)

Devido as características mencionadas no início, o composto PEDOT:PSS tem sido utilizado em uma série de aplicações tais como eletrodos para capacitores ou fotodiodos, displays flexíveis, células fotovoltaicas, OLEDs, sensores, e em dispositivos eletrocrômicos, que é o tema de estudo deste trabalho.

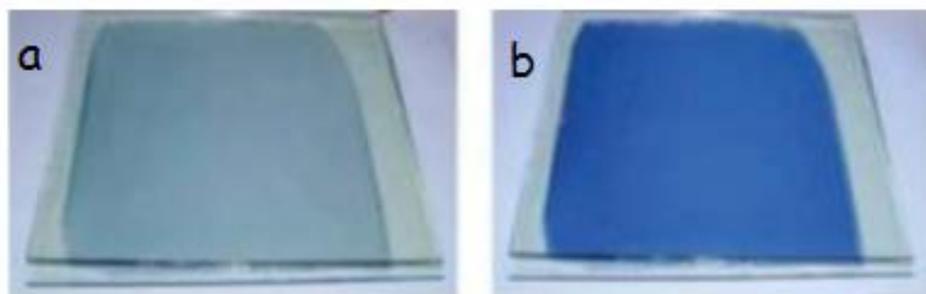
3.2.5 - Dispositivo Eletrocromico

Um dispositivo eletrocromico é um dispositivo que se utiliza da característica de mudança de cor quando submetido a uma diferença de potencial. Suas aplicações são encontradas em janelas inteligentes, mostradores e visores, espelho retrovisor de automóveis, entre uma série de outras possíveis aplicações (OLIVEIRA, 2013).

O dispositivo deve agregar três características importantes: ele deve apresentar condutividade elétrica, ser suscetível a processos de oxirredução reversíveis e que mude de cor quando submetido a uma diferença de potencial elétrico (TORESSI, 2018).

A Figura 15 mostra um exemplo de um filme composto por PEDOT:PSS em seus estados oxidado e reduzido.

Figura 15 - Filme de PEDOT:PSS, nos estados oxidado (a) e reduzido (b).



Fonte: Retirado de RIBEIRO, 2015

É importante salientar que a eficiência de um dispositivo eletrocromico só é obtida quando alguns requisitos são atendidos. Ribeiro (2015) em seu trabalho sobre Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores com Aplicações em Células Solares, menciona três destes requisitos, a saber:

1 - Contraste óptico: neste item, a variação do valor de transmitância entre o filme oxidado e o reduzido é medido, e quanto maior for essa diferença, mais eficiente é o dispositivo obtido. A ideia nesse item é que a eficiência será tanto maior quanto mais claro for o filme oxidado e mais escuro possível no estado reduzido. O dispositivo ideal seria aquele com 100% de transmitância em estado oxidado e 0% de transmitância no estado reduzido (Gavin 2018).

2 - Eficiência eletrocromica: este verifica o quanto de energia elétrica é requerida pelo sistema para que ocorra a mudança na coloração. A eficiência é calculada segundo a equação:

$$\eta = \frac{\Delta DO}{Q} = \frac{\log\left(\frac{T_{oxi}}{T_{red}}\right)}{Q} \quad (3.1)$$

onde T_{oxi} é a transmitância no estado oxidado (estado claro), T_{red} é a transmitância no estado reduzido (escuro), Q é a carga. Quanto menor for o gasto energético, mais eficiente é o dispositivo

3 - Tempo de resposta: neste item quanto menor for o tempo de resposta, que é o tempo necessário para a mudança de cor, mais eficiente será o dispositivo. O tempo de resposta é diminuído quando se produzem filmes mais finos, tornando a mudança de cor mais rápida, no entanto o contraste óptico é prejudicado. A perda de eficiência no contraste óptico se relaciona com o fato de que em filmes finos, ocorre menor absorção de luz. Assim, a otimização da espessura do filme para balancear as duas variáveis é essencial para obter um dispositivo que satisfaça as necessidades.

Quintanilha (2014), em sua pesquisa menciona que é importante que um dispositivo eletrocromico tenha memória óptica, que consiste na manutenção da coloração após a aplicação de uma diferença de potencial. Ainda menciona em seu trabalho sobre Fundamentos e Aplicação de Nanomateriais no Desenvolvimento de Eletrodos de Alto Desempenho, que o material não deve sofrer desgaste quando submetido a vários ciclos de mudança de coloração.

A eficiência do dispositivo é também uma questão de uso. Para a utilização em janelas eletrocromicas, no caso de edifícios e residências, o tempo de resposta não é tão importante quanto o contraste óptico. Entretanto o contraste não é tão importante em relação ao tempo de resposta quando a utilização do dispositivo for para vidros automotivos.

3.3 - Plastificantes

Plastificantes são compostos químicos que, ao serem adicionados em uma solução, reduzem as forças de interação entre as moléculas. Desta forma, os filmes

formados adquirem uma maior flexibilidade e extensibilidade, conseqüentemente a fragilidade do filme é reduzida tornando-os mais duros e resistentes. A adição de plastificantes aumenta, também, o escoamento das cadeias poliméricas, a tenacidade e resistência à tração e ao impacto.

Rigo (2006) resume o efeito dos plastificantes da seguinte maneira: plastificantes agem modificando as propriedades mecânicas do produto formado, visto que a conseqüente redução das forças intermoleculares entre as cadeias facilita a elongação do filme. São compostos de baixa volatilidade e os mais comuns são os polióis (glicerol, sorbitol, PEG), as quais agem reduzindo às ligações de hidrogênio entre as cadeias aumentando o volume molecular. Existem também os derivados de carboidratos (a frutose), lípidos e derivados (de éster e monoglicerídeos).

Em geral, os plastificantes distinguem-se em dois tipos: plastificação externa em que a adição do plastificante modifica a organização tridimensional da estrutura polimérica; e a plastificação interna, por meio da qual modifica a estrutura química do polímero. No primeiro caso, o aumento do volume que os agentes plastificantes causam é responsável por aumentar a permeabilidade de gases na matriz polimérica. Dependendo da finalidade da aplicação dos filmes é de alta relevância essa modificação, visto que permite a difusibilidade de gases de maneira controlada, modificando o teor de plastificante em solução, quanto maior for o seu teor, mais interstícios haverá no filme; o oposto também é verdadeiro. O segundo caso, a estrutura química do polímero é modificada pela inserção do plastificante de forma que a interação química entre os dois resulte em um composto com propriedades físico-químicas totalmente diferentes das propriedades do polímero em separado (SANTANA, 2009).

Para a escolha correta do plastificante a ser utilizado, deve-se observar a compatibilidade química entre eles e deles com o solvente, visto que a não miscibilidade do plastificante com o solvente ocasiona uma separação prematura no processo de evaporação do solvente, tornando o filme produzido não homogêneo. Normalmente, a concentração de plastificantes em filmes varia entre 10 e 60% da massa seca do polímero. Em concentrações baixas (até 15%), os plastificantes agem com efeitos antiplastificantes. O efeito antiplastificante ocorre quando ao invés de aumentar a flexibilidade da cadeia polimérica o plastificante apenas interage com a

matriz, mas não está em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade. Esse fenômeno também é conhecido como armazenamento, visto que o polímero armazenou o plastificante entre às suas cadeias (TURBIANI, 2009).

Estudos mostraram (SANTANA 2006, TURBIANI 2009) que o glicerol é melhor plastificante indicado para a produção dos filmes de alginato do que o sorbitol que é massivamente utilizado como plastificante. Turbiani (2009) indica que a melhor concentração para filmes com alginato é de 60% m/m.

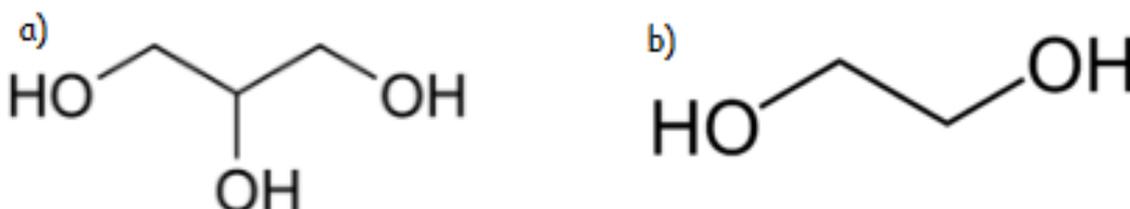
3.3.1 - Glicerol e etilenoglicol

O Glicerol é um poliálcool orgânico com três hidroxilas em sua fórmula estrutural, mais conhecido pelo nome de glicerina e pode ser chamado também de trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e -trihidroxipropano. Sintetizado pela primeira vez em 1779 pelo químico sueco Karl Wihelm Scheele quando este fazia reações de saponificação (BARROS, 2018).

O Etilenoglicol é um poliálcool com duas hidroxilas. É um composto inodoro, utilizado como anticongelante, possui sabor, mas é altamente tóxico (BARROS, 2018).

A Figura 16(a) representa a estrutura molecular do glicerol e na Figura 16(b) está representado a estrutura molecular do etilenoglicol.

Figura 16 - Estrutura química do a) glicerol e b) etilenoglicol.



Fonte: Autor

Dentre as propriedades físico-químicas, podemos destacar: substância incolor, viscosa, higroscópica (absorve umidade), oleosa, de sabor doce, devido a sua

polaridade, é solúvel em água e álcool (BARROS, 2018). O Quadro 1, mostra as principais propriedades físico-químicas do glicerol e etilenoglicol.

Quadro 1 - Propriedades do glicerol e do etilenoglicol.

Propriedades	Glicerol	Etilenoglicol
Massa Molecular	92,09 g/mol	62,07 g/mol
Densidade	1,2613 g/cm ³	1,1132 g/cm ³
Ponto de Fusão	18,1 °C	-12,9 °C
Ponto de Ebulição	290 °C	197,3°C
Ponto de Fulgor	199 °C	111°C

Fonte: LABSYNTH (2018)

3.4 - Compósitos

O desenvolvimento das novas tecnologias é importante para satisfazer as necessidades crescentes do ser humano. No entanto, o desenvolvimento dessas novas tecnologias sempre se esbarrou no problema de não existir materiais que contemplassem todas as propriedades requeridas para os novos produtos. Assim surgiu a engenharia de materiais, a qual trabalha no desenvolvimento de novos materiais a fim de suprir a necessidade do mercado.

As cerâmicas, as ligas metálicas, ou os materiais poliméricos sozinhos não conseguem atender aos requisitos que as áreas tecnológicas necessitam e desta forma os compósitos ganham cada vez mais destaque no desenvolvimento de novos materiais.

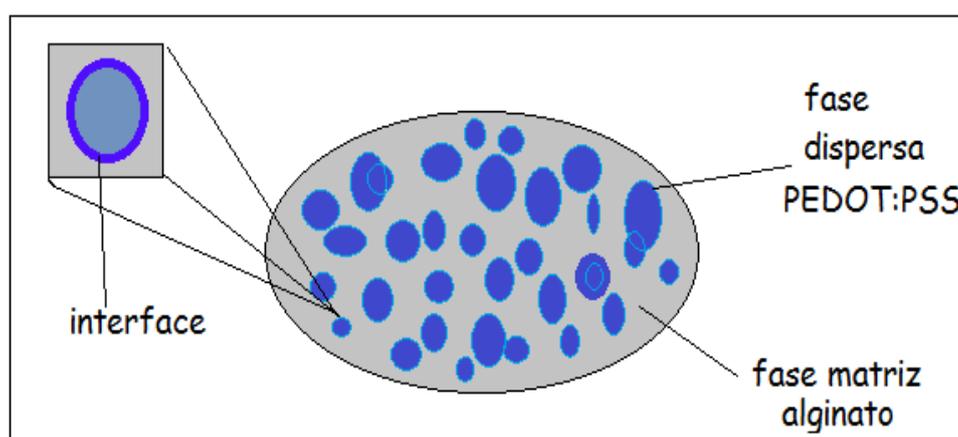
Callister (2002) define os compósitos como: *“a mistura macroscópica de dois ou mais materiais, em distintas proporções, e que possuam diferentes propriedades, as quais combinadas, dão origem a outras propriedades que não eram obtidas enquanto os componentes estavam em separado”*. É importante salientar que a nível microscópico é possível observar uma interface bem definida que separa os dois componentes.

Normalmente, a união de dois ou mais materiais para a construção do compósito fornece um material com propriedades superiores, o que garante a utilização com fins específicos dentro da área tecnológica. Essas propriedades

superiores podem ser a resistência à corrosão, rigidez, condutividade térmica ou elétrica, entre outras (CUPERTINO, 2010).

No geral, quando se tem dois materiais formando um compósito, um deles será chamado de fase matriz e o outro será a fase dispersa. Neste trabalho a fase matriz é o polímero natural alginato de sódio e a fase dispersa é o polímero semicondutor PEDOT:PSS. A Figura 17 mostra a fase dispersa e a fase matriz numa representação hipotética do compósito formado neste estudo.

Figura 17 - Representação da fase dispersa e fase matriz no compósito.



Fonte: Autor

Silva (2014) aponta que a matriz é um material que envolve a fase dispersa e no desenvolvimento deste trabalho ela é responsável por fornecer resistência ao filme, garantindo a formação estável e homogênea do mesmo. A fase dispersa tem por função agregar propriedades elétricas, visto que o alginato possui baixa capacidade de conduzir carga elétrica quando submetido a uma diferença de potencial. A matriz, normalmente, é um material que se apresenta de forma contínua, suportando o material disperso que se espalha ao longo da matriz.

É importante salientar que as propriedades dos compósitos não dependem exclusivamente dos materiais envolvidos, mas também da forma como eles se agrupam, da afinidade química, da proporção entre eles, da compatibilidade interfacial, da orientação e da geometria do produto formado (SILVA, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Materiais e reagentes

Para o preparo das soluções e construção dos filmes, foram utilizados os seguintes materiais: água deionizada para as diluições e preparo das soluções; alginato de sódio; glicerol e etilenoglicol da marca Labsynth com pureza 99,9%; PEDOT:PSS com proporção 2,5 de PSS em relação ao PEDOT, tubos de polipropileno; balança analítica Shimadzu; laminas de vidro da marca PERFECTA; fita adesiva tipo *Durex*; pipetas; bécheres; placa de agitação.

4.2- Limpeza dos substratos de vidro

Os filmes foram depositados em lâminas de vidro da marca PERFECTA, lisa com dimensões de 4cm de comprimento por 1 cm de largura. Para evitar qualquer tipo de contaminação, as lâminas foram limpas com água deionizada e detergente para a primeira retirada de impurezas. Em seguida, as lâminas foram deixadas em banho fervente por 10 minutos e o enxágue foi feito com água deionizada. Após, as lâminas foram submetidas a dois banhos ultrassônicos de 10 minutos sendo o primeiro com acetona e o segundo com álcool isopropílico. Entre os dois banhos, o enxágue foi feito com água deionizada e a secagem ao término do último banho foi em estufa por 10 minutos a 50°C

4.3 - Preparo das soluções

Para o preparo das soluções de alginato de sódio com glicerol da marca Labsynth, foram tomadas quantidades suficientes de alginato de sódio pesado em balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,0001g. Em seguida, foi dissolvido em massa de água deionizada suficiente para o preparo de uma solução 2% m/m. Essa concentração é obtida a partir da simples dissolução de alginato de sódio em água na temperatura ambiente (25°C) com agitação mecânica. A agitação para completa dissolução durou 2 horas. Após dissolução, foi pesado quantidade suficiente de glicerol para a produção de uma solução com cerca de 60% de glicerol em relação a massa de alginato de sódio dissolvida. Essa porcentagem é o que recomenda Turbiani (2009) para a confecção de filmes de alginato. A homogeneização e completa dissolução do glicerol durou cerca de 2 horas sob

agitação mecânica. Ao término, a solução foi reservada.

Para o preparo da solução de PEDOT:PSS com etilenoglicol, foi pesado a massa de PEDOT:PSS e reservado em um bécher. Pesado a massa de etilenoglicol suficiente para a formação de uma solução 5% m/m. A solução foi posta sob agitação mecânica por 2 horas, até que PEDOT:PSS e o etilenoglicol tornassem homogêneos.

Para a composição das soluções, em balança analítica, foram tomadas massas suficientes para o preparo das seguintes relações massa/massa de PEDOT:PSS em relação ao alginato de sódio/glicerol: 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%; As soluções preparadas estão apresentadas na Figura 18. Assim a amostra de 50%, por exemplo, possui 50% de uma solução 2% de alginato/glicerol com 50% de solução PEDOT:PSS/etilenoglicol. A amostra BRANCO foi feita nas mesmas condições que as anteriores, no entanto, sem PEDOT:PSS, e a amostra 100%, não possui alginato de sódio/glicerol.

Figura 18 - Soluções nas diferentes concentrações de PEDOT:PSS.



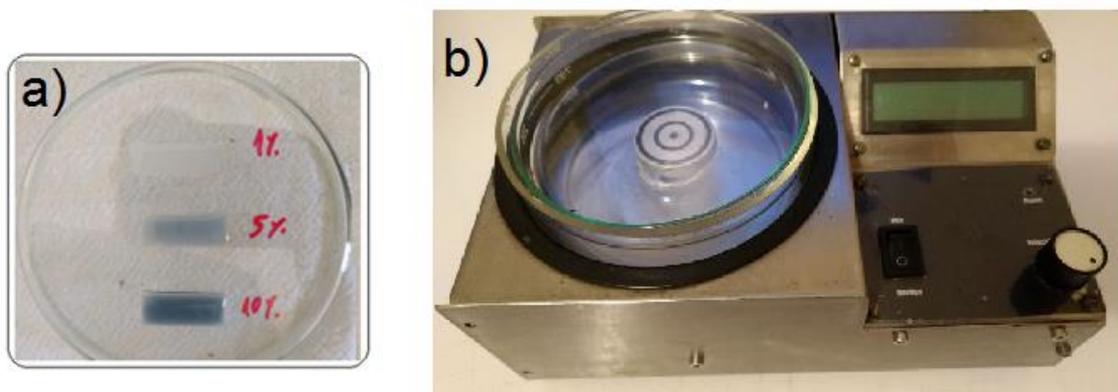
Fonte: Autor

4.4 - Amostras para espectroscopia UV-VIS

Os filmes foram depositados pela técnica spin casting sob substratos de vidro, conforme representado na Figura 19. Essa técnica consiste em depositar a solução em um substrato e o equipamento rotacionará esse substrato espalhando a solução

formando um filme fino.

Figura 19 - Exemplo de a) filmes com deposição *spin casting* e b) equipamento para a produção dos filmes



Fonte: Autor

Após a deposição, os filmes foram analisados no espectrofotômetro *Hitachi U-2900*, no modo varredura do comprimento de onda partindo de um feixe de 400 nm até 1100 nm. A Figura 20 representa o espectrofotômetro utilizado nas medições.

Figura 20 - Espectrofotômetro Hitachi U-2900.



Fonte: Autor

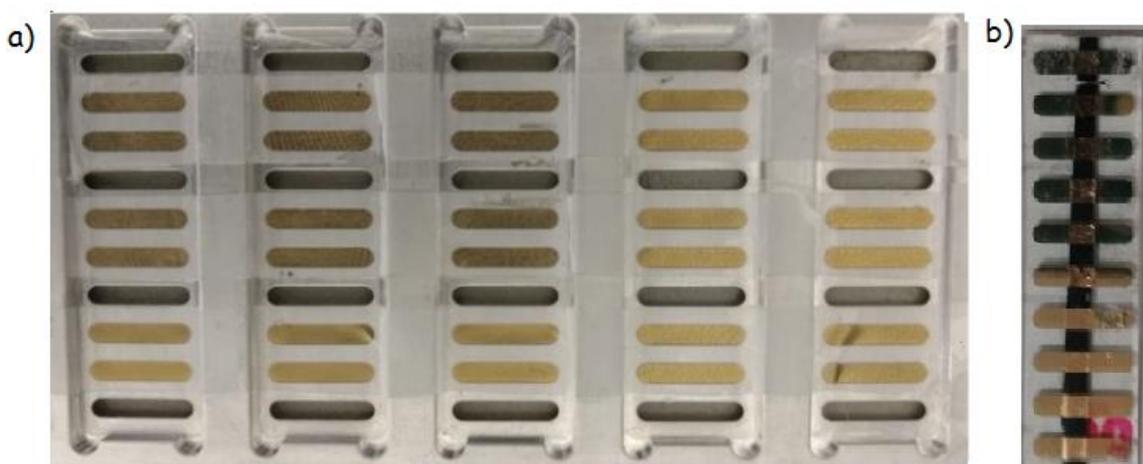
4.5 - Amostras para determinação da condutividade elétrica

A deposição dos filmes ao substrato para determinação da condutividade se procedeu pela técnica *casting*, no qual a amostra é depositada sobre o substrato e o

solvente é evaporado. A evaporação ocorreu em temperatura ambiente, por cerca de 2 horas. Ao substrato foi colocado uma máscara adesiva nas laterais, limitando a largura do filme em 10 mm. Após a formação do filme no substrato a máscara adesiva foi retirada.

O processo de deposição dos eletrodos foi por evaporação térmica a vácuo na evaporadora Edwards modelo AUTO 306, que cria uma atmosfera com pressão de 10^{-6} mBar. Os eletrodos foram depositados com espessura de 100 nm de ouro. No momento da deposição dos eletrodos metálicos, aos filmes foi posto uma máscara que permitia a criação dos eletrodos conforme a Figura 21(a). A Figura 21(b) mostra um filme 50% PEDOT:PSS com a deposição de ouro.

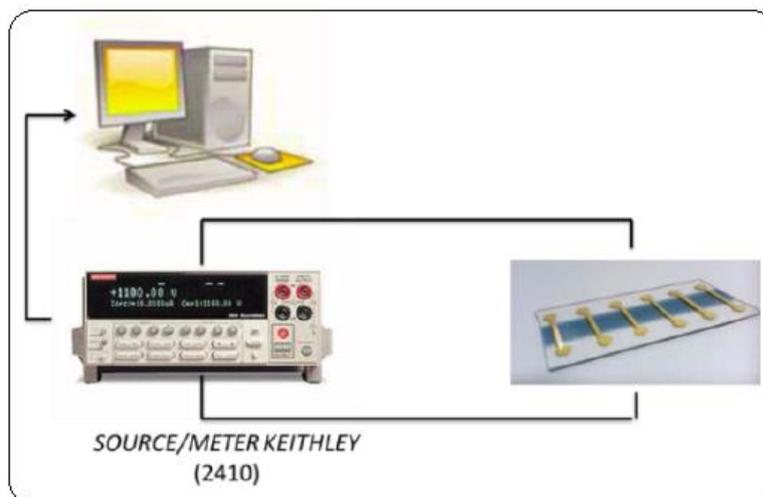
Figura 21 - Máscara para deposição dos eletrodos metálicos do lado esquerdo(a) e filme metalizado do lado direito(b).



Fonte: Autor

Após a metalização, os filmes foram conectados a uma fonte de tensão e corrente Keithley, modelo 2410 que permite a variação de tensão de 0 a 1100 V, e medir corrente na faixa entre 0 a 20 mA ou de 0 a 1A, dependendo da tensão aplicada. A Figura 22 esquematiza como foi realizada a leitura.

Figura 22 - Montagem do equipamento para medidas elétricas.



Fonte: Adaptado de COLUCCI 2016

4.6 - Amostras para a determinação da perfilometria

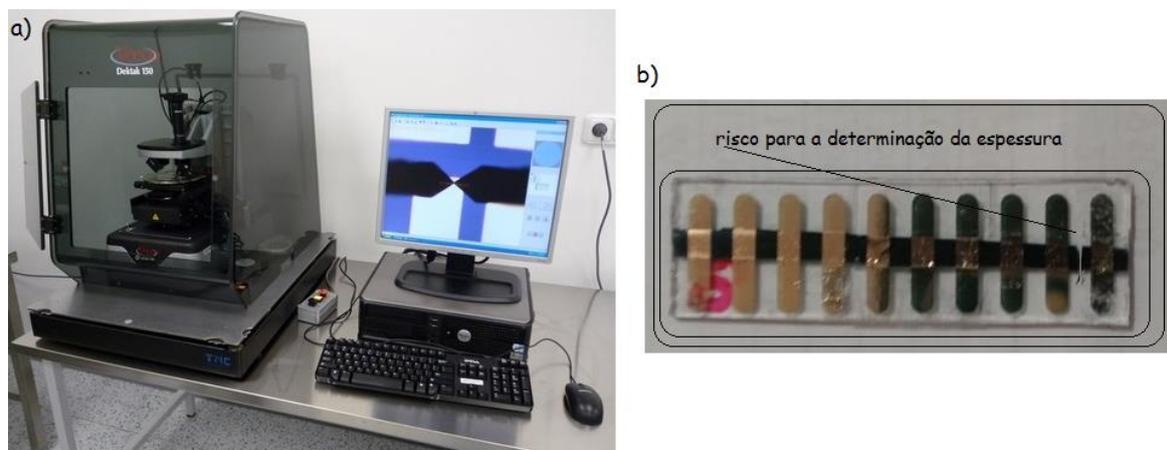
Como cada uma das soluções possuem viscosidades diferentes, conseqüentemente a formação dos filmes terão espessuras diferentes. Essa espessura diferente também é resultado da metodologia de deposição dos filmes, visto que a técnica casting não permite uma homogeneidade na produção. Outro fator de relevância e que contribui para a não uniformidade dos filmes é que quanto maior a proporção de PEDOT:PSS em relação a de alginato, a solução fica mais viscosa, já que a solução de PEDOT:PSS é mais densa que a de alginato.

A espessura dos filmes é de extrema importância na determinação da condutividade, porque a resistência de folha é dependente da geometria do filme, e por geometria temos comprimento, largura e espessura.

Para medida de espessura, os filmes usados foram os mesmo que foram utilizados na determinação da condutividade. A medida deve ser realizada após a determinação da condutividade, visto que essa análise é destrutiva e o filme não pode ser novamente utilizado para este fim.

Utilizando uma lâmina, foi feito um traço horizontal no filme e a espessura foi medida no equipamento Dektak 150 da marca Veeco. A Figura 23(a) mostra o equipamento utilizado e a Figura 23(b) exemplifica o risco feito no filme.

Figura 23 - Equipamento a) Dektak para medidas perfilométricas e b) filme utilizado para medir a espessura.



Fonte: Autor

4.7 - Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a determinação da microscopia eletrônica de varredura, os filmes foram depositados em uma fita de carbono e colocados em estufa a 50°C para secagem dos filmes por duas horas. É importante observar a temperatura de secagem, onde temperaturas altas secam a cola da fita de carbono (acima de 70°C) e a mesma pode se depositar na amostra comprometendo a análise; e temperaturas baixas (abaixo de 20°C) não secam suficiente o filme transportando umidade para dentro da câmara de leitura da microscopia. A Figura 24(a) mostra o MEV utilizado das medidas, ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio.

Figura 24 - a) Microscópio Eletrônico de Varredura e b) amostras depositadas sobre a fita de carbono dentro do MEV.



Fonte: Autor

Após secagem, a amostra recebeu uma fina camada de carbono que tem por objetivo dar uma melhora na emissão de elétrons já que ele cria caminhos condutores sobre a amostra. Para isso a amostra foi colocada em uma câmara de vacuo e fibras de carbono foram aquecidas a 2.000 °C evaporando sobre a amostra. A Figura 24(b), mostra o interior da câmara do MEV, e as amostras são os 6 círculos pretos depositadas sob a fita de carbono. Como era possível a mudança dos parâmetros para a obtenção da melhor resolução das imagens, não é possível detalhá-los nesse campo trabalho, visto que mudavam de acordo com as imagens que eram obtidas. Esses parâmetros estão descritos na seção Resultados.

4.8 - Amostras para medidas de difração de Raio-X

Para as medidas de difração de raio-X, a amostra precisa ser sólida e para isso foi necessário aquecer a amostra para evaporação da água. Em uma estufa com 50°C com ventilação, a amostra foi depositada em um vidro de relógio e colocada sob aquecimento por cerca de 2 horas. Ao término, foi raspada e depositada sobre o porta-amostras do equipamento. A Figura 25 mostra o equipamento de DR-X utilizado nas medidas. As leituras foram realizadas com 40 kV de energia e corrente de 15mA, ao passo de 10° a cada 5 min, na faixa de 10 a 70°.

Figura 25 - Equipamento de Difratoimetria de Raio-X.

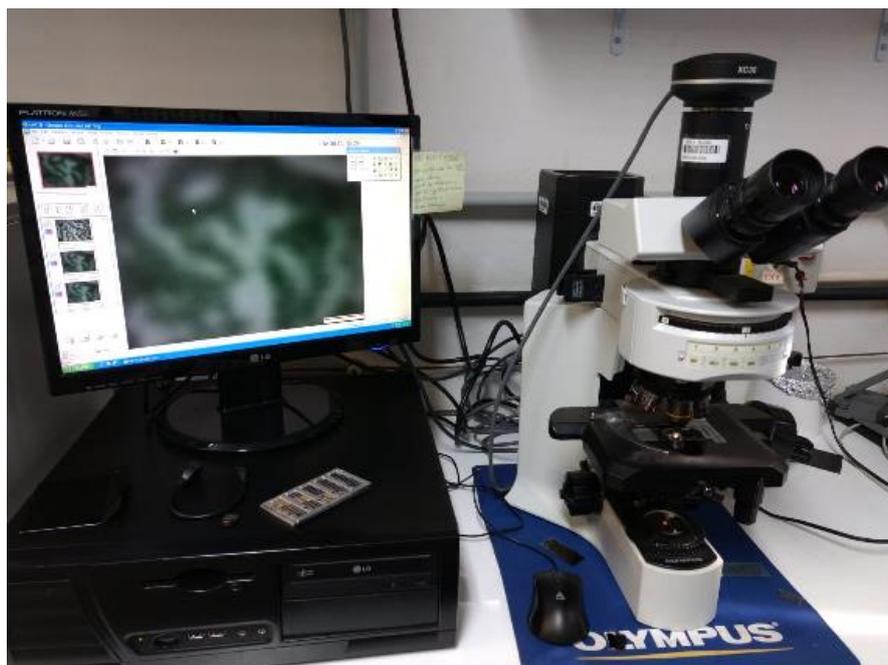


Fonte: Autor

4.9 - Amostras para medidas de Microscopia Óptica

Para a observação do comportamento dos filmes no que se refere a continuidade, foram utilizados os mesmos filmes da caracterização tensão *versus* corrente. A microscopia foi feita com variação no aumento de 40x, 100x e 200x. A partir desse ponto a imagem torna-se muito escura dificultando a visualização. A análise foi feita operando o microscópio OLYMPUS XC 30 no modo de luz transmitida. A Figura 26 mostra o microscópio utilizado nas medidas.

Figura 26 - Microscópio óptico.



Fonte: Autor

4.10 - Amostras para Análise de Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de FTIR, o equipamento Agilent FTIR Carry 630 utilizado (Figura 27) opera tanto com amostras sólidas quanto líquidas. A análise foi feita com a amostra líquida, por meio da deposição de uma gota no leitor do equipamento e as medidas foram realizadas no espectro de 650 a 4000 cm^{-1}

Figura 27 – Espectrômetro de Infravermelho



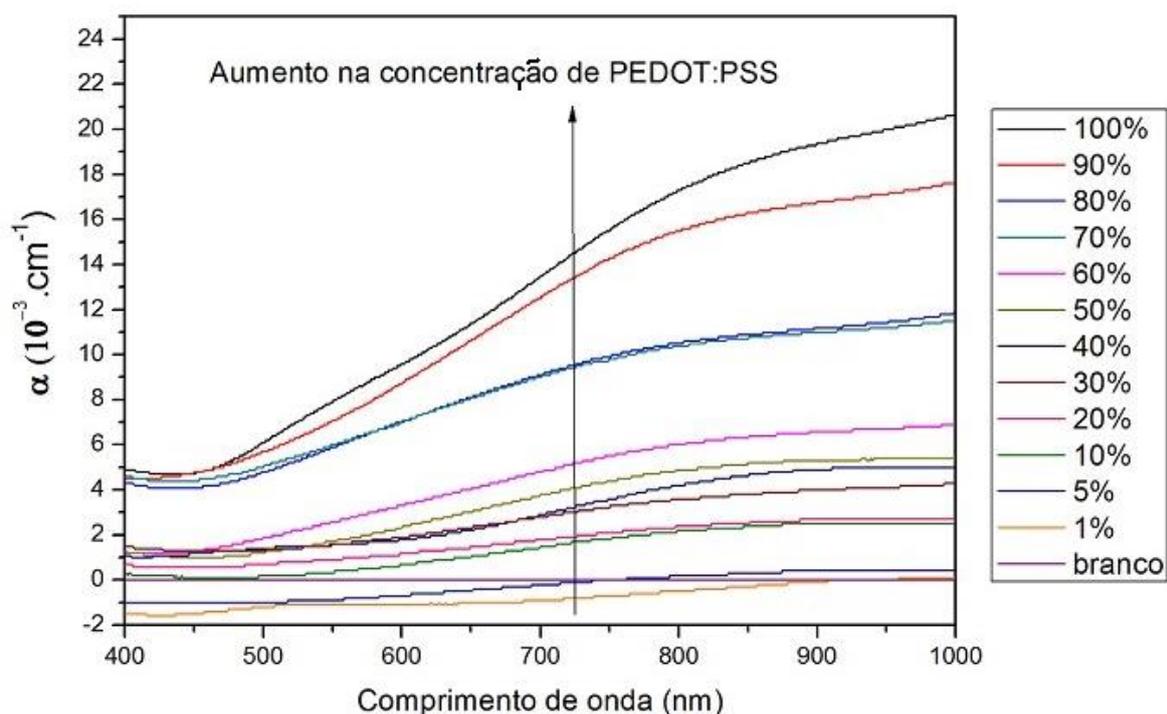
Fonte: Autor

5 RESULTADOS

5.1 - Espectroscopia de Absorção UV-VIS

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos pela caracterização UV-VIS. Essa caracterização é importante porque determina qual é o comprimento de onda no qual os filmes do compósito absorvem luz e qual é o coeficiente de absorção óptica dos filmes fabricados dentro do padrão RGB. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos de absorção *versus* o comprimento de onda

Figura 28 – Espectro de absorção UV-VIS dos filmes



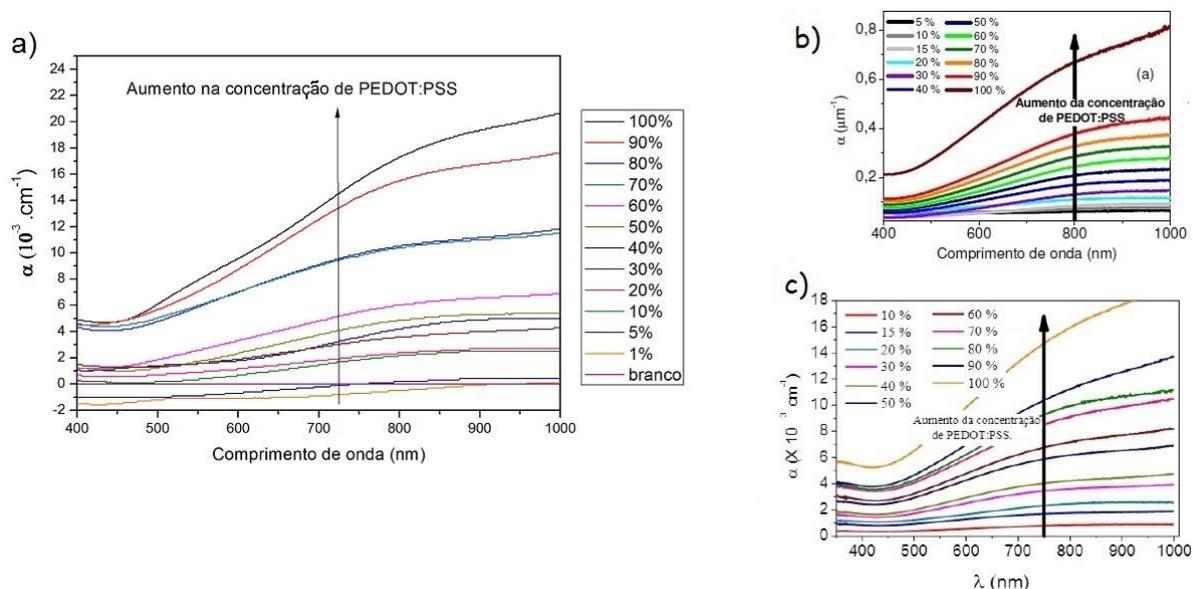
Fonte: Autor

O aumento da absorção de luz pelos filmes é totalmente dependente do aumento da concentração de PEDOT:PSS. Pelos resultados obtidos, é possível perceber que o filme branco, onde não há PEDOT:PSS é transparente na radiação UV-Vis. Em contrapartida, o filme com 100% dos polímero condutor apresenta a mais alta absorbância obtida.

Colucci (2016) fez um trabalho similar e obteve um gráfico semelhante quando comparou a absorbância UV-Vis com o aumento da concentração de PEDOT:PSS em sua blenda com material GPTMS. Nosso resultado é apresentado na 29(a). A

29(b), compara este trabalho de Colucci (2016), para a construção de um dispositivo eletrocromico.. A 29(c) é o trabalho de Carr (2015) que relaciona a aplicação da blenda de PEDOT:PSS/PVA para a construção de dispositivos luminescentes e que também obteve resultados similares com este trabalho.

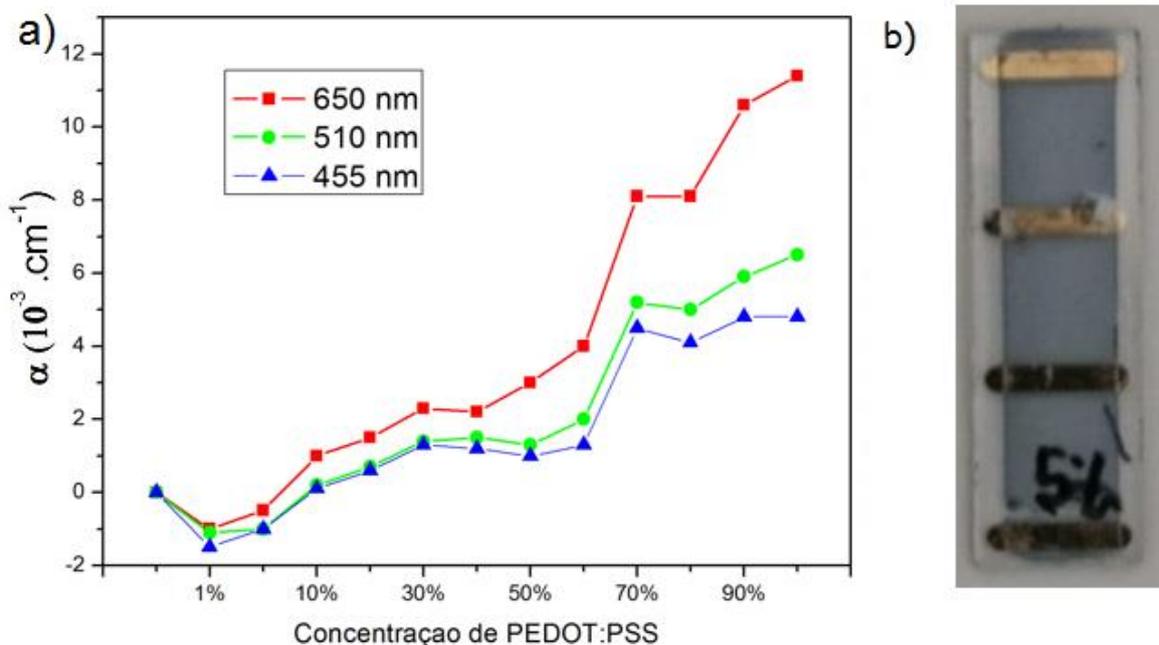
Figura 29 - Comparativo entre trabalhos Colucci (2016) e Carr (2015).



Fonte: Autor

Para a determinação do coeficiente de absorvidade, a absorbância foi dividida pela espessura dos filmes (cm) pela deposição *spin casting*, visto que filmes com maior espessura possuem mais cromóforos e absorvem, por consequência, mais luz. O gráfico da 30(a), representa o padrão de RGB dos filmes e em 30(b) um filme com concentração de 5% do polímero semicondutor. Observe que o material absorve, dentro do padrão RGB mais energia no comprimento de onda de 650 nm que representa a cor vermelha. Como a cor complementar à cor vermelha é a cor azul, a cor do filme corrobora com o resultado obtido no espectrômetro.

Figura 30 - Comparativo entre trabalhos Colucci (2016) e Carr (2015).



Fonte: Autor

Conforme já mencionado neste trabalho, na parte em que se expõem as condições para que se produza um bom dispositivo eletrocromico, um dispositivo eficiente é aquele em que a condutividade é máxima e o coeficiente de absorção seja mínimo o que possibilita que o filme não absorva luz tornando-se transparente nos comprimentos de onda da luz visível (CARR, 2015).

5.2 - Caracterização Perfilométrica

A caracterização perfilométrica visa a obtenção das medidas de espessura dos filmes depositados pelas duas técnicas de deposição *casting* e *spin casting*. Esses dados foram coletados em triplicata e a média está apresentado na Tabela 1. Esses valores são utilizados no cálculo da absorbância dos filmes na caracterização UV-Vis e na determinação da condutividade dos filmes em conjunto com os dados da caracterização tensão *versus* corrente. A Figura 31 (a) mostra a espessura dos filmes

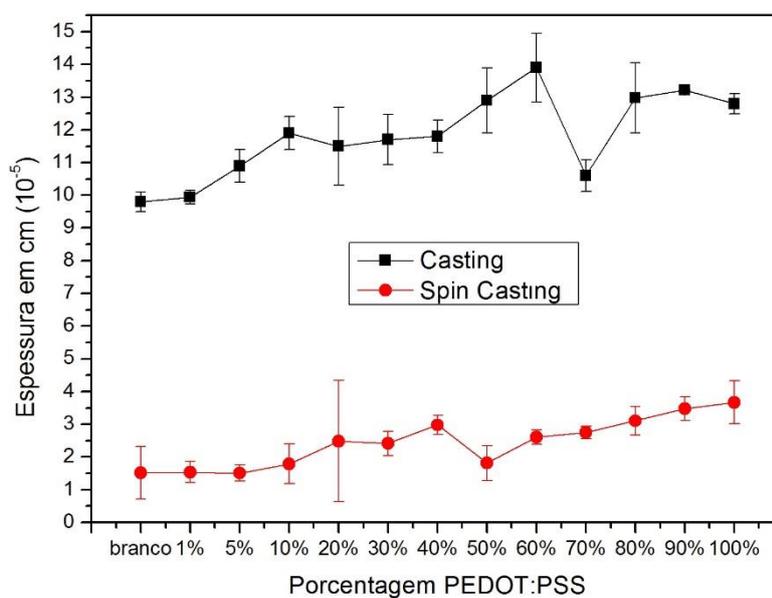
pela técnica de deposição spin casting e a Figura 31 (b) a espessura pela técnica de deposição *casting*.

Tabela 1 – Espessuras dos filmes em a) spin casting e b) *casting*

Amostra	Deposição <i>spin casting</i> (cm)	Deposição <i>casting</i> (cm)
Branco	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$9,98 \cdot 10^{-5}$
1%	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$
5%	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$10,9 \cdot 10^{-5}$
10%	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$11,9 \cdot 10^{-5}$
20%	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$11,5 \cdot 10^{-5}$
30%	$2,41 \cdot 10^{-5}$	$11,7 \cdot 10^{-5}$
40%	$2,97 \cdot 10^{-5}$	$11,8 \cdot 10^{-5}$
50%	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$12,9 \cdot 10^{-5}$
60%	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$13,9 \cdot 10^{-5}$
70%	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$
80%	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$12,2 \cdot 10^{-5}$
90%	$3,47 \cdot 10^{-5}$	$13,2 \cdot 10^{-5}$
100%	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$12,1 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Autor

Figura 31 - Espessura dos filmes pelas técnicas spin casting e pela técnica *casting*.



Fonte: Autor

As duas técnicas de deposição mostraram que há grandes diferenças quanto ao resultado. Por *spin casting*, os filmes possuem espessuras mais homogêneas. O desvio padrão observado nos gráficos associados as medidas mostra que por *spin casting* o desvio em relação à media das medidas é quase inferior ao outro. Em contrapartida, por *casting* observa-se a não regularidade das medidas de espessura. Essa diferença se dá por meio da falta de controle de solução despejada no substrato a ser posto à secagem, diferentemente da técnica de rotação, que independe da quantidade de amostra posta no substrato.

Observa-se também que uma maior concentração de PEDOT:PSS em relação ao alginato de sódio forma filmes mais espessos, independente da técnica utilizada. Isso se deve a maior densidade da solução proporcionalmente à adição do polímero semiconductor.

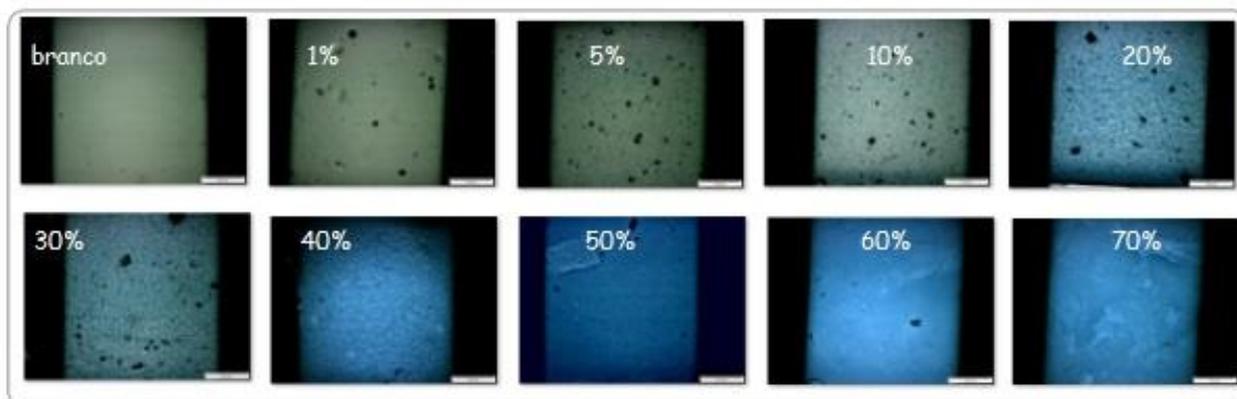
Obviamente desvios em relação a linearidade das medidas irão ocorrer. Em *spin casting*, o filme representativo da amostra com igualdade de teor entre PEDOT:PSS e alginato de sódio (50%) apresenta espessura abaixo do que era esperado, bem como a amostra de 40% que está mais espessa. Em *casting*, o filme com 70% de PEDOT:PSS apresenta um comportamento irregular em comparação com os outros filmes na sequência.

A essas disparidades, uma possível causa é a falta de higroscopicidade da lamínula de vidro onde os filmes foram depositados quando a técnica utilizada é a *spin casting*. A facilidade em reter a solução aquosa, na qual as soluções foram preparadas, faz com que elas se aderem melhor ao substrato permanecendo nele quando o dispositivo de rotação é acionado. Opostamente a isso, um substrato que possui dificuldade em reter essa solução, despejará toda amostra e nenhum filme é formado. Para a técnica *casting*, a falta de controle do quanto de solução será despejada no vidro impede que o resultado final seja homogêneo. Isto ocorre porque ao evaporar o solvente, o filme no qual foi depositado maior quantidade de solução apresentará uma maior dimensão do que um outro em que recebeu menor quantidade de material.

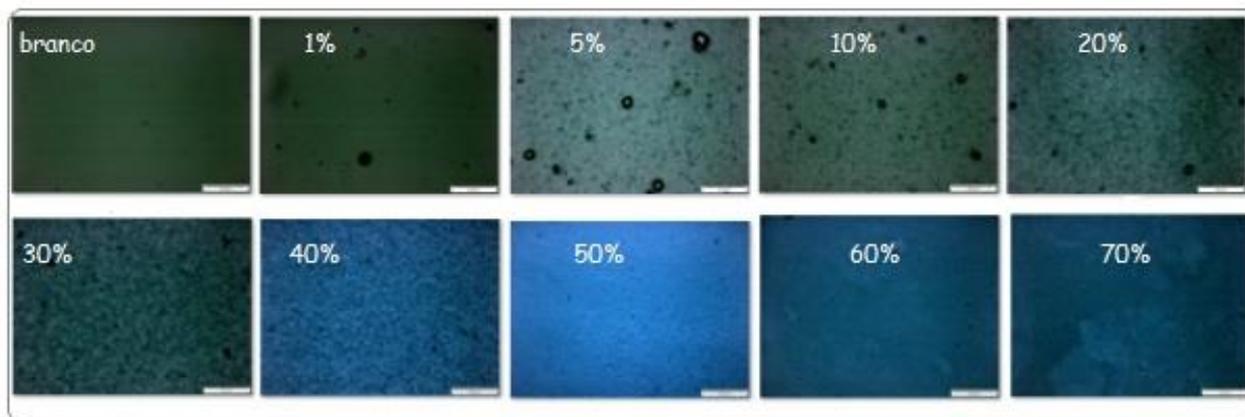
5.3 - Caracterização por Microscopia Óptica

A caracterização óptica teve como objetivo observar a continuidade dos filmes, bem como observar se no filme formado havia aglomerados de PEDOT:PSS e/ou alginato. Foram analisados filmes com concentração até 70% de PEDOT:PSS em relação ao alginato. Os filmes foram observados com 3 diferentes tamanhos: 40x (Figura 32(a)), 100x (Figura 32 (b)) e 200x (Figura 32 (c)). Cada um dos filmes teve a observação da sua continuidade, mas para o presente estudo, apenas uma das razões de aspecto foi fotografada. As conclusões e análises dessa razão de aspecto é inteiramente aplicada ao longo do filme, visto que os filmes apresentam uma grande homogeneidade em relação às imagens.

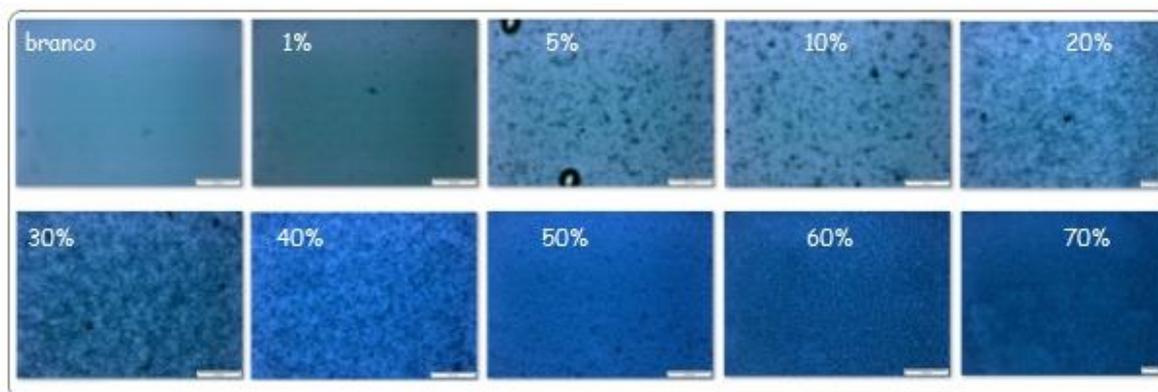
Figura 32 (a) - Aumento de 40x nos filmes.



(b) - Aumento de 100x nos filmes.



(c) - Aumento de 200x nos filmes.



Fonte: Autor

É possível observar que o aumento da porcentagem de PEDOT:PSS contribui para o aparecimento da coloração azul presentes nos filmes, conforme pode ser observado das imagens. Na Figura 32 (a) que mostra que com o aumento de 40x, a escala do microscópio fornece um comparativo da ordem de 500 micrometros. É de observação imediata que os filmes possuem uma rugosidade acentuada, principalmente nos filmes com baixa concentração de PEDOT:PSS. A presença de pontos pretos aparenta ser um indicativo de contaminação que se depositou na amostra em uma das etapas de deposição, secagem, metalização, ou ainda na caracterização dos filmes. Os pontos circulares fornecem indícios da secagem rápida dos filmes e consequente evaporação rápida da água. Nos filmes com concentração intermediária, os pontos azuis indicam a presença das cadeias do polímero condutor que se distribui uniformemente ao longo do filme. A partir de 40% a predominância dos pontos azuis se destaca e em 60% os filmes já se tornam homogêneos. O fato dessa homogeneidade ser observada nas imagens é importante porque corroboram com o limiar de percolação . As medidas elétricas corroboram com o indicativo da presença de PEDOT:PSS interligado ao longo de todo o filme, visto que os filmes começam a ter uma condutividade efetiva acima de 30% de PEDOT:PSS. Abaixo dessa porcentagem, a condutividade é pequena, o que pode ser explicado por haver poucos caminhos interligados para a passagem de corrente elétrica.

Com o aumento de 100x Figura 32 b), os filmes são observados sob a ótica dos 200 micrômetros. Nestas imagens, é possível perceber que até 20% há muito espaço sem pontos azuis, indicando a deficiência do polímero condutor de estar

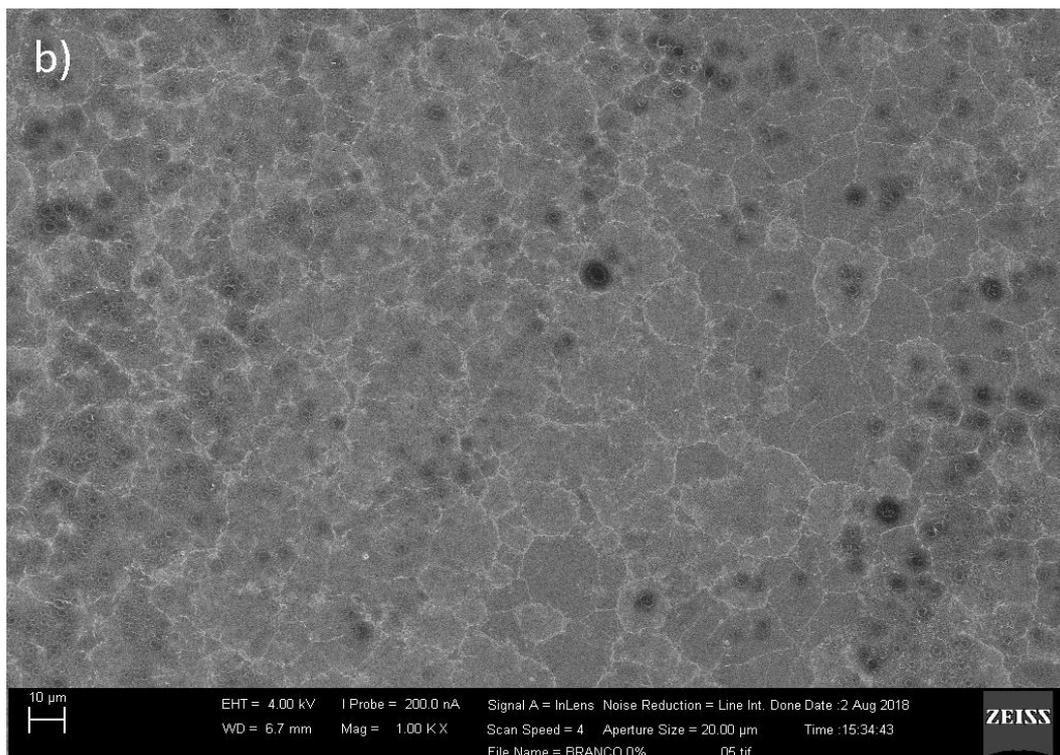
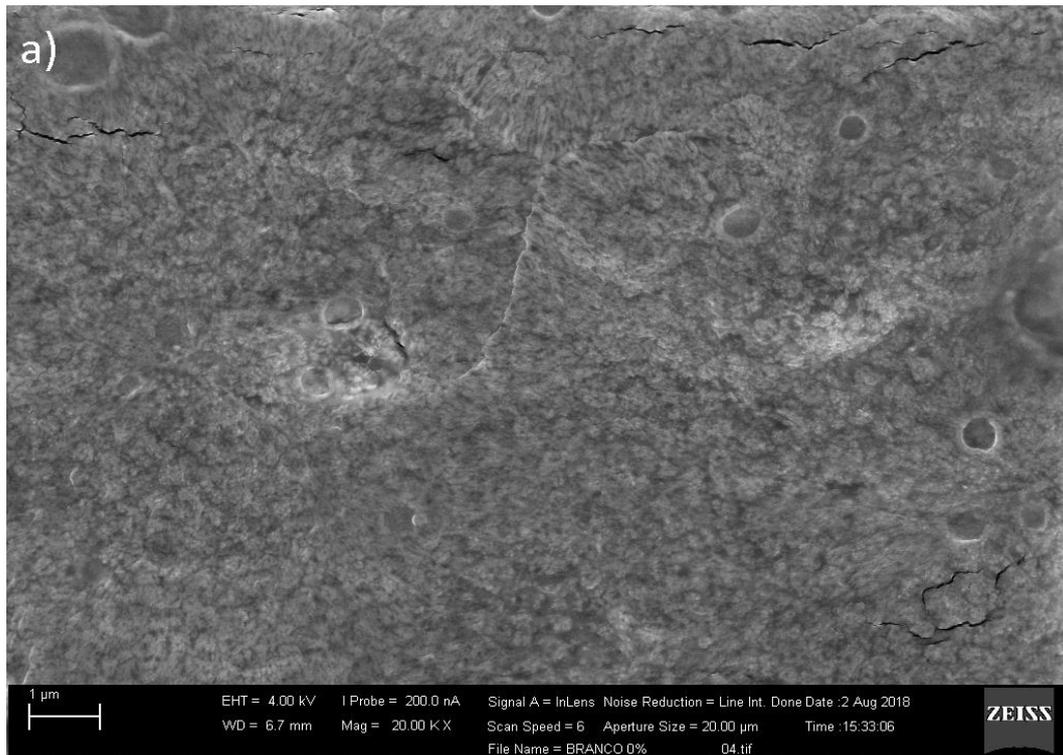
presente por todo o filme. Em 40%, é possível observar a construção de diversos caminhos pelos quais os elétrons poderão se locomover. Na Figura 32 b, filmes com concentrações altas tem a aparência homogênea. Com o aumento da imagem do filme, nota-se que estes possuem rugosidade, mas bem distribuída pelo filme.

Na terceira imagem, o aumento é da ordem de 200x, com observação de 100 micrômetros. A iluminação do microscópio já era deficiente para uma análise mais detalhada no objeto de estudo, por isso foi necessário aumentar a iluminação. Essas imagens são importantes, porque mostram que o aumento da proporção entre o PEDOT:PSS em relação ao alginato homogenizam o filme. O que pode ser explicado pelo teor de um dos componentes ser bem superior ao outro. Uma análise mais profunda da mistura entre os componentes foi possível com a microscopia eletrônica de varredura, conforme seção 5.4 deste estudo.

5.4 - Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura tinha como objetivo analisar e qualificar a mistura entre o alginato e o PEDOT:PSS. Para tanto, as medições foram feitas com o branco, e com o 100% PEDOT:PSS para que as imagens obtidas fossem os padrões de formas para a comparação com os filmes de 10%, 30% e 60% que foram analisadas posteriormente. Desta forma foi possível observar a diferença entre a forma como o alginato se apresenta e as formas do PEDOT:PSS. A Figura , mostra duas imagens da amostra de alginato.

Figura 33 - Amostra de Alginato no MEV a) com energia de 4,00 KV e aumento de 20,00 KX e b) com energia de 4,00 KV e aumento de 1,00 KX.



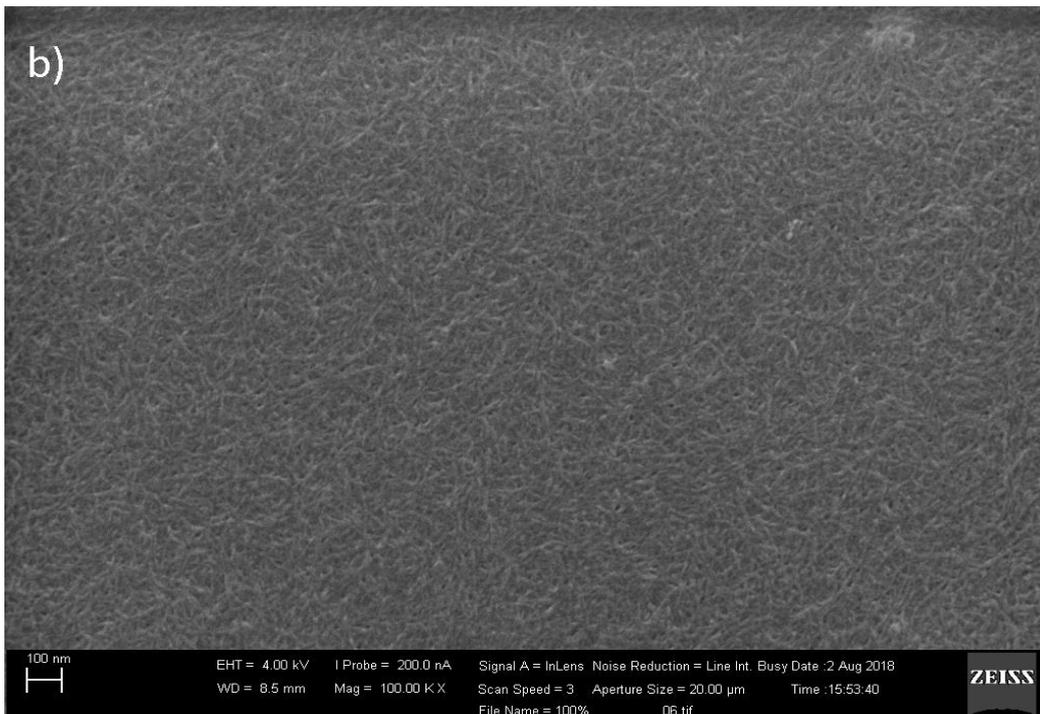
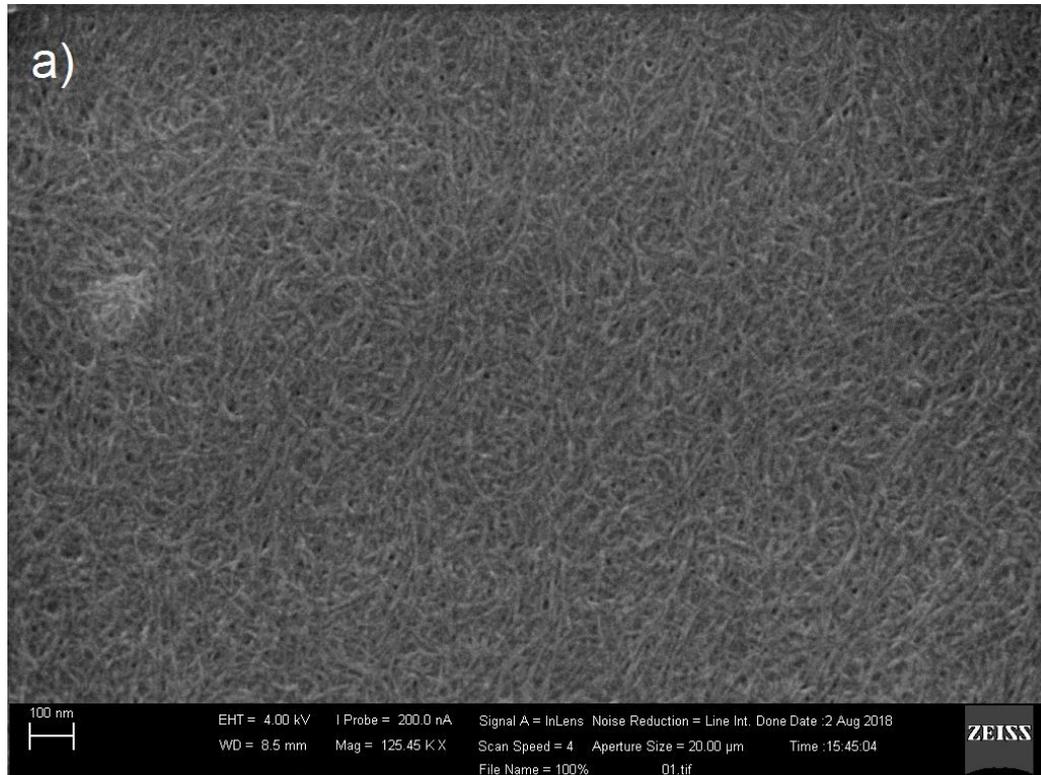
Fonte: Autor

A Figura 33 fornece a captura da imagem em duas resoluções diferentes: na Figura (a) com resolução de $10\mu\text{m}$ e a Figura (b) com resolução de $1\mu\text{m}$. É importante ressaltar que medidas com maiores resoluções podem danificar as amostras devido à alta tensão necessária para a aquisição da imagem.

A partir da Figura 33, é possível observar que a amostra apresenta diversos aglomerados e rugosidades de tamanhos diversos. A rugosidade é identificada por meio da presença de diversos picos de alturas diferentes no filme formado para a análise. Pontos na coloração branca são os picos e os pontos pretos são os vales. Pontos de cor intermediária representam alturas intermediárias entre os picos e os vales. A distribuição da rugosidade é homogênea ao longo do filme. Os pontos pretos redondos representam gotas de água que foram rapidamente secas. Na Figura (a), é possível observar que o filme é quebradiço pelas formas que ele se apresenta com rachaduras entre os aglomerados de alginato. As rachaduras podem ser observadas no alto da figura, nos extremos superiores da imagem.

A Figura 34, fornece a imagem da amostra 100% PEDOT:PSS. Para ambas as imagens foi fornecido uma diferença de potencial (ddp) de 4kV. A resolução da primeira é da ordem dos 100 nm e a segunda de 200 nm.

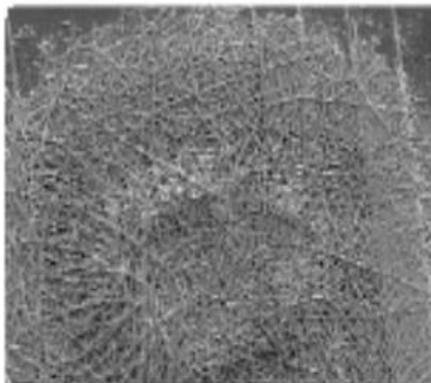
Figura 34 - Amostras de 100 % PEDOT:PSS a) com energia de 4,00 KV e aumento de 125,45 KX e b) com energia de 4,00 KV e aumento de 100,00KX.



Fonte: Autor

É possível observar que o PEDOT:PSS apresenta-se como uma união de “fibras” de mesmo tamanho ao longo de todo o filme. Essa informação corrobora com a simulação feita em computador apresentada na Figura 17. A imagem do MEV corrobora também com a imagem obtida por Augusto (2012) que estudou a síntese do PEDOT:PSS, conforme observado na Figura .

Figura 35 - Imagem de um filme de PEDOT:PSS por MEV.

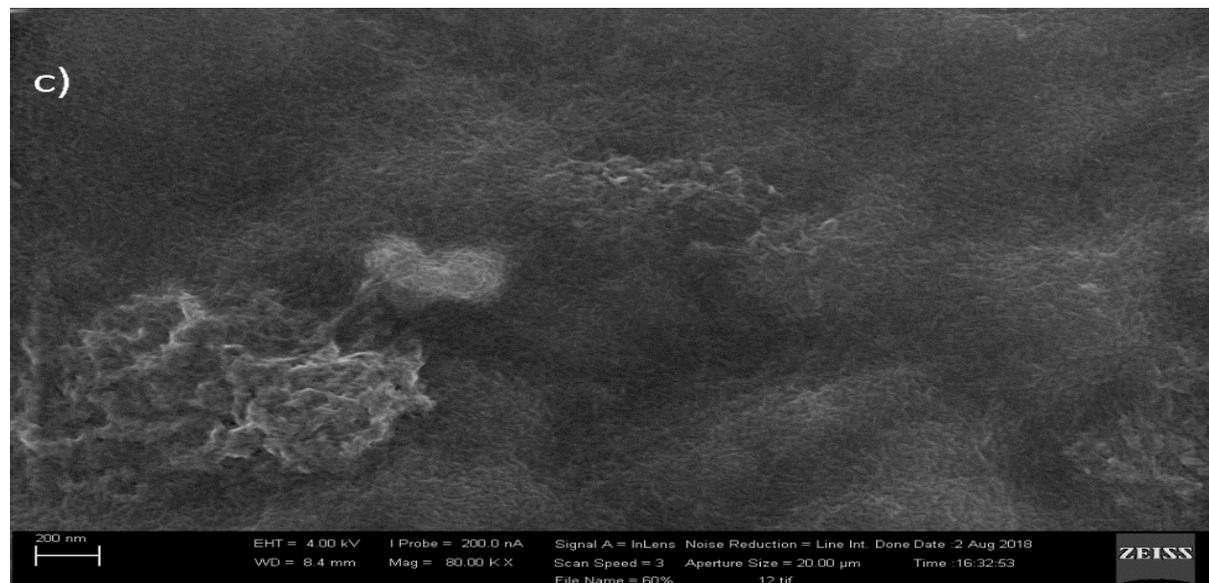
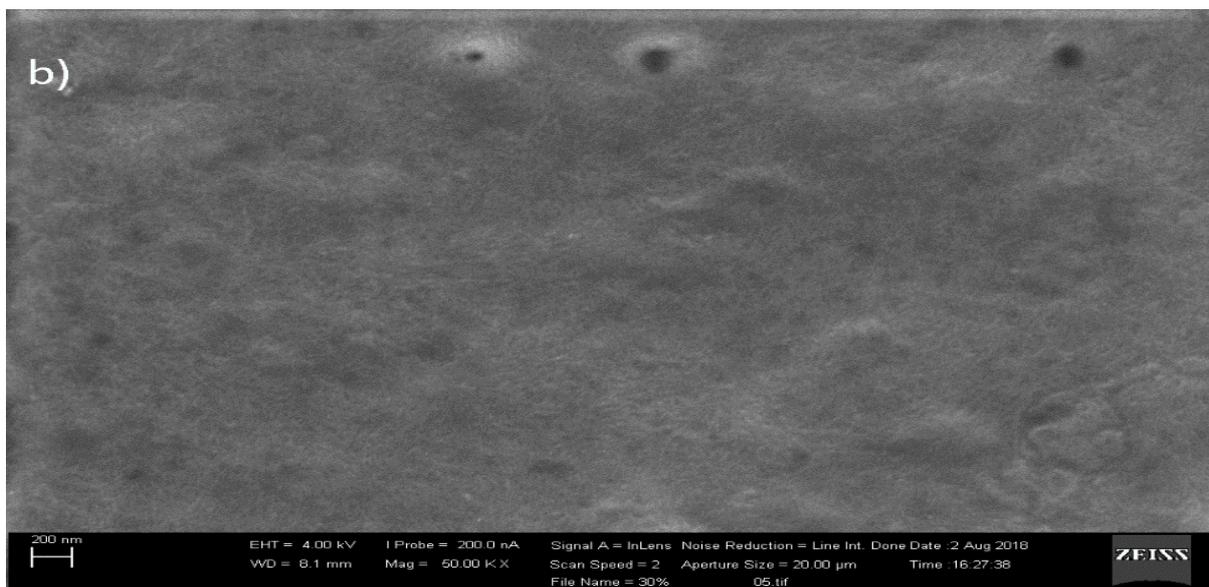
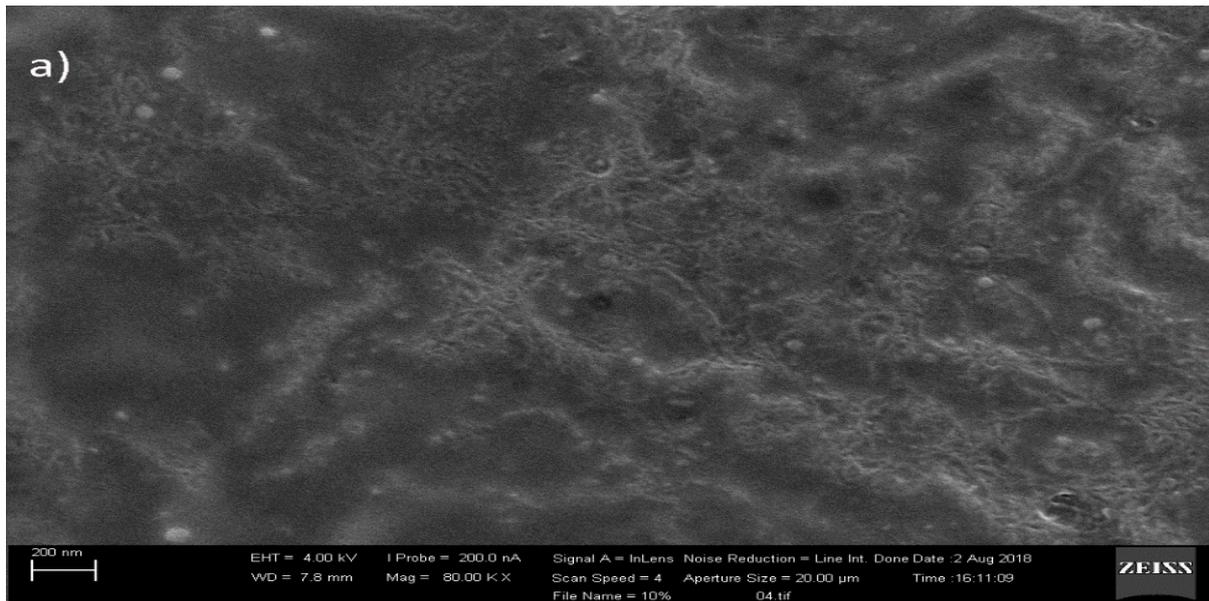


Fonte: Adaptado de Augusto (2012)

Diferentemente do filme de alginato, a amostra de PEDOT:PSS se apresenta bem homogênea, e a diferença de coloração traduz a ideia de uma sobreposição das fibras formadas e não de picos de altura diferente obtida no filme anteriormente analisado.

Após a obtenção dos dois extremos, a análise das amostras de 10%, 30% e 60% permitiu entender como é a agregação das duas substâncias na formação do compósito. Assim, a mostra as imagens obtidas no MEV para as amostras analisadas, todas as amostras com resolução de 200 nm.

Figura 36 - Amostras com a) 10% com energia de 4,00KV e aumento de 80,00 KX, b) 30% com energia de 4,00KV e aumento de 50,00 KX e c) 60% com energia de 4,00KV e aumento de 80,00 KX



Fonte: Autor

A (a) apresenta uma série de irregularidades, tal como observado no filme de alginato e pouca quantidade de fibras de PEDOT:PSS. Desta forma as fibras ficam bem dispersas não permitindo uma percolação eficiente. Devido ao aquecimento para secagem a 50°C por cerca de 2 horas, observa-se o enrugamento do filme, bem como a presença de círculos pretos ocasionados pela secagem rápida do solvente (CARR, 2015). A (b), é um filme bem homogêneo se comparado com os demais. Não apresenta picos e vales acentuados, e a presença das fibras de PEDOT:PSS se fazem mais presentes e já podem ser observadas por toda a imagem. A (c) se mostra com um aglomerado de alginato no canto inferior esquerdo que pode ser explicado por uma falta de homogeneização da solução. É possível observar que ao longo de toda a imagem há a presença das fibras características do PEDOT:PSS (como apresentado anteriormente na Figura), tornando o filme aparentemente percolado. A percolação é importante porque possibilita a condução elétrica por todo o filme.

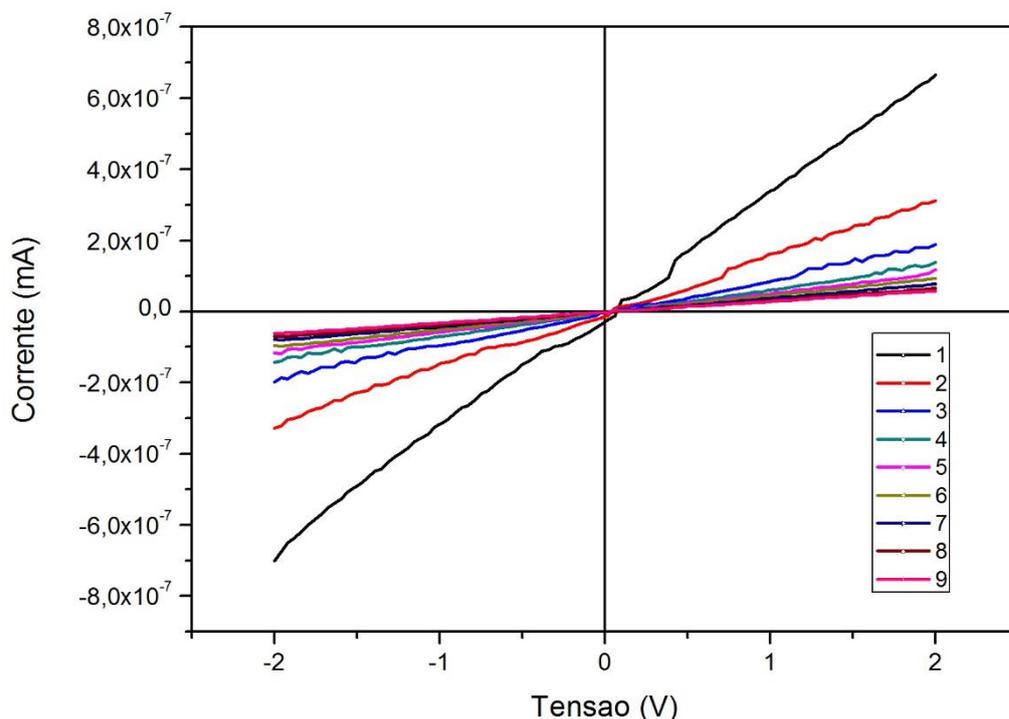
5.5 - Caracterização Elétrica Tensão *versus* Corrente

A caracterização elétrica dos filmes é importante porque é ela que determina a condutividade do material estudado. Para o estudo foi medida a condutividade das amostras de alginato de sódio com PEDOT:PSS, começando da amostra branco que não possui o polímero semicondutor, amostra com 1% em massa, 5% em massa, e de 10 em 10% até a concentração de 60%.

Todas as amostras passaram pelo mesmo tratamento, mas para fim de elucidação dos cálculos, tomamos como exemplo a amostra representativa de 30% em massa de PEDOT em alginato de sódio.

Desta forma, o filme foi medido em 9 razões de aspecto, sendo cada uma das razões acrescida de 1 cm da razão anterior. Essas razões de aspecto são importantes porque elimina o fato de que a resistência de um material é dada pela sua geometria, já que calculando para cada uma das razões, podemos calcular a média de 9 filmes. Os valores de resistência das 9 razões de aspecto, estão apresentadas na Figura

Figura 37 - Curva IxV para a amostra 30% PEDOT:PSS para todas as razões de aspecto utilizadas.



Fonte: Autor

É importante observar que a resistência das 9 razões apresenta características gráficas similares uma vez que ambas respeitam a Lei de Ohm, e que a partir do gráfico da Figura e da espessura do filme é possível determinar a resistência de folha do material.

Desta forma a Tabela 2 relaciona os valores medidos de resistência de folha, com a espessura dos filmes, a concentração das amostras e a condutividade calculada dos filmes quando submetidos a uma diferença de potencial de -2 a 2 v em corrente contínua (DC). Os erros destas medidas foram calculados, porém não foram apresentados, uma vez que encontravam-se da ordem de mais de duas vezes menor do que a medida apresentada. Assim, foram considerados insignificativos e omitidos na tabela.

Tabela 2 - Medidas elétricas em DC.

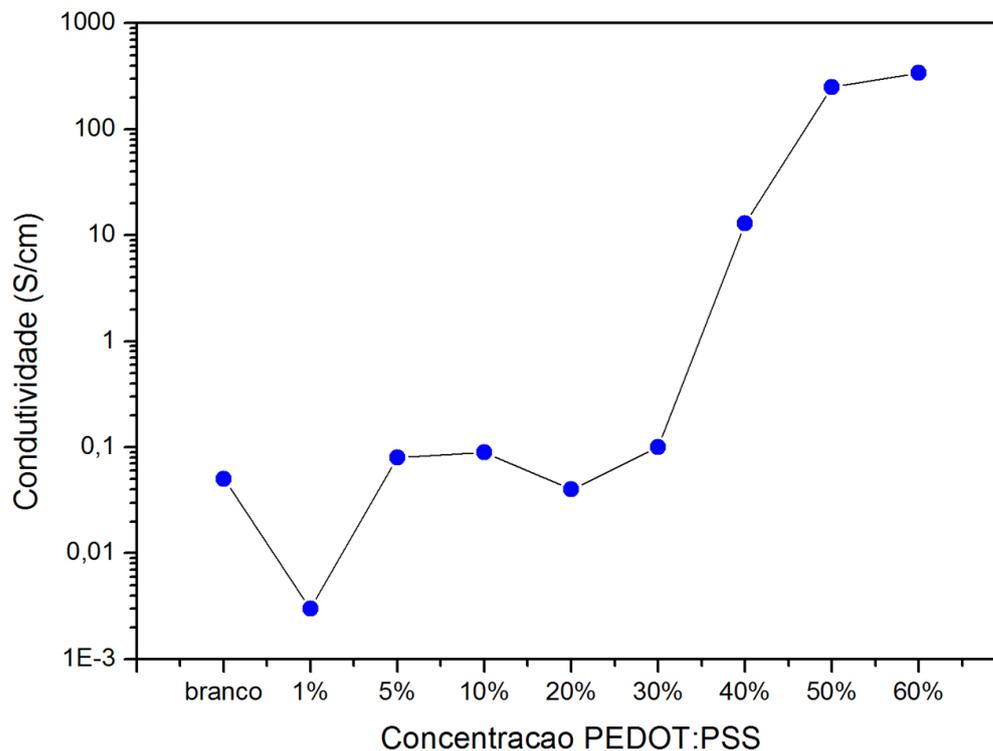
Amostras	Espessura dos filmes (cm)	Resistência de folha (Ω/Sq)	Condutividade (S/cm)
Branco	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^5$	0,05
1%	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^6$	0,003
5%	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^5$	0,08
10%	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^4$	0,09
20%	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^5$	0,04
30%	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^4$	0,1
40%	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^2$	13
50%	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^1$	250
60%	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^1$	340

Fonte: Autor

É possível perceber, pelos valores obtidos, que o aumento da porcentagem de PEDOT:PSS é diretamente relacionado com o aumento da condutividade dos filmes, visto que se trata da inserção de um polímero condutor. Colucci (2016) obteve comportamento similar pela associação de PEDOT:PSS com o material GPTMS (polímero de base transparente à radiação ultravioleta-visível) obtendo condutividade variando de 2,8 a 490 S/cm; o mesmo com Carr (2014) em seu trabalho com caracterização de PEDOT:PSS/PVA para Construção de Eletrodos Transparentes e Dispositivos Eletroluminescentes, que obteve condutividade na faixa de $1,5 \cdot 10^{-5}$ a 464 S/cm

O gráfico da Figura relaciona a concentração do polímero condutor com a condutividade dos filmes.

Figura 38 - Curva condutividade em função da concentração dos filmes para todas as amostras estudadas.



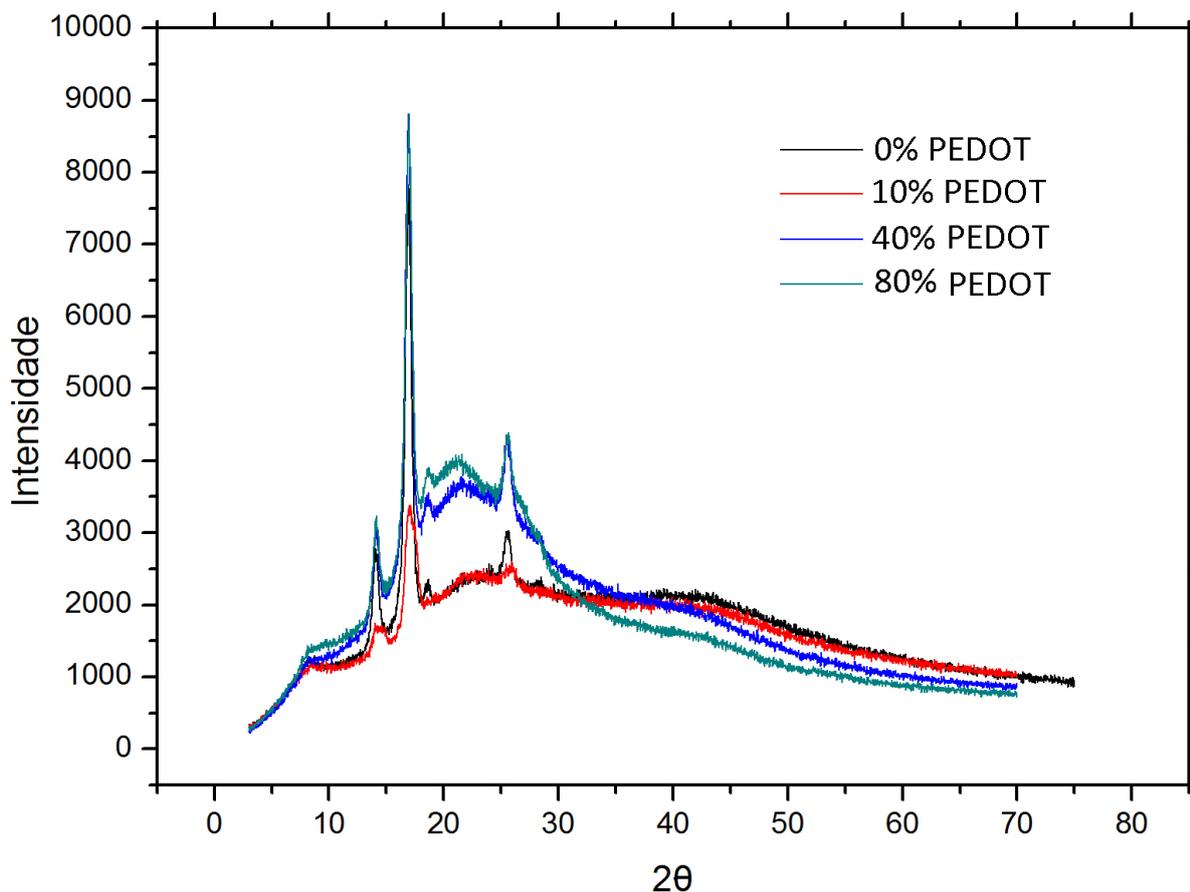
Fonte: Autor

É importante ressaltar que de acordo com a teoria de percolação, o aumento considerável da condutividade do filme quando a concentração de PEDOT:PSS atinge 40%, sugere que nesse ponto, o filme se tornou percolado.

5.6 - Caracterização DRX

O teor de cristalinidades é um dos parâmetros que devem ser estudados para a construção de materiais condutores. A Figura , é referente aos difratogramas das amostras branco, 10%, 40% e 80%.

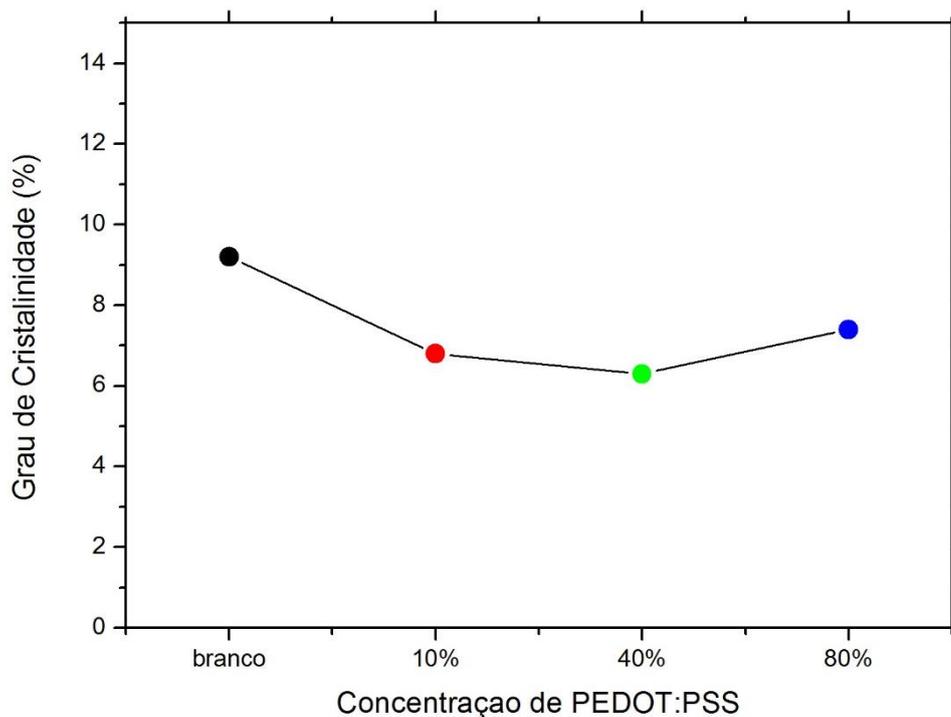
Figura 39 - Difratoogramas de Raio-X.



Fonte: Autor

O trabalho de Lisboa (2011) sobre a incorporação de óxido de titânio em alginato de sódio encontrou picos próximos a este estudo em 11° e 21° , corroborando com o trabalho de Fan (2005) que encontrou picos em 14° e 23° . Silva (2015) obteve resultados similares quando analisou alginato em pó, com picos em $14,2^\circ$ e $22,1^\circ$. Kin (2014) em seu trabalho com PEDOT:PSS em fibras obteve picos em 17° e 25° ; Rattan (2013), obteve pico em 25° na sua pesquisa sobre a utilização de PEDOT:PSS na construção de sensores para nitroaromáticos. Faried (2016) encontrou pico em 14° em seu estudo sobre a síntese verde de nanopartículas de alginato com prata.

A partir dos dados obtidos, a Figura relaciona a cristalinidade com a porcentagem de PEDOT:PSS nos filmes, após a eliminação da linha de base dos gráficos. O cálculo da cristalinidade das amostras foi obtido conforme expressão 5.11.

Figura 40 - Cristalinidade em função da porcentagem de PEDOT:PSS.

Fonte: Autor

As amostras apresentaram caráter predominantemente amorfo nos difratogramas. Iwaki (2010) obteve resultados semelhantes em seu estudo sobre a condutividade do alginato com glicerol com eletrólitos poliméricos.

A porcentagem de cristalinidade baixa das amostras com pouco PEDOT:PSS pode ser explicado pela presença de grande quantidade de plastificante, o qual é importante para a formação do filme com o alginato. De acordo com as análises de Nascimento (2013) sobre o efeito dos plastificantes nas propriedades mecânicas do polipropileno, ele obteve resultados que sugerem que a diminuição da cristalinidade do polipropileno é devido ao aumento da porcentagem de plastificante. Em contrapartida, Llanes (2017) em seu trabalho de caracterização mecânica de filmes de poli(ácido láctico) com plastificantes sugere que em pequenas quantidades, os plastificantes conferem ao material maior enrijecimento da cadeia devido ao aumento do tamanho dos cristais aumentando a cristalinidade. E que grandes quantidades de plastificantes aumentam o teor de cristalinidade, porém as regiões amorfas ficam mais distribuídas, ocasionando perda de resistência fazendo o material ficar mais flexível.

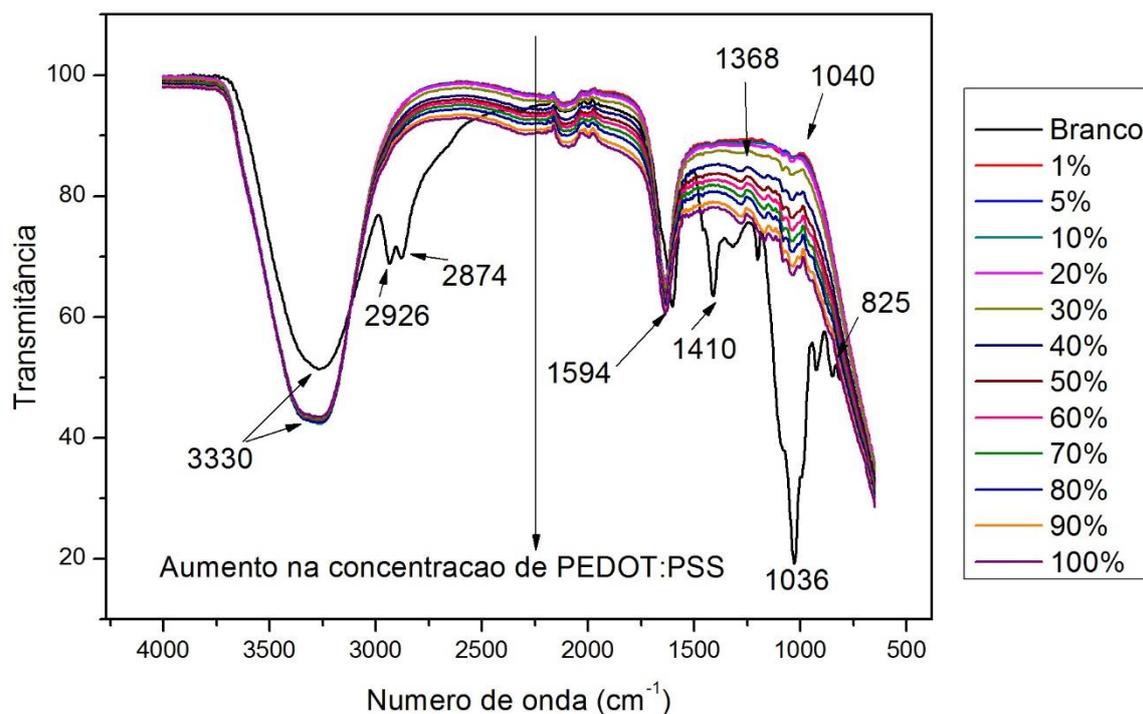
Iwaki (2010) em seu trabalho sobre eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio menciona que a cristalinidade atrapalha a condutividade.

Desta forma, a análise dos dados supõe que quando a concentração de plastificantes aumenta, a distância entre as ligações das moléculas devido a penetração da molécula pequena do plastificante fica maior. Por aumentar essa distância, há um aumento das partes amorfas dentro do material, diminuindo a cristalinidade. Como o alto teor de cristalinidade atrapalha a condução elétrica (IWAKI, 2010), o uso de plastificantes contribui para a redução da resistividade do filme e conseqüentemente um aumento na condutividade do material.

5.7 - Caracterização FTIR

O objetivo da caracterização por FTIR é analisar as ligações nos compostos que compõem a amostra. A Figura 41 é o resultado do espectro de FTIR.

Figura 41 - Espectroscopia de FTIR.



Fonte: Autor

Flores-Gray (2016), obteve resultados semelhantes em seu estudo sobre síntese de silicato de cálcio por intercâmbio iônico de alginato de sódio, onde a banda em 3300 cm^{-1} é compatível com o modo de vibração da ligação OH presente tanto no alginato de sódio quanto no glicerol. Ainda na banda 3330 cm^{-1} , nas amostras que possuem PEDOT:PSS, a banda tem uma transmitância menor, o que é perfeitamente explicado pela presença do etilenoglicol devido as ligações O-H em sua estrutura. As bandas 2926 cm^{-1} e 2874 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H presente no glicerol e no alginato. Em 1594 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} equivalem a presença da ligação carboxílica de $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ presente no alginato de sódio, visto que o composto é um sal carboxílico. Baptistiolli (2014) demonstra em seu trabalho sobre microesferas de quitosana/alginato epoxiladas, que os picos 1036 cm^{-1} e 825 cm^{-1} referem-se aos grupamentos manurômicos e golorômicos. O pico em 1040 cm^{-1} é referente ao grupo sulfonado do PSS. Picos em 1368 cm^{-1} correspondem aos alongamentos assimétricos das ligações carbono-carbono. O aumento na concentração de PEDOT:PSS contribui para diminuir a transmitância das as mostras, visto que ele absorverá a energia nos comprimentos de onda citados e menos luz chegará ao detector.

6 CONCLUSÃO

A pesquisa apresentada se refere ao estudo da associação entre o alginato de sódio, que é um polímero de fonte renovável, juntamente com o PEDOT:PSS, polímero semicondutor, visando elucidar as características morfológicas, ópticas e elétricas de filmes finos do compósito alginato/PEDOT:PSS. Tais parâmetros deverão ser fundamentais para construção de um dispositivo eletrocromico.

A caracterização de FTIR mostrou bandas de absorção infravermelha que é característica de amostras contendo alginato e PEDOT:PSS, reforçando o conceito de mistura entre os dois polímeros. Medidas de espectroscopia UV-Vis demonstraram a dependência da absorção com a porcentagem de PEDOT:PSS utilizada na confecção dos filmes. Com o aumento da porcentagem de PEDOT:PSS temos um aumento na quantidade de cromóforos no filme ocasionando um aumento na absorção do material. Vale ressaltar que não houve alteração na forma espectral das linhas de absorção significando que a mistura entre os dois polímeros não provoca o aparecimento de novos estados energéticos opticamente acessíveis.

A caracterização elétrica mostrou a dependência da condutividade dos filmes finos com a proporção de PEDOT:PSS empregado junto ao alginato para a confecção do filme. Embora não seja o escopo do projeto, é possível idealizar um modelo matemático que vise buscar a dependência da condutividade com a teoria da percolação. Acredita-se que o valor encontrado para as amostras com 50% ou acima de PEDOT:PSS ($\sigma \sim (10^{-2} \text{ a } 10^2) \text{ S/cm}$) associados as medidas de absorção das mesmas amostras possam ser empregadas para a confecção de um dispositivo eletrocromico. Em especial, conforme demonstrado na Figura 39, a amostra 70% Alginato/PEDOT:PSS foi a que apresentou um grande aumento no coeficiente de absorção no padrão RGB.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, demonstram a homogeneidade dos filmes quando se atinge o limiar de percolação e mostra como é a associação entre o polímero semicondutor e o alginato de sódio.

A construção do dispositivo eletrocromico com a associação do alginato e PEDOT:PSS será dada com o projeto futuro de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, José Eduardo de. **Caracterização das propriedades físicas de polianilinas utilizando técnicas espectroscópicas**. 1996. 144f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 1996

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**, 2 ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1985

Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15448-2: **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis**. Terminologia . Rio de Janeiro, 2008
Disponível em : <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/40563/nbr15448-2-embalagens-plasticas-degradaveis-e-ou-de-fontes-renovaveis-parte-2-biodegradacao-e-compostagem-requisitos-e-metodos-de-ensaio>. Acesso: 21 de agosto de 2018

AUGUSTO, Tatiana. **Síntese Química de Poli (3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações**. 2012. 161f. Tese (Mestrado em Química) Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo 2012.

AURELIO. **O mini dicionário da lingua portugues**. 4ª edição revista e ampliada do mini dicionário Aurélio. 7ª impressão – Rio de Janeiro, 2002

BAPTISTIOLLI, Andreza M. e colaboradores. **Caracterização de microesferas de quitosana/alginato epoxiladas com corantes imobilizados**. X Encontro Brasileiro de Adsorção, Guarujá, SP 2014.

BARROS, Talita Delgrossi. **Glicerol**. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1mqgo602wyiv802hvm3j818huet.html>. Acesso em: 25 de agosto de 2018

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, **Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.p. A-6 3

BUENO, Cecília Zorzi. **Desenvolvimento e análise das propriedades de membranas de quitosana e alginato contendo polihexametileno biguanida para o tratamento de lesões de pele**, 2015. 195f. Tese (Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas 2015

CAGAN, P. **Managing operational risk through the credit crisis**. The Journal of Compliance, Risk & Opportunity, v. 3, n. 2, p. 34–38, 2013.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5ª Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos S/A., 1999.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2ª Edição. São Paulo Editora Artliber, 2006

CAROLINO, Adriano de Souza. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios X**. 2017. 88f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CARR, Olivia. **Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes**. 2015. 75f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada), Universidade Estadual Paulista (UNESP). Rio Claro, 2015.

CARVALHO, Luiz Fernando de Menezes **Tratamentos de fibras de carnaúba [*Copernicia prunifera* (Miller) H. E. Moore] para o desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de polihidroxibutirato**. 2011. 109f. Tese (Engenharia de Materiais). 2011. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN. Natal, 2011.

CASTANIA, Vitor. Aparecido. **Fabricação de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa (MEH-PPV)**. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade De São Paulo. Programa de Pós graduação em Física. São Paulo, 2008.

CASTRO. Marcela Portes de **Preparação e caracterização de compósitos de polímeros condutores-silica visando aplicações em separações**. 2011. 40f. TCC (Licenciatura em Química) Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina 2011.

COLUCCI, Renan. **Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT : PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes** . 2016. 117f. Tese (Mestrado em física Aplicada) Universidade Estadual Paulista (UNESP) Rio Claro 2016.

CORREA, Arlene. G.; ZUIN, V. G. **Introdução à Química Verde**. 1 ed. São Carlos: EDUFSCar, 2009, v. 1, p. 9-22. (52º Prêmio Jabuti Bronze)

CUPERTINO, Leandro Fontoura. **Modelagem do Módulo de Young em Nanocompósitos através de Inteligência Computacional**, 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro 2009.

DAIKUZONO, C. M. **Fabricação de filmes ultrafinos no interior de microcanais**. 2013. 60f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Sorocaba 2013.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B., & MUCCI, A. (2003). **A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae**, 37, 4311–4330.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)

DEDAVID, Berenice Anina, e colaboradores. (2007). **Microscopia Eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2011

DE PAULA, E.J.. **O Gênero Sargassum C. Agardh (Phaeophyta, Fucales) no litoral brasileiro**. Instituto de Biociência da Universidade Estadual de São Paulo, 2000. 135p.

DE SOUZA, Kelly Viviane, e colaboradores (2008). **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos fenton**. Química Nova, 31(5), 1145–1149.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500041>

DUTTON, G. G. S. polysaccharides. In: MARK, H. F.; KROSCSWITZ, J. I. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John Wiley, 1998. p. 87-147. v.13

FAEZ, Roselena, e colaboradores (2000). **Polímeros Condutores**. Química Nova Na Escola, 11, 13–18. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

FAN, L., DU, Y., HUANG, R., WANG, Q., WANG, X., & ZHANG, L. (2005). **Preparation and characterization of alginate/gelatin blend fibers**. Journal of Applied Polymer Science, 96(5), 1625–1629. <https://doi.org/10.1002/app.21610>

FLORES-GARAY, Katya Aradeli, e colaboradores (2016). **Synthesis of calcium silicates by Pechini method and exchanging ions of sodium alginate-calcium chloride**. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 55(6), 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.05.002>

FLORY, P. J. **Thermodynamics of high polymer solutions**. J. Chem. Phys., AIP, v. 10, n. 1, p. 51–61, 1942. ISSN 00219606. Disponível em: <http://dx.doi.org/doi/10.1063-/1.1723621>

FOUREST, E.; VOLESKY, B.; **Alginate Properties and Heavy Metal Biosorption by Marine Algae**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 67, p. 215-226, 1997.

GARCIA-CRUZ, Crispin Humberto, e colaboradores (2008). **Alginato bacteriano: Aspectos tecnológicos, características e produção**. Química Nova, 31(7), 1800–1806. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700035>

GAVIN, Alexandre Emanuel Ximim (2018). **Dispositivos eletrocromicos com base em PEDOT:PSS deposição por rolos e a influência da distribuição do eletrólito na eficiencia do dispositivo**. 2018. 91f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2018,

GIROTTTO, E. M., & SANTOS, I. A. (2002). **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente**. Química Nova, 25(4), 639–647. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400019>

HAACK, M. de S. (2013). **Análise De Materiais Por Espectroscopia No Infravermelho Dentro Do Sistema De Gestão De Qualidade Conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. Journal of Chemical Information and Modeling, 53(9), 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, 6ª Edição, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2005

HENRIQUE, P., COELHO, L., & MORALES, R. (2017). **Modelos de percolação elétrica para compósitos poliméricos condutores**. *Polímeros*, 27, 1–13. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2016>

IWAKI, Yurika. Okamoto. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2010.

JAYME Cristiano Ceron. **Membranas a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS para células solares sensibilizadas por corante**. 2013. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos Universidade de São Paulo, São Carlos. 2013.

KIM, Nara e colaboradores (2014). **Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization**. *Advanced Materials*, 26(14), 2268–2272. <https://doi.org/10.1002/adma.201304611>

KLEINÜBING, Sirley Jaiana. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipendula***. 2009. 149f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 2009.

LLANES. Luana Canzian **Caracterização das propriedades térmicas e mecânicas de filmes de poli(ácido láctico) plastificado com dibutil fumarato ou dibutil maleato**. 2017. 57p. Relatório. Centro de ciências Físicas e Matemáticas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2017.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999.

LENARDÃO, Eder João e colaboradores. 2003. **Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa**. *Química Nova*, 26(1), São Paulo - SP p123–129

LEVER, T., HAINES, P., ROUQUEROL, J., CHARLESLEY, E. L., VAN ECKEREN, P., & BURLETT, D. J. (2014). **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC**

Recommendations 2014). Pure and Applied Chemistry, 86(4), 545–553.
<https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>

LISBOA, Marcia Severiano. **Obtenção e caracterização do sistema compósito alginato de sódio-dióxido de titânio em formas de pó e de membrana.** 2011. 175 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MAILISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina –UFSC. Santa Catarina 2018. Disponível em:
http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em 29 de junho de 2018

MIKHAILOVA, I. (2004). **Sustentabilidade : Evolução dos conceitos teóricos e os problemas da mensuração prática.** Revista Economia e Desenvolvimento, 16(nº16), 22–41

MIRIAN. C. L. DA SILVA . **Obtenção e caracterização eletroquímica de filmes compósitos formados entre o poli(óxido de etileno) e o trióxido de tungstênio..** In: XXIV Congresso Iniciação Científica, 2013, Natal RN

MULLER J. M., SANTOS, R. L. dos, & BRIGIDO, R. V. (2011). **Produção de alginato por microrganismos.** Polímeros, 21(4), 305–310. Disponível em:
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000051> acesso em: 05.04.18. Press, Inc. Boca Raton, FL, v. 2, p.73, 1983.

MIGUEL. Ana Carolina Almeida e colaboradores **Ciência e Tecnologia de Alimentos Pós-colheita de uva “Itália” revestida com filmes à base de alginato de sódio e armazenada sob refrigeração** Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 297(29), 277–282. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/250045557_Postharvest_of_grape_envolved_with_films_of_sodium_alginate_and_cold_storage. Acesso 14/08/2017

NASCIMENTO, Uédson Alexandre do, **Efeito de Plastificantes à base de Poliisobutenos nas Propriedades Físicas e Mecânicas do Polipropileno.** Polímeros Ciência e Tecnologia, 23(2), 257–261.
<https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.081>

OLIVEIRA, R. S. ; et al. **Materiais Eletrocromicos Orgânicos: Uma Breve Revisão de Viológenos, Ftalocianinas e Alguns Complexos de Metais de**

Transição Organic Electrochromic Materials: A Brief Review of Viologens, Phthalocyanines and Some Complexes of Transition Metals. *Rev. Virtual Quim*, v. 5, n. 4, p. 596–629, 2013.

PEREIRA, Thereza Mylene de Moura. **Caracterização Térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC- fotovisual) de hormônios biodiênticos (estriol e estradiol)**. 2013 104f.. UFRN, (Dissertação de Mestrado), Natal - RN p104.

PETTERSSON, L. A. A.; GHOSH, S.; INGANÄS, O. Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- poly(4-styrenesulfonate). **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 3, n. 3–4, p. 143–148, 2002.

QUÍMICA. **Apostila de Potenciometria IFRJ** - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia - Maracanã Rio de Janeiro - RJ, 2008 48p

QUINTANILHA, R. C., Rocha, I., Vichessi, R. B., Lucht, E., Naidek, K., Winnischofer, H., & Vidotti, M. (2014). **Eletrocromismo: Fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de eletrodos de alto desempenho**. *Quimica Nova*, 37(4), 677–688. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140112>

RIBAS, Marcos Roberto; **Aplicação de métodos de mecânica-quântica em polímeros orgânicos semicondutores**. 2004. 103f. Dissertação (Mestrado em química). Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná Curitiba - PR , 2004.

RIBEIRO, Clementina da Conceição Soares. **Síntese e caracterização de polímeros condutores com aplicações em células solares**, 2015. 160f. Instituto Politécnico de Bragança, 2015.

RIGO, Lisandra Naiara. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (RS), 2006.

SACCARDO, Matheus Colovati **Desenvolvimento de filmes transparentes condutores baseados em pedot**. 2017. 61f. TCC (Bacharelado em Engenharia dos Materiais), Departamento Acadêmico de Engenharia de Materias. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2017.

SANTOS, L. F., & PEREIRA, C. J. (2013). **Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: teoria e experimento**. Revista Brasileira de Ensino de Física, 35(2), 1–8. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172013000200014>

SANTOS, B. D. de C. F. dos, MIRANDA, J. L. de, & TEIXEIRA, R. M. (2017). **Avaliação da estabilidade oxidativa de Biodiesel e suas misturas com diesel através da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)**. Blucher Engineering Proceedings, (November), 152–169. <https://doi.org/10.5151/engpro-simea2017-12>

SCHAFRANSKI, K. **Extração e caracterização de compostos fenólicos de folhas de amoeira preta (Morus nigra L.) e encapsulamento em esferas de alginato**. 2019. 102f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa. 2019.

SHIRAKAWA. H. LOUIS E.J. MACDIARMID A.G. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x**” Pennsylvania EUA 1977 15p

SILVA, Daniel Caetano da.. **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos**, 2002 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciência dos materiais).Universidade Federal do Paraná. 2002

SILVA, Isabela Leão Amaral da. **Propriedades e Estrutura de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras Contínuas de Juta**. 2010. 110f. Tese (Doutorado em Engenharia e ciência dos Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campo dos Goytacazes 2014

SILVEIRA, L. M. DA; PETRINI, M. **Desenvolvimento Sustentável e Responsabilidade Social**. p. 13544–13548, 2018.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2000. Disponível em:
https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/ Acesso:
[02/04/2018](#)

TORRESI, Roberto M. **Dispositivos eletrocromicos: a busca de novas tecnologias, materiais e desenhos mais simples.** 1999. Disponível em:
<http://www.iq.usp.br/rtorresi/portugues/interesse/dispositivo.htm>, acesso 29 de julho de 2018

TURBIANI, Franciele. R. B.; KIECKBUSH, T. G.; GIMENES, M. L. Desenvolvimento E Caracterização De Óxidos Para Aplicação. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, p. 10, 2009.

VASCONCELOS, A. G.; ARAÚJO, K. V.; SANTANA, L. DE A. B. **Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão.** Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, v. 5, n. 3, p. 27–51, 6 set. 2015.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. **Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica.** Quim. Nova, v. 27, n. 1, p. 139-145, 2004.

YOUNG Kim, T., SUH, K. S. **Effects of alcoholic solvents on the conductivity of tosylate-doped poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT-OTs).** Polymer International 55:80-86. 2006