

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ELAINE PEREIRA CARVALHO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
COMPÓSITOS DE QUITOSANA/POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)  
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE(II)**

Florianópolis, fevereiro de 2010.



**ELAINE PEREIRA CARVALHO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
COMPÓSITOS DE QUITOSANA/POLI(ÁLCOOL  
VINÍLICO) COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE  
COBRE (II)**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de **Mestre em Química.**

Florianópolis, fevereiro de 2010.

C331p Carvalho, Elaine Pereira

Preparação e caracterização de filmes compósitos de Quitosana/Poli(álcool vinílico) com Nanopartículas de Óxido de Cobre(II) (dissertação) / Elaine Pereira Carvalho; orientador, Mauro César Marghetti Laranjeira. - Florianópolis, SC, 2010.

1 v.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Quitosana. 3. Poli (álcool vinílico). 4. Nanopartículas. 5. Óxido de cobre (II). I. Laranjeira, Mauro César Marghetti. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

**ELAINE PEREIRA CARVALHO**

**Preparação e Caracterização de Filmes Compósitos de  
Quitossana/Poli (Álcool Vinílico) com Nanopartículas de  
Óxido de Cobre (II)**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título  
de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em  
Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2010.

---

Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação  
QMC – UFSC

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Mauro César M. Laranjeira  
Orientador – DQ – UFSC

---

Prof. Dr. Valfredo T. Fávere  
Co-Orientador –DQ - UFSC

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosely Aparecida Peralta  
DQ – UFSC

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Marta S. Sierra  
DQ - UFSC

---

Prof<sup>a</sup> Dra. Inês M. C. Brighente  
DQ - UFSC



Dedico este trabalho aos meus pais Osmar e Risolete e aos meus irmãos Elisângela e Omar pelo apoio e amor de sempre.





## **Agradecimentos**

À Deus e Santa Paulina por me darem saúde e garra para superar os desafios;

À meus pais Osmar e Risolete e irmãos Elisângela e Omar por me apoiar, incentivar e auxiliar ao longo de toda a minha caminhada;

Ao meu querido Luiz pelo amor, carinho e incentivo;

À toda minha família, em especial à tia Bia, tio Jacob, Raquel, Luis, tia Maria e tio Cide pelo carinho e força de sempre;

Ao Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira por ceder todo o espaço físico e material necessário para o bom andamento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima pela atenção a mim concedida, essencial colaboração e ajuda nas análises de DRX e PAS;

Aos Professores da banca pela participação e colaboração em sugestões para o trabalho;

Aos meus colegas do grupo QUITTECH, em especial à amiga Dra. Denice S. Vicentini, pelo apoio, dedicação e conversas que muito contribuíram para o meu trabalho. Não sei o que seria dessa jornada sem vocês.

Ao amigo Dr. Alexandre Luis Parize pela contribuição no meu trabalho enriquecendo meus conhecimentos;

Aos amigos que fiz na Química, em especial à Carol Cachinhos, Mel, Lu, Renatinha, Fran, Tiaguinho, Ale, Bethanea, Georgia, Édna e mais muitos outros que eu possa ter esquecido, por me ajudar nos momentos difíceis, me acompanhar nos bons momentos e tornarem a minha vida mais feliz;

As minhas amigas-irmãs Simone e Lydi que mesmo com a nossa vida corrida sei que posso contar sempre;

Ao Departamento de Química da UFSC e à Central de Análises pelo apoio;

À todos os professores que contribuíram positivamente para a minha formação no decorrer da graduação e pós-graduação;

À CAPES pelo suporte financeiro.



“É preciso força pra sonhar e perceber  
que a estrada vai além do que se vê.”

**Marcelo Camelo**



## SUMÁRIO

Índice de Figuras .....	15
Índice de Tabelas .....	17
Lista de Símbolos, siglas e abreviaturas .....	18
Resumo .....	19
Abstract .....	20
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>21</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
<b>1.2. Objetivos</b> .....	<b>22</b>
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	22
1.2.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	22
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>23</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1. Polímeros</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2. Blendas Poliméricas</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3. Quitosana</b> .....	<b>25</b>
<b>2.4. Poli(álcool vinílico) (PVA)</b> .....	<b>27</b>
<b>2.5. Óxido de Cobre (II) – CuO</b> .....	<b>28</b>
2.5.1. <i>Método dos Precursores Poliméricos</i> .....	29
<b>2.6. Energia Solar e Células Fotovoltaicas</b> .....	<b>30</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>33</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1. Reagentes</b> .....	<b>33</b>
3.1.1. <i>Preparação das nanopartículas de CuO</i> .....	33
3.1.2. <i>Preparação dos filmes de QTS/PVA</i> .....	34
3.1.3. <i>Preparação dos filmes compósitos de QTS/PVA com CuO</i> .....	34
<b>3.2. Técnicas empregadas na caracterização do CuO e dos filmes compósitos</b> .....	<b>35</b>
3.2.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i> .....	35
3.2.2. <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	35
3.2.3. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i> .....	36
3.2.4. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i> .....	36
3.2.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)</i> .....	36

3.5.6. Determinação das Propriedades Mecânicas.....	37
3.2.7. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS)....	37
<b>Capítulo 4</b> .....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
<b>4.1. Caracterização das Partículas de CuO</b> .....	40
4.1.1. Difração de Raios X.....	40
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDX).....	41
<b>4.2. Caracterização dos Filmes Compósitos de Quitosana/PVA com e sem CuO e Glicerol</b> .....	42
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)....	42
4.2.2. Difração de Raios X (DRX).....	44
4.2.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	47
4.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	49
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX).....	52
4.2.6. Determinação das Propriedades Mecânicas.....	54
4.2.7. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS).....	57
4.2.7.1. Difusividade Térmica.....	57
4.2.7.2. Condutividade Térmica.....	60
<b>Capítulo 5</b> .....	62
<b>5.1 Considerações Finais</b> .....	62
<b>5.2. Conclusões</b> .....	64
<b>Capítulo 6</b> .....	64
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	64

## Índice de Figuras

<b>Figura 01.</b>	Conversão de quitina em quitosana através da desacetilação.....	25
<b>Figura 02.</b>	Estrutura monomérica do poli(álcool vinílico) (PVA) obtido através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) (PVAc) .....	27
<b>Figura 03.</b>	Estrutura cristalina do CuO .....	28
<b>Figura 04.</b>	Módulos de células solares.....	31
<b>Figura 05.</b>	Esquema da técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta.....	38
<b>Figura 06.</b>	Difratograma de raios X do CuO .....	40
<b>Figura 07.</b>	Micrografias (MEV-EDX) das partículas do CuO.....	41
<b>Figura 08.</b>	Espectro de FTIR e estrutura química da Quitosana com GD = 85%.....	42
<b>Figura 09.</b>	Espectro de FTIR e estrutura química do PVA.....	43
<b>Figura 10.</b>	Espectro de FTIR dos das blendas de QTS/PVA e QTS/PVA – 4,5 .....	44
<b>Figura 11.</b>	Difratograma de raios X dos filmes de QTS/PVA e QTS/PVA com CuO em diferentes proporções.....	45
<b>Figura 12a.</b>	Análise termogravimétrica para as membranas de QTS/PVA e QTS/PVA/CuO com glicerol.....	48
<b>Figura 12b.</b>	Análise termogravimétrica para as membranas de QTS/PVA e QTS/PVA/CuO sem glicerol.....	49
<b>Figura 13.</b>	Termogramas obtidos por DSC dos polímeros QTS e PVA puros em pó.....	51
<b>Figura 14a.</b>	Termogramas obtidos por DSC das blendas QTS/PVA e QTS/PVA com a adição de CuO.....	51
<b>Figura 14b.</b>	Termogramas obtidos por DSC das blendas QTS/PVA/Gli e QTS/PVA/Gli com a adição de CuO.....	52

<b>Figura 15.</b> Micrografias da fratura transversal das membranas compósitas de QTS/PVA com CuO.....	53
<b>Figura 16.</b> Medidas de espectroscopia fotoacústica para filmes de QTS/PVA e QTSPVA com diferentes proporções de CuO: a), c), e) e g) Fase (radianos) vs. $f^{1/2}$ ; b), d), f) e h) Sinal ( $\mu\text{m}$ ) vs. $f^{1/2}$ .....	60



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 01.</b>	Dados físicos-químicos relativos ao CuO.....	29
<b>Tabela 02.</b>	Denominações e composições dos filmes compósitos.....	35
<b>Tabela 03a.</b>	Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas das membranas sem adição de glicerol.....	46
<b>Tabela 03b.</b>	Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas das membranas com adição de glicerol.....	47
<b>Tabela 04.</b>	Parâmetros Termogravimétricos obtidos para as membranas de QTS/PVA com e sem glicerol e CuO.....	49
<b>Tabela 05a.</b>	Propriedades mecânicas das membranas sem adição de glicerol.....	55
<b>Tabela 05b.</b>	Propriedades mecânicas das membranas com adição de glicerol.....	56
<b>Tabela 06.</b>	Comparação entre as membranas 18% de CuO.....	56
<b>Tabela 07.</b>	Valores de difusividade térmica dos filmes de QTS/PVA e QTS/PVA com diferentes proporções de CuO.....	58
<b>Tabela 08.</b>	Valores determinados de densidade, calor específico, difusividade e condutividade térmica.....	61
<b>Tabela 09.</b>	Valores da literatura para a difusividade térmica ( $\alpha$ ) e condutividade térmica ( $k$ ) de alguns polímeros.....	61

## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

QTS	Quitosana
$\sigma$	Tensão máxima na ruptura
Cp	Capacidade Calorífica
DE	Deformação específica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo de elasticidade
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
$f_c$	Frequência de corte
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho
GD	Grau de Desacetilação
GH	Grau de hidrólise
Gli	Glicerol
$k$	Condutividade térmica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAS	Espectroscopia de Absorção Fotoacústica
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
QT	Quitina
S	Sinal
$S^\circ$	Entropia Padrão
$T_c$	Temperatura crítica
TG	Análise Termogravimétrica
$T_g$	Transição vítrea
$\alpha$	Difusividade térmica
$\Delta_f G^\circ$	Diferença de Energia Livre Padrão
$\Delta_f H^\circ$	Diferença de Entalpia Padrão
$\Phi$	Fase

## Resumo

Neste estudo foram preparadas e caracterizadas diferentes composições de filmes compósitos de quitosana (QTS), poli (álcool vinílico) (PVA), óxido de cobre (II) em diferentes proporções (4,5, 9 e 18%) e plastificante glicerol (Gli).

As nanopartículas de CuO foram preparadas de acordo com o método dos Precursores Poliméricos com algumas adaptações. O método mostrou-se eficiente no preparo das nanopartículas, como comprovado pela técnica de difração de raios X pela qual foi possível determinar o tamanho médio de 37 nm das nanopartículas de CuO. Na caracterização do CuO foram realizadas análises raios X, microscopia e de energia dispersiva de raios X que comprovaram a composição do material puro, cristalino e apropriado para a aplicação desejada.

Nos filmes, os efeitos da adição de nanopartículas CuO e de plastificante glicerol foram investigados nas estruturas observando-se as propriedades, térmicas, mecânicas e morfológicas, condutividade e difusividade térmica.

Todas as composições de filmes apresentaram características apropriadas como, por exemplo, a condutividade térmica para a aplicação em componentes de células fotovoltaicas, entretanto as composições dos filmes QTS/PVA/Gli – 9 e QTS/PVA – 9 apresentaram as melhores propriedades mecânicas, térmicas, de difusividade e condutividade térmica para a aplicação desejada.

Os filmes apresentaram propriedades satisfatórias para a aplicação desejada e são bastante promissores como componente de um dispositivo de célula fotovoltaica.

**Palavras-chave:** Quitosana, Poli (álcool vinílico), Nanopartículas, Óxido de Cobre (II).

## Abstract

In this study were prepared and characterized by different compositions of composite films of chitosan (QTS), poly (vinyl alcohol) (PVA), copper oxide (II) in different proportions (4.5, 9 and 18%) and plasticizer glycerol (Gly ).

CuO nanoparticles were prepared according to the polymeric precursor method with some adaptations. The method was efficient in the preparation of nanoparticles, as evidenced by the technique of X-ray diffraction in which it was possible to determine the average size of 37 nm CuO nanoparticles. In the characterization of CuO were analyzed with X-ray microscopy and energy dispersive X-ray confirmed that the composition of the pure material, crystalline and suitable for the desired application. In films, the effects of the addition of CuO nanoparticles and plasticizer glycerol were investigated in the structures by observing the properties, thermal, mechanical and morphological, conductivity and thermal diffusivity.

All compositions of films showed appropriate characteristics such as thermal conductivity for application in components of photovoltaic cells, however the compositions of the films QTS / PVA / Gly - 9 and QTS / PVA - 9 showed the best mechanical properties, thermal , diffusivity and thermal conductivity for the desired application.

The films showed satisfactory properties for the desired application and are very promising as a component of a photovoltaic cell device.

**Keywords:** Chitosan, Poly (vinyl alcohol), Nanoparticles, Oxide Copper(II)

## Capítulo 1

### 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, pesquisadores têm buscado alternativas para a redução de energias não renováveis, como o petróleo.

Dentre as fontes de energia consideradas limpas podemos destacar a energia solar, eólica, biomassa, entre outras.

Os estudos de processos de produção, separação e armazenamento das fontes energéticas são de grande importância e nestas etapas o uso de filmes poliméricos associados a materiais inorgânicos e outros aditivos é bastante importante e promissor.

A energia solar fotovoltaica é obtida através da conversão da luz em eletricidade. Assim, células fotovoltaicas que são constituídas principalmente por semicondutores inorgânicos como o silício, têm se mostrado importante, pois se utiliza de uma fonte inesgotável de energia (o Sol), não ser poluente além de possuir inúmeras aplicações nas grandes cidades ou em lugares de difícil acesso.

Neste contexto, a quitosana e seus derivados juntamente com outros aditivos, apresentam-se com um potencial bastante promissor na forma de filmes como componentes de células fotovoltaicas, porém, esta aplicação ainda requer mais estudos envolvendo as propriedades necessárias para um bom desempenho como filme condutor e armazenador de energia, principalmente com relação à estabilidade térmica.

Neste trabalho foram preparadas diferentes composições de filmes compósitos de quitosana (QTS), poli (álcool vinílico) (PVA), óxido de cobre (II) em diferentes proporções (4,5, 9 e 18%) e plastificante glicerol (Gli) com vista à aplicações como componente de um dispositivo de célula fotovoltaica.

Estes filmes compósitos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, análise térmica, ensaio mecânico, microscopia eletrônica de varredura-energia dispersiva de raios X e espectroscopia de absorção fotoacústica.

## 1.1.OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

Preparar e caracterizar nanopartículas de CuO e incorporá-las em filmes compósitos de quitosana (QTS) e poli (vinil álcool) (PVA) e glicerol com vistas à aplicação como componente de um dispositivo para células fotovoltaicas .

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- Preparar nanopartículas de óxido de cobre (II);
- Caracterizar as partículas de CuO por:
  - Difração de raios X (DRX) para avaliar a formação do produto, o grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito;
  - Microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX) para avaliar a morfologia das partículas e a formação do CuO.
  
- Preparar filmes compósitos de QTS/PVA incorporadas com partículas de CuO com e sem adição de plastificante glicerol (Gli);
- Caracterizar estes filmes por:
  - Espectroscopia no infravermelho (FTIR) para avaliar as bandas características dos polímeros puros e das blends;
  - Propriedades térmicas para avaliar a estabilidade térmica dos filmes e a interação entre polímeros e o material inorgânico;
  - Propriedades mecânicas para avaliar a influência do plastificante Gli e também das diferentes quantidades CuO incorporado nas filmes;
  - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios X (EDX) para avaliar a morfologia dos filmes;
  - Difração de raios X (DRX) para avaliar a formação do produto e seu grau de cristalinidade.
  - Espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) para determinar a difusividade térmica do material e condutividade térmica.

## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Um polímero é uma macromolécula com alto peso molecular, formada por unidades monoméricas repetidas unidas entre si por ligações covalentes. Os polímeros possuem propriedades diferentes dos monômeros que os constituem e são classificados por diferentes aspectos. São eles: quanto ao processo de preparação (adição ou cadeia, copolímeros ou polímeros de condensação), de acordo com sua estrutura (termoplásticos ou termofixos), quanto ao seu comportamento mecânico (plásticos, elastômeros ou fibrosos), de acordo com a sua ocorrência podem ser naturais ou sintéticos, dentre outras classificações. (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; LUCAS, SOARES & MONTEIRO, 2001).

Nos polímeros há 2 tipos de ligações moleculares a) as forças intramoleculares ou primárias entre as suas unidades que são fortes, apresentando elevados valores de energia de ligação. Estas forças determinam os arranjos das unidades repetidas (meros), a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, sendo que, estas influenciam principalmente, nas propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros. b) as forças intermoleculares ou secundárias entre as cadeias poliméricas. Elas aumentam com a presença de grupamentos polares, diminuem com o aumento da distância entre as moléculas e podem ser do tipo: Ligação de Hidrogênio ou Van der Waals.

A combinação destas forças determina a maioria das propriedades físicas dos polímeros, como a temperatura de fusão cristalina, transição vítrea, solubilidade, cristalinidade, difusão, deformação, entre outras. (CANEVAROLO, 2002)

#### 2.2. Blendas Poliméricas

A mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros sem que haja reação química entre eles é denominada blenda polimérica. Atualmente, 50% dos plásticos disponíveis comercialmente são na verdade blendas poliméricas. Os filmes formados por blendas de polímeros geralmente resultam em propriedades físicas e mecânicas melhores do que as dos filmes

feitos com seus polímeros puros iniciais. Neste sentido, uma estratégia que tem sido bastante utilizada é a mistura de um biopolímero e um polímero sintético como, por exemplo, o poli(álcool vinílico) (PVA).

O uso de blendas poliméricas é particularmente interessante, pois é uma maneira simples, prática e de baixo custo para se obter novos materiais com melhores características mecânicas e de interesse em diversos campos tecnológicos (HIGGINS et al., 2005; ZIVANOVIC et al., 2010; MORAES et al., 2008). Só na última década vários trabalhos têm reportado as aplicações das blendas em materiais fotográficos (LIU, 2007), revestimentos para alimentos (AMARANTE et al., 2001), engenharia de tecidos (COSTA & MANSUR 2008), liberação controlada de fármacos (KARAVAS et al., 2006) entre outras.

A produção de filmes à base de blendas de biopolímeros com polímeros sintéticos, tem sido incentivada por serem produzidos com matérias-primas de fontes renováveis (MORAES et al., 2008). Um aspecto relevante é quanto à miscibilidade dessas blendas, uma mistura física de polímeros pode dar origem a um sistema miscível, que é favorecido na presença de interações intermoleculares, resultando em uma mistura homogênea. Entretanto, na maioria dos casos, predominam sistemas imiscíveis, com a formação de estruturas segregadas com domínios dispersos em fase contínua, cujo desempenho e propriedades das blendas dependem de como estes domínios estão dispersos na matriz bem como das forças de interação entre eles (LIU, 2007; CANEVAROLO, 2002).

As propriedades finais de uma blenda polimérica são grandemente afetadas pelo método de preparação. Misturas poliméricas podem ser obtidas das seguintes maneiras, entre outras: (FERNANDES, 2005)

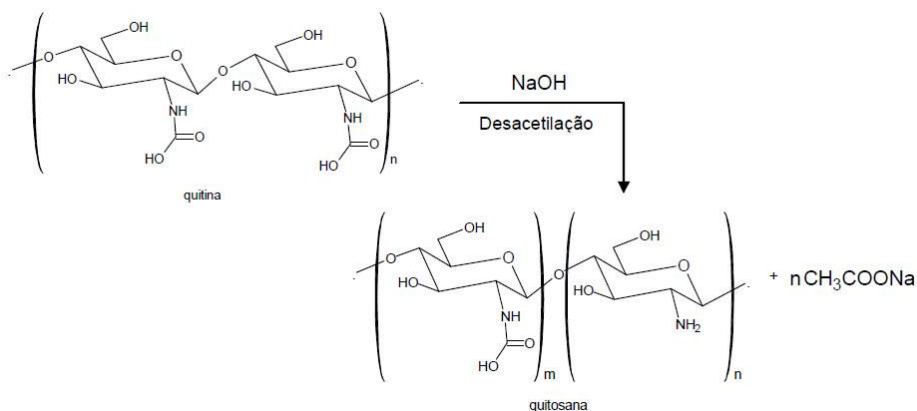
- *Mistura mecânica*: é realizada por fusão dos polímeros.
- *“Casting”*: consiste na dissolução dos polímeros em um solvente comum e evaporação do solvente formando um filme.
- *Mistura de polímeros em pó fino*.
- *Mistura por polimerização*: dissolução de um polímero em um monômero que se polimeriza, formando uma rede interpenetrante.



### 2.3. Quitosana

A quitosana (QTS) é um copolímero formado por unidades 2-acetoamido-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose ligadas por ligações  $\beta(1-4)$ , possui cadeia linear, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina (QT) (STULZER et al., 2009). A quitina é o 2º biopolímero natural mais abundante, é derivada do exoesqueleto de insetos, paredes celulares de fungos e da carapaça de crustáceos (KUBOTA et al., 2000). A principal diferença entre QTS e QT é o grau de desacetilação o polímero passa a ser considerado QTS, quando a fração molar dos grupos  $\text{NH}_2$  na cadeia polimérica é superior a 0,5 (Figura 01).

O uso da quitosana particularmente atrativo por se tratar de uma fonte renovável utilizada a partir dos resíduos da indústria pesqueira. Devido ao seu baixo custo (aproximadamente R\$ 0,04/g), sua abundância, atoxicidade, hidrofiliçidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade além de sua ação antibacteriana, as possibilidades de aplicação para a QTS são ainda mais enriquecidas pelo fato que a QTS pode ser preparada em diferentes formas, tais como soluções de viscosidade controlada, géis, filmes e membranas, microesferas e nanopartículas.(KUMAR, 2000; LI et al. 2005 e HE, CAO & JAMES LEE, 2004)



**Figura 01.** Conversão de quitina em quitosana pela reação de desacetilação.

Pode-se citar como características importantes da QTS, nas suas propriedades e também para a sua caracterização, a massa molar, viscosidade, grau de desacetilação, o pKa, cristalinidade e o grau de hidratação. O pKa da QTS varia entre 6,3 e 6,7 e é dependente do grau de desacetilação, da força iônica e da carga de neutralização do grupos amino (MATHUR & NARANG, 1990; GUIBAL, 2005).

A QTS possui três grupos funcionais reativos: um amino (C2), um grupo hidroxila secundário (C3) e um grupo hidroxila primário (C6). A protonação dos grupos amino torna o polímero solúvel em soluções aquosas diluídas de alguns ácidos, como: soluções de ácido acético, cítrico e clorídrico.

Outra consequência da protonação do grupamento amino é fazer com que a QTS tenha um comportamento de polieletrólito causando o surgimento de interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos amina ionizadas ao longo da cadeia polimérica. (KRAJEWSKA, 2004).

A presença do grupo amino também explica sua afinidade com íons metálicos. A adsorção de íons metálicos pode ocorrer por mecanismos de quelação de cátions metálicos em soluções com pH próximo do neutro ou através da atração eletrostática de metais e ânions em soluções ácidas (GUIBAL, 2004).

Outra importante característica da QTS é a massa molar que influencia na solubilidade do polímero e sua viscosidade em solução. Uma vantagem adicional da QTS é o seu alto caráter hidrofílico, consequência do grande número de hidroxilas presentes na cadeia polimérica (GUIBAL, 2004).

A porosidade e o grau de cristalinidade são parâmetros importantes na adsorção de íons metálicos. Dependendo da origem do polímero e do seu tratamento durante a extração de matéria-prima, a cristalinidade pode variar consideravelmente. A cristalinidade controla a hidratação do polímero, que por sua vez determina a acessibilidade de aos seus sítios internos da cadeia. Este parâmetro influencia fortemente a cinética de hidratação e adsorção. (KURITA, 1988)

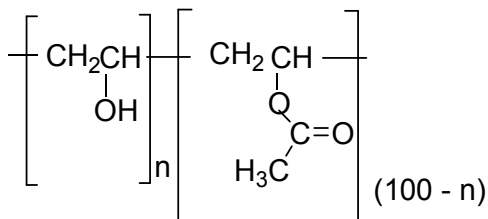
Neste estudo, filmes de QTS incorporados com aditivos orgânicos (PVA e glicerol) e com CuO foram preparados para avaliar o possível potencial na aplicação como componentes para células fotovoltaicas. A incorporação desses aditivos visou elevar a estabilidade térmica, química e mecânica, dentre outras.

## 2.4. Poli(álcool vinílico) (PVA)

O álcool vinílico é um composto bastante instável que se transforma espontaneamente em acetaldeído. Por este motivo o respectivo polímero não pode ser obtido diretamente sendo geralmente obtido por método indireto.

Este método inicia-se pela polimerização do acetato de vinila formando poli(acetato de vinila) (PVAc), e este composto é então hidrolisado a poli(álcool vinílico) (PVA) (Figura 02), que é utilizado em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, fibras, mantas e filmes (PARK, 2001; COSTA & MANSUR, 2008).

A relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise representa o grau de hidrólise (GH) do PVA. Este parâmetro é importante, pois influencia na caracterização das propriedades deste polímero. O aumento do GH traz consigo a diminuição da solubilidade em água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração. (COSTA & MANSUR, 2008)



**Figura 02.** Estrutura monomérica do poli(álcool vinílico) (PVA) obtido pela hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) (PVAc)

Devido às suas propriedades, como: atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, o PVA está sendo muito utilizado na fabricação de lentes de contato, hidrogéis, componentes artificiais de organismos e em liberação controlada de fármacos (GUERRINI, et al., 2006). Este polímero possui excelente resistência química, resistência à tração, compressão e abrasão. Estas propriedades, associadas à boa estabilidade

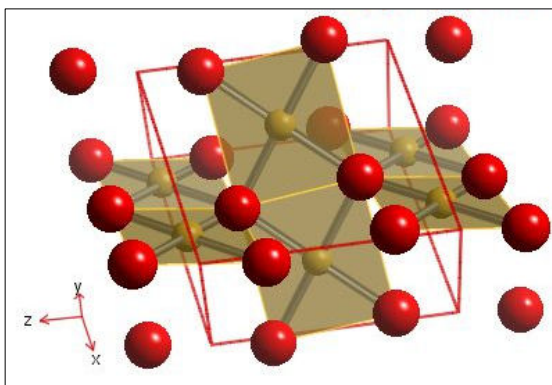
química, resultam em um vasto campo de aplicação tais como em filmes e fibras. (MORAES, et al., 2008)

### 2.5. Óxido de Cobre (II) – CuO

O óxido de cobre(II) (CuO) ocorre na natureza como o mineral tenorita com estrutura cristalina monoclinica com parâmetros de rede  $a = 4.6927 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4283 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1370 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99.546^\circ$ . Na rede cristalina, cada átomo de cobre se encontra rodeado por quatro átomos de oxigênio (Figura 03). O CuO é um semiconductor do tipo-p de “gap” indireto na região do infravermelho, de 1.5 eV, por isso se apresenta na cor negra (MARABELLI, PARRAVICINI & SALGHETTIDRIOLI 2005). Tal coloração permite seu uso em pigmentos para vidros, cerâmicas e porcelanas esmaltadas.

Dentre os óxidos de metais, o CuO é tido como um dos mais versáteis, devido às suas propriedades e funcionalidades diversas. É utilizado ainda em eletrodos galvânicos, na metalurgia, como agente de polimento de vidros ópticos, em catálise, como agente antimicrobiano e finalmente como semiconductor usado em dispositivos para células fotovoltaicas. (OLIVEIRA, 2000; HYUN-JOON, 2009)

O CuO tem uma grande importância na produção de supercondutores de alta temperatura crítica ( $T_c$ ). Ele é usado como matriz na produção dos supercondutores, sendo misturado a outros materiais. (GONÇALVES, 2008)



**Figura 03.** Estrutura cristalina do CuO

O óxido de cobre(II) decompõe-se em óxido de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e oxigênio em temperaturas acima de 800 °C. O CuO reage facilmente com ácidos minerais em aquecimento, com formação de sais de cobre(II). Pode ser reduzido à cobre por aquecimento na presença de uma corrente de hidrogênio. (BARBALHO, 2007) Alguns dados gerais do CuO são apresentados na Tabela 01. (MOHR & TAYLOR, 2002)

**Tabela 01.** Dados físicos-químicos relativos ao CuO

T fusão (°C)	1446
$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	6,31
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	- 157,3
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	- 129,7
$S^\circ$ (J/mol K)	42,6
$C_p$ (kJ/mol K)	42,3

Uma motivação para a escolha do CuO neste estudo é sua aplicação ampla no uso de células solares e/ou fotovoltaicas. Chaudhuri et al. (1998) colocaram em foco a importância do CuO, sua publicação é uma importante revisão sobre cobertura de superfícies visando aplicações como célula solar. Camadas simples e multicamadas seletivas são como coletores de energia solar, camadas anti-refletoras para células solares e ainda janelas para edifícios são alguns exemplos de aplicações mais diretas desse material (MUSA et al., 1998), ficando evidente seu potencial para o estudo em novos materiais.

### **2.5.1. Método dos Precursores Poliméricos**

Entre os vários métodos de síntese química que vem sendo utilizado para a preparação de nanopartículas, como por exemplo,  $\text{TiO}_2$  ou CuO podemos citar o método de sol-gel, reação por combustão via líquida, síntese hidrotérmica, spray-drying e o método dos Precursores Poliméricos (LIMA, et al 2002; SILVA & ZANIQUELLI, 2004). Entre esses métodos, o método dos Precursores Poliméricos, também chamado como método de Pechini, destaca-se como uma técnica alternativa e promissora para a preparação de óxidos cristalinos e nanométricos com tamanho de partícula controlado.

O método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etilenoglicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. Quando a resina é aquecida acima de 300 °C, a quebra do polímero e a expansão da mesma formam o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado, de coloração negra, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma (BARBOSA et al. 2005). O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada. (STROPPIA, 2008; BARBALHO, 2007; MOTTA et al., 2008)

Uma vantagem desse método está na possibilidade de preparação de complexos de boa organização molecular e controle estequiométrico. Além disso, as temperaturas requeridas para a preparação são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos, permitindo um baixo custo na síntese e, além disso, permite a obtenção de pós com dimensões nanoscópicas com alta pureza. (COSTA et al., 2007; STROPPIA, 2008)

Neste estudo, foram preparados através deste método (descrito no Capítulo 3, item 3.1.1), nanopartículas de óxido de cobre(II) (CuO) com o objetivo de incorporá-las em matriz polimérica de QTS/PVA.

## **2.6. Energia Solar e Células Fotovoltaicas**

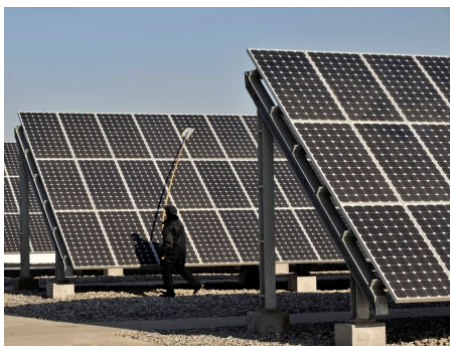
Os fenômenos fotovoltaicos começaram a ser investigados a partir do século XIX, pelo cientista francês Becquerel. Através do estudo do comportamento de sólidos em soluções eletrolíticas, ele observou que a junção Cu/CuO produzia uma pequena corrente elétrica e voltagem quando expostas à luz. (LICHT, 1998)

A demanda por uma fonte de energia segura e duradoura vem de meados do século XX quando houve a corrida espacial e a primeira crise do petróleo. Em 1958, utilizando silício

monocristalino com uma conversão de 15% células fotovoltaicas foram aplicadas pela primeira vez em um veículo espacial e a primeira aplicação terrestre deste tipo de dispositivo foi em um sistema telefônico rural nos EUA. (NELSON, 2002)

Com a crescente demanda energética, o desenvolvimento de alternativas ao uso de combustíveis fósseis tem merecido destaque na comunidade científica. O uso da energia solar alia a redução da dependência do petróleo com a diminuição da emissão de poluentes.

Assim, tem-se observado um crescimento acentuado no desenvolvimento de células solares que são dispositivos (em módulos ou painéis) que convertem energia solar em elétrica (Figura 04). Este aumento se deve, em parte, ao aumento da demanda por energia renovável, como é o caso da fotovoltaica. (NELSON, 2002)



**Figura 04.** Módulos de células solares

Células fotovoltaicas são constituídas principalmente por semicondutores inorgânicos, como o silício mono e policristalino na maioria dos processos de geração de energia solar. De um modo geral, utilizam-se módulos, que são conjuntos de células solares conectadas em série de modo a ampliar a potência e a aplicação nos diversos sistemas terrestres, como no abastecimento energéticos em casas ou veículos.

No Brasil, desde os anos 80 se produz células solares a base de silício, segundo a Shell do Brasil. Porém, essa tecnologia apresenta limitações devido ao alto custo de fabricação, já que para se obter um dispositivo que apresente boa eficiência na conversão de energia luminosa em elétrica são

necessários produtos com alta pureza e tecnologia avançada (ZHU, et al. 2009). Os altos custos para escala industrial são provenientes de necessidade de se ter um rigoroso controle das condições ambiente (filtração do ar e equipamentos bem higienizados). Também, a produção de silício com alto grau de pureza envolve altas temperaturas (500 – 1400 °C), vácuo e processos litográficos. Além disso, esses dispositivos têm alcançado um limite de eficiência teórica ( $\eta$ ) de no máximo 30%, outro fator importante é quanto à sua degradação, o que limita seu tempo de vida útil e sua estabilidade (ZHU, et al. 2009; NELSON, 2002).

Assim, esforços têm sido centralizados na busca por materiais alternativos que possam substituir células de silício para geração de energia de forma a facilitar e baratear a produção em escala industrial.

Na prática operacional, uma vantagem das células fotovoltaicas é que não necessitam do controle humano, pois funcionam automaticamente e de forma segura. Além disso, geram energia na presença da luz independentemente da intensidade solar. Isto significa que há geração elétrica mesmo em dias nublados, variando apenas o rendimento que se altera conforme há maior ou menor intensidade da luz. Deste modo, os problemas de transporte e armazenamento de energia são eliminados num sistema de energia fotovoltaica (MUSA, et al. 1999). Outro aspecto interessante é a condição de ser modular, ou seja, a conexão de vários módulos entre si, permite que se calcule uma quantidade de geração de energia necessária para o uso presente, podendo futuramente ser expandido, reduzido ou transferido conforme uma nova necessidade.

Neste contexto, é interessante o desenvolvimento de células fotovoltaicas que convertam energia luminosa em energia elétrica utilizando materiais alternativos, mais baratos e com baixo custo energético de produção. O estudo dessas células envolve diversas áreas como a de materiais, físico-química, física de semicondutores, eletroquímica, química de coordenação entre outras. Por se tratar de uma tecnologia recente e de interesse estratégico, as células fotovoltaicas apresentam um enorme potencial de estudos uma vez que muitos processos de transporte ainda precisam ser compreendidos, novos materiais precisam ser preparados e sua eficiência comprovada. Com isso, a utilização de células solares pode se tornar uma



tecnologia decisiva na redução da emissão de poluentes, além de poder ser utilizada como sistemas de iluminação nas cidades ou em zonas onde não existe rede elétrica e em aparelhos portáteis como, por exemplo, celulares, computadores, entre outros.

Como já foi relatado, o futuro no desenvolvimento de células fotovoltaicas utilizando silício é dificultado pelo alto custo dos materiais e fabricação. Deste modo, a proposta do presente estudo é desenvolver filmes com blindas de polímeros para uma possível utilização como células fotovoltaicas. A estes filmes são incorporados o semicondutor CuO visando melhoria nas propriedades térmicas, mecânicas e de condução. A escolha pelo CuO como potencial material de geração de energia fotovoltaica pelas seguintes razões: (I) não é tóxico; (II) possui uma conversão teórica e de eficiência em torno de 18%; (III) abundância do material e por fim, (IV) pela facilidade do preparo através do método desenvolvido. (CHAUDHURI et al., 1998; MUSA et al. 1998)

## Capítulo 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Reagentes

Os reagentes usados na preparação dos filmes foram: quitosana, com grau de desacetilação de 85%, adquirida da Purifarma Comp. (São Paulo, Brasil); poli(vinil álcool) com grau de hidrólise entre 87-89% e massa molar média de entre  $8,5 \times 10^4$  e  $1,2 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, adquirido da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil), acetato de cobre(II) monohidratado (99%) da CRQ (Diadema/SP, Brasil); glicerol (Gli), ácido acético glacial (99,7%) e ácido cítrico (99,5%) todos da Nuclear (São Paulo, Brasil); etilenoglicol da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil) e água destilada. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

##### **3.1.1. Preparação das nanopartículas de CuO**

As partículas de CuO foram preparadas de acordo com Método dos Precursores Poliméricos com algumas adaptações (STROPPIA, 2008; BARBALHO, 2007). Ao ácido cítrico (77,0 g) foi adicionado água destilada (300 mL) com agitação e sob

aquecimento de 60 °C até a completa dissolução, em seguida, foi adicionado acetato de cobre(II) monohidratado (1,6 g) e esta solução permaneceu em agitação e sob aquecimento de 60 °C por 2 h. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 90 °C e etilenoglicol (90 mL) foi adicionado ao meio reacional permanecendo sob agitação por 5 h para formação de uma resina polimérica (poliesterificação). A resina polimérica foi aquecida a 400 °C por 2 h para eliminar toda a parte orgânica, resultando na expansão da mesma. A resina foi resfriada e triturada e o pó resultante foi calcinado a 500 °C por 1 h, restando apenas as partículas de CuO cristalino.

O CuO obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX) para avaliar a formação do produto, o grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito e por microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX) para avaliar a morfologia das partículas e a formação do CuO.

### **3.1.2. Preparação dos filmes de QTS/PVA**

Na preparação dos filmes foram adicionados 3,0 g de QTS em 50 mL de ácido acético 2% e aquecido por 1 h a 50 °C. Após a completa dissolução foi adicionado 0,5 g do plastificante glicerol (Gli) sob agitação constante. Paralelamente, foi preparada uma solução de 3g de PVA em 50 mL de água destilada sob agitação até a completa dissolução. Esta solução de PVA foi adicionada à solução de QTS e a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento de 40 °C por aproximadamente 4 h. O produto foi vertido em placas de Petri para evaporar o solvente à temperatura ambiente por 72 h. Utilizando a mesma metodologia, também foram preparadas filmes de QTS/PVA sem a adição de Gli. Os filmes resultantes apresentaram espessuras entre 100 e 150 µm.

### **3.1.3. Preparação dos filmes compósitos de QTS/PVA com CuO**

Os filmes compósitos de QTS/PVA com CuO foram preparados de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.2. A diferença na metodologia foi à adição de diferentes proporções de CuO à mistura de QTS/PVA e após esta adição o produto permaneceu em agitação por mais 2 h. Foram preparadas três composições de filmes com CuO, sendo 4,5%, 9% e 18% em

massa de óxido. A tabela 02 apresenta as diferentes composições e denominações dos filmes compósitos obtidos.

**Tabela 02.** Denominações e composições dos filmes compósitos.

Filmes	QTS (g)	PVA (g)	GLI (g)	CuO (g)
QTS/PVA	3,0	3,0	-	-
QTS/PVA/GLi	3,0	3,0	0,5	-
QTS/PVA – 4,5	3,0	3,0	-	0,28
QTS/PVA/GLi – 4,5	3,0	3,0	0,5	0,30
QTS/PVA – 9	3,0	3,0	-	0,59
QTS/PVA/GLi – 9	3,0	3,0	0,5	0,64
QTS/PVA – 18	3,0	3,0	-	1,31
QTS/PVA/GLi – 18	3,0	3,0	0,5	1,41

### 3.2. Técnicas empregadas na caracterização do CuO e dos filmes compósitos

#### 3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos foram avaliados usando um espectrômetro FTIR ABB-Bomem, modelo FTLA 2000 na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (CADQ – UFSC). A faixa de comprimentos de onda usada foi de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi realizada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) no Departamento de Física - UFSC.

Os difratogramas de raios X foram medidos na faixa angular  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ , usando um difratômetro marca Rigaku, modelo Miniflex, equipado com um tubo de cobre ( $\text{Cu}\alpha\text{K}$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As distâncias interatômicas ( $r$ ) para os primeiros vizinhos na estrutura foram estimadas usando a relação de Ehrenfest Equação (1):

$$r = \lambda / E \text{ sen } \theta \quad (1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da radiação,  $\theta$  é semi-ângulo de difração e  $E$  uma constante dependente da estrutura, sendo assumida igual a 1,671.

O tamanho médio do cristalito ( $L$ ) foi estimado para as partículas de CuO usando a relação de Debye-Scherrer Equação (2):

$$L = 0,91\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

onde  $\beta$  é a largura a meia altura do halo principal em radianos,  $\lambda$  e  $\theta$  são os mesmos já descritos.

### **3.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)**

A estabilidade térmica dos filmes foi medida na CADQ – UFSC usando um sistema TG da Shimadzu, modelo TGA 50, e os termogramas foram registrados usando uma taxa de aquecimento constante de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob um fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

### **3.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Os termogramas dos filmes foram obtidos com um calorímetro diferencial de varredura da Shimadzu - DSC50 para avaliar possíveis interações entre a QTS e o PVA com o óxido de cobre. O ensaio foi realizado na CADQ – UFSC com duas varreduras sendo a primeira necessária para eliminar água presente na amostra. A taxa de aquecimento foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  com temperatura inicial de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e final de  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a primeira varredura e de  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a segunda varredura.

### **3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)**

A morfologia interna e externa, porosidade e a determinação qualitativa e quantitativa da composição em uma região dos filmes foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDX), marca Phillips, modelo XL 30 no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC. Para a realização das medidas, as amostras foram fraturadas com nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro. Foram avaliadas microfotografias da secção transversal dos filmes.

### 3.5.6. *Determinação das Propriedades Mecânicas*

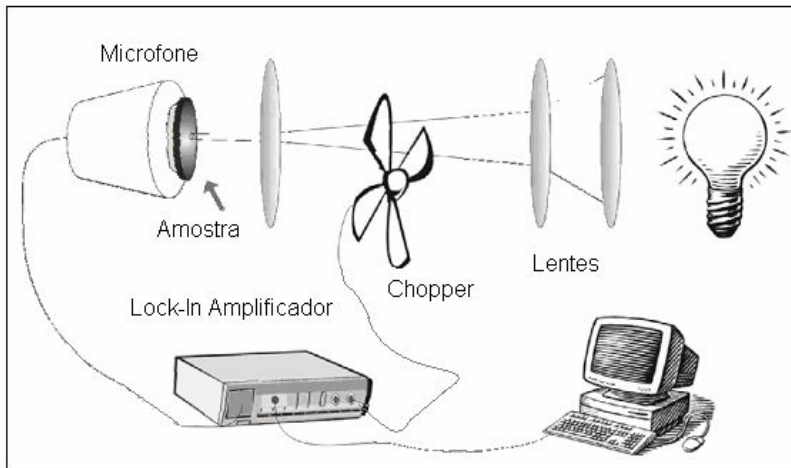
Os ensaios de tração foram realizados para avaliar o comportamento mecânico (tensão máxima na ruptura ( $\sigma$ ), deformação específica (DE) e o módulo de elasticidade (E)) de acordo com a norma ASTM D882/97. Estes dados foram medidos usando um Analisador de Textura, modelo TA.X.Plus e Software Exponent Lite no Grupo de Pesquisas de Quitina e Aplicações Tecnológicas (QUITECH) do DQ - UFSC, , equipado com uma célula de carga de 30 N. Foram analisadas 8 amostras por membrana. A temperatura no interior do laboratório era de  $21 \pm 2$  °C e a velocidade dos ensaios foi de  $5 \text{ mm min}^{-1}$ . A espessura média das filmes foi obtida a partir de 4 medidas em pontos aleatórios da mesma membrana com um micrômetro DIGIMESS, modelo Electronic Outside Micrometer, com precisão de 0,001 mm.

### 3.2.7. *Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS)*

A técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta, construída no LSCM do DF - UFSC está ilustrada na Figura 05. A estação de espectroscopia de absorção fotoacústica foi usada para medir a difusividade térmica ( $\alpha$ ) das filmes de QTS/PVA e QTS/PVA com as diferentes proporções de CuO. A difusividade térmica é definida pela Equação (3):

$$\alpha = k/\rho c \quad (3)$$

Onde  $k$  é a condutividade térmica dado em W/mK,  $\rho$  a massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $c$  é o calor específico (J/kg K) da amostra. Fisicamente, o inverso de  $\alpha$  é uma medida do tempo de estabilização do equilíbrio térmico em um dado material. A difusividade térmica é uma propriedade intrínseca e única de cada material, fazendo dela um dos parâmetros de interesse para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos. A  $\alpha$  é dependente da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento de materiais (LIMA, et al., 2002; TRICHÊS et al. 2009). Assim, esse parâmetro físico pode ser usado para estudar materiais produzidos por diferentes técnicas.



**Figura 05.** Esquema da técnica de espectroscopia de absorção fotoacústica, baseada na configuração Célula Fotoacústica Aberta.

Quando um feixe modulado de luz passa pelo material dentro da célula fotoacústica, a luz absorvida é convertida em calor e um sinal PAS é criado. O PAS é a dependência do coeficiente do sinal na absorção óptica e da eficiência de conversão de luz em calor. Para uma amostra de semicondutores no regime termicamente espesso, como é o caso dos filmes analisados, há quatro mecanismos que podem contribuir para o sinal PAS. Será dada ênfase aos dois mecanismos presentes neste estudo, (1) Difusão térmica e (2) Flexão termoelástica (*Thermoelastic bending*). (LIMA, et al., 2007; TRICHÊS, et al., 2009)

(1) *Difusão Térmica* - Quando a energia do fóton absorvido é maior do que a energia do gap de banda, elétrons são injetados na banda de condução, deixando vazios na banda de valência do material. O excesso de energia dos elétrons (diferença de energia entre as bandas de condução e de valência) e dos buracos gerados (diferença entre a energia a banda de valência e a energia inicial) são as fontes de calor envolvidas. No caso de materiais com comportamento metálico, os fônons gerados são

as fontes de calor envolvidas em PAS. Vale ressaltar que quando este processo está presente, ele ocorre na faixa de baixa frequência.

Para isolar o mecanismo de difusão térmica é necessário obter dados do Sinal (S) e a Fase ( $\Phi$ ) da amostra, onde o coeficiente  $b$  da reta na região linear dos gráficos  $\ln s \times (f)^{1/2}$  e  $\Phi$  (rad)  $\times (f)^{1/2}$  sejam valores iguais ou muito próximos. A expressão que indica a amplitude do sinal e a fase fotoacústica deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação. Assim, elas podem ser escritas como as Equações (4) e (5):

$$S = A/f \exp(-b(f)^{1/2}) \quad (4)$$

$$\Phi = (\pi/2) - b (f)^{1/2} \quad (5)$$

onde, coeficiente  $b$  é o coeficiente angular da reta e pode ser encontrado fazendo um gráfico e ajustando uma reta na região linear, relacionando  $b$  do sinal e da fase Equação (6):

$$b = l_s (\pi/\alpha_s)^{1/2} \quad (6)$$

A difusividade térmica  $\alpha_s$  é então obtida através da expressão, onde  $l_s$  é a espessura da amostra Equação (7):

$$\alpha_s = \pi (l_s/b)^2 \quad (7)$$

(2) *Flexão termoelástica (Thermoelastic bending)* - Quando um gradiente de temperatura é gerado e atravessa a amostra, o mecanismo chamado *thermoelastic bending* contribui para o sinal do PAS. Esta contribuição apresenta uma frequência de modulação dependência do tipo  $f^{-1}$ . A difusividade térmica ( $\alpha$ ) pode ser determinada pelo ajuste do sinal (S) para o PAS através da Equação 8:

$$\Phi_{fase} = \Phi_0 + \tan^{-1}[1/b(f-1)^{1/2}] \quad (8)$$

onde,  $b$  já foi definida anteriormente no mecanismo 1.

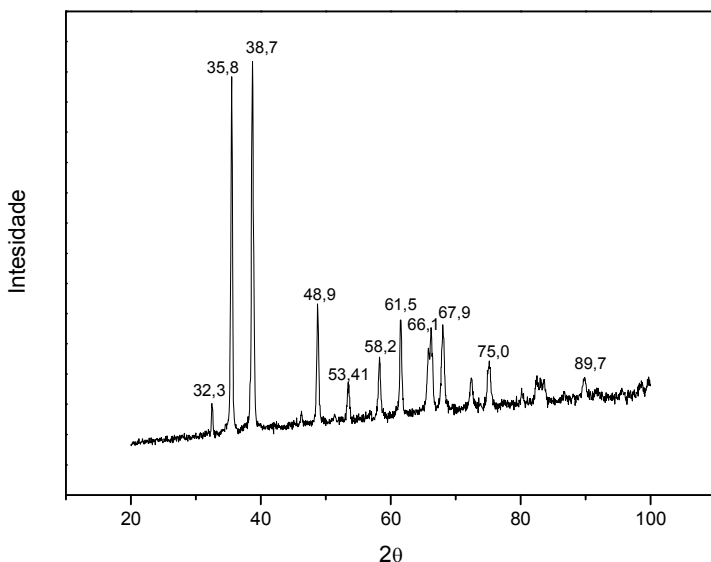
## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Caracterização das Nanopartículas de CuO

##### 4.1.1. Difração de Raios X

A Figura 06 mostra o difratograma das partículas de óxido de cobre(II) preparado através do método dos Precursores Poliméricos (descrito no item 3.1.1 do Capítulo 3).



**Figura 06.** Difratograma de raios X do CuO

Observa-se pelo difratograma que todos os picos de difração podem ser reportados a uma fase cristalina (tenorita) monoclinica de nanopartículas de CuO (JPDS nº cartão 80-1916) evidenciando a formação do material esperado em conformidade com o observado por Liu X., et al.. Os picos característicos de difração do CuO são mostrados na figura 06.

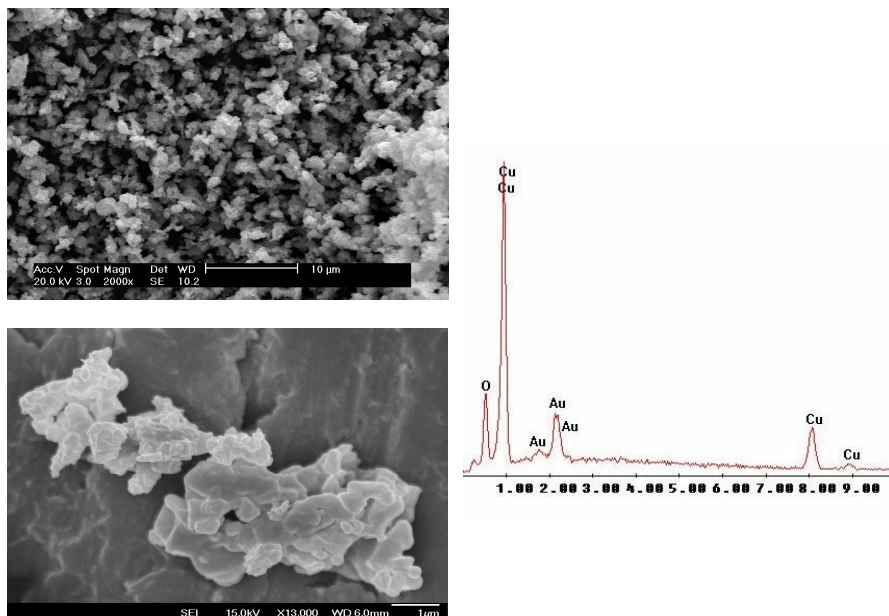
De acordo com a literatura (LIU, et al., 2007; BARBALHO, 2007), picos estreitos e intensos vistos no DRX sugerem que o material possui alta cristalinidade e pureza.



O tamanho médio dos cristais obtidos foi calculado utilizando a Equação de Debye-Scherrer (Equação 02), usando como base de cálculo os dois picos mais intensos (35,8 e 38,7) do difratograma. (BHADRA & KHASTGIR, 2008; SHAMIM, et al., 2007, BARBOSA et al. 2005). O tamanho médio dos cristalititos ( $L$ ) foi de 37 nm. O baixo valor do tamanho de cristalito (<50nm) e as altas cristalinidades relativas calculadas a partir dos dados de difração de raios X indicam que material obtido apresenta características nanométricas. Podendo ser considerado portanto, uma nanopartícula. (BARBOSA et al. 2005),

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – EDX)

A Figura 07 apresenta as micrografias e a composição obtida via EDX das partículas de CuO.



**Figura 07.** Micrografias (MEV-EDX) das partículas do CuO

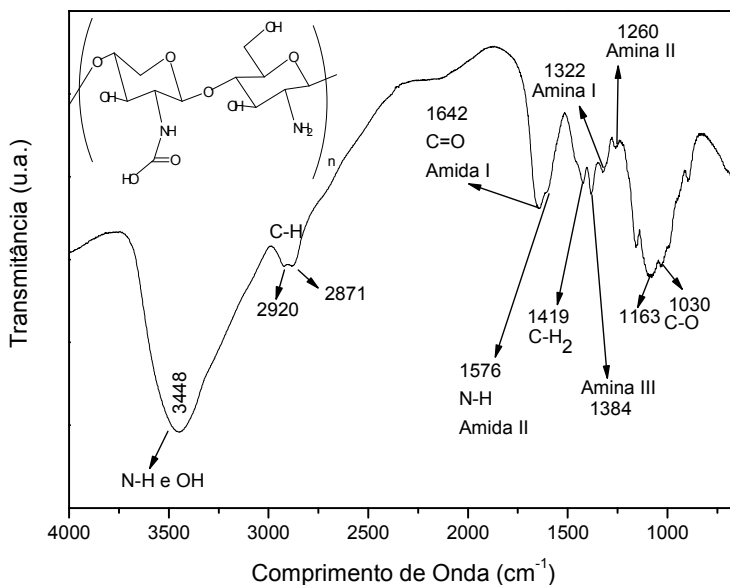
Observam-se aglomerados com distribuição de tamanho irregular, superfície lisa e não porosa.

A análise de EDX é apenas uma análise qualitativa, pois devido ao erro da técnica não é possível quantificar os componentes do material analisado. O resultado encontrado no EDX corroborou com o DRX uma vez que comprovou a presença somente de oxigênio e cobre na amostra formando um pó puro com boa cristalinidade (Figura 07).

## 4.2. Caracterização dos Filmes Compósitos de Quitosana/PVA com e sem CuO e Glicerol

### 4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 08 está apresentado o espectro no infravermelho da QTS (GD = 85%) com as respectivas bandas identificadas de acordo com os grupos químicos da estrutura deste polissacarídeo.

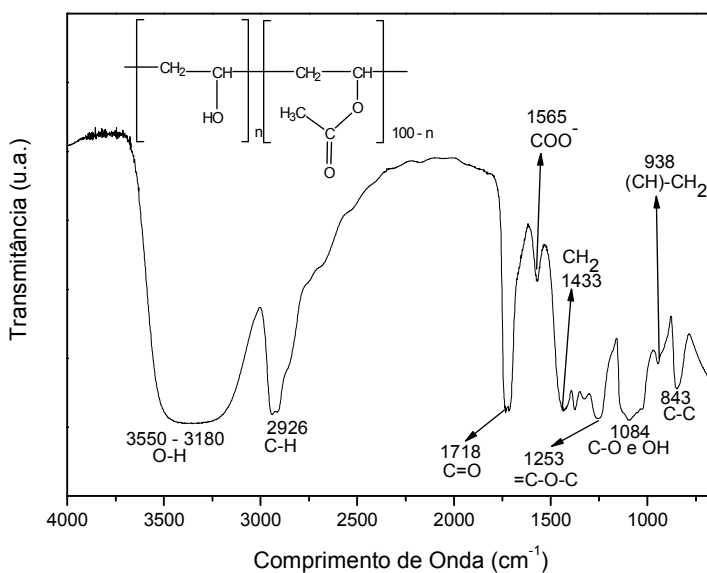


**Figura 08.** Espectro de FTIR e estrutura química da Quitosana com GD = 85%

Neste espectro observa-se uma banda larga em aproximadamente  $3448 \text{ cm}^{-1}$ , que está associada ao estiramento axial dos grupos  $\text{NH}_2$  e/ou  $\text{OH}$ , as bandas em  $2920$  e  $2871 \text{ cm}^{-1}$

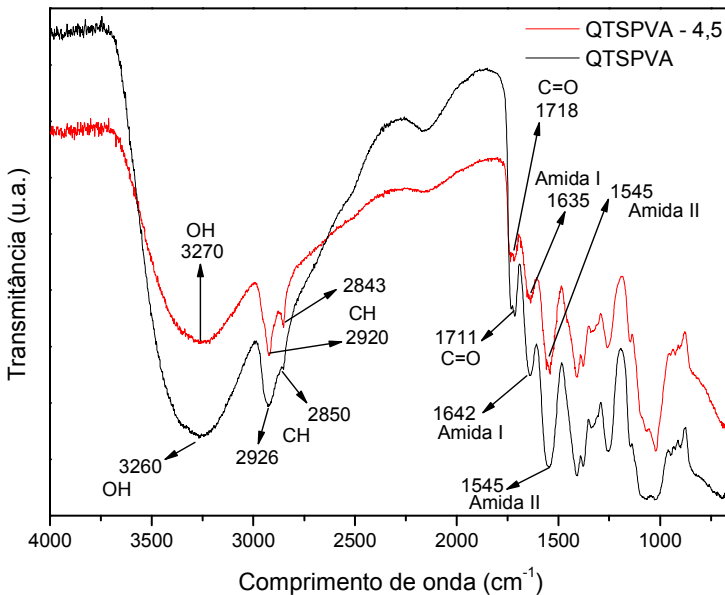
correspondem ao estiramento do C-H e, além desta, observa-se também a banda em  $1419\text{ cm}^{-1}$  característica de deformação angular do  $-\text{CH}_2$ . As bandas em  $1322$ ,  $1260$  e  $1384\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação N-H primária, secundária e terciária, respectivamente. Em  $1642\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda referente ao o estiramento C=O da amida I, e em  $1576\text{ cm}^{-1}$  a estiramento N-H da amida II. Por fim, verificam-se as bandas em  $1163$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-O (CANELLA & GARCIA,2001; COSTA & MANSUR, 2008; LU, L, et al.,2006).

No FTIR do PVA apresentado na Figura 09 observou-se uma banda em  $1718\text{ cm}^{-1}$ , referente à carbonila (C=O) do grupo acetil do PVA parcialmente hidrolisado. Na região entre  $3550 - 3180\text{ cm}^{-1}$  verifica-se à banda referente ao estiramento da hidroxila; a banda intensa localizada em  $2926\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento C-H; a banda em  $1565\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento  $\text{COO}^-$ . Em  $1433\text{ cm}^{-1}$  observa-se a banda referente à deformação  $-\text{CH}_2$  e, por fim, em  $938\text{ cm}^{-1}$  verifica-se a deformação da ligação (CH)-  $\text{CH}_2$  do PVA (FERNANDES, 2005; COSTA & MANSUR, 2008; VICENTINI, 2009 e MORAES et al., 2008.)



**Figura 09.** Espectro de FTIR e estrutura química do PVA.

Os espectros no infravermelho dos filmes das blendas de QTS/PVA e QTS/PVA com a adição de 4,5% de CuO são mostrados na Figura 10. Nestes espectros verificou-se o aparecimento das bandas características dos polímeros puros, já discutidas anteriormente. Na comparação entre o espectro das blendas e o espectro dos polímeros puros observou-se pouca ou nenhuma diferença nos deslocamentos entre as bandas dos grupos funcionais presentes, sugerindo pouca miscibilidade entre a QTS e o PVA (CASTRO, 2009). A adição de CuO ao filme de QTS/PVA não causou mudança significativa no espectro apenas contribuiu para definir algumas bandas pois houve um aumento a cristalinidade do material.

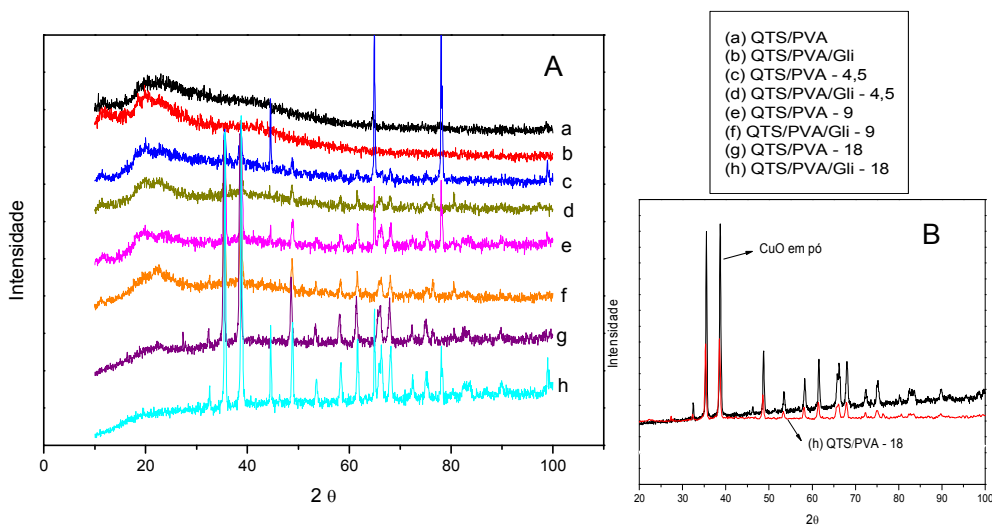


**Figura 10.** Espectro de FTIR dos das blendas de QTS/PVA e QTS/PVA – 4,5

#### 4.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA e QTS/PVA/CuO com e sem glicerol. No difratograma *a* e *b*, aparecem as membranas de QTS/PVA e

QTS/PVA/Gli, respectivamente. Estes picos são largos e pouco intensos apresentando características de fase semi-cristalina com  $2\theta$  em  $11,5^\circ$ ,  $18,8^\circ$ ,  $22,5^\circ$  e  $23,3^\circ$  característicos da QTS, conforme reportado na literatura. (YUAN, et al. 2007; WANG et al. 2008; LU et al., 2006; KADIR, et al., 2009) O PVA apresentou um pico típico em aproximadamente  $2\theta = 20,1^\circ$ . Este pico perde um pouco a intensidade em relação ao pico do PVA puro devido à mistura com a QTS, indicando uma diminuição na cristalinidade dos filmes (HYDER & CHEN, 2009; LU et al. 2006; KADIR et al., 2009).



**Figura 11.** (A) Difratograma de raios X dos filmes de QTS/PVA e QTS/PVA com CuO em diferentes proporções; (B) Comparação do difratograma de raios X do CuO em pó com o filme de QTS/PVA - 18.

Os difratogramas de raios X dos filmes QTS/PVA com CuO apresentaram, além dos picos característicos dos filmes de QTS/PVA, os picos característicos do CuO puro, como em  $2\theta = 35,7^\circ$ ,  $38,63^\circ$ ,  $48,9^\circ$ ,  $61,6^\circ$ , sendo que todos estes os picos são mostrados na Figura 06, item 4.1.1.

Analisando os difratogramas dos filmes com diferentes proporções de CuO observou-se uma redução gradativa na

intensidade do halo principal em torno de  $18,8^\circ$  característico da QTS/PVA. No difratograma da Figura 11 (c) observou-se que o filme com 4,5% de CuO não apresentou uma redução acentuada do pico relativo ao halo principal característicos da QTS/PVA.

Além disto, o filme com 4,5% de CuO também exibiu picos de CuO pouco intensos e definidos quando comparados com os filmes com maiores proporções de CuO. Isto pode ser atribuído a menor porcentagem de CuO no filme resultando na menor cristalinidade. Entretanto, nos filmes com maior porcentagem de CuO (9 e 18%) verificou-se uma aumento gradativo na intensidade e definição dos picos referentes ao CuO e uma redução gradativa no pico da região de  $18,8^\circ$  referentes a QTS/PVA. Isto possivelmente ocorreu, pois uma maior quantidade de CuO aumenta a cristalinidade dos filmes QTS/PVA/CuO.

A Figura 11 - B compara o difratograma do filme *h* com o do CuO puro em pó e percebe-se que são bastante semelhantes. Sugere-se que a forte interação entre o CuO e QTS/PVA tenham causado a redução no halo principal resultando na destruição do domínio semicristalino, restringindo assim a mobilidade das cadeias poliméricas e aumentando a rigidez das membranas (LU et al. 2006). Este aumento na rigidez é confirmado na determinação das propriedades mecânicas e que será apresentado mais adiante neste estudo (HYDER & CHEN, 2009).

A partir dos difratogramas das membranas foram estimadas as distâncias interatômicas ( $r$ ) para os primeiros vizinhos na estrutura através da Equação de Ehrenfest (1) e os valores calculados estão apresentados na Tabela 3a e 3b.

**Tabela 03a.** Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas das membranas sem adição de glicerol.

Membranas	$r$ (Å) (halo principal)
QTS/PVA	5,0
QTS/PVA – 4,5	4,92
QTS/PVA – 9	4,83
QTS/PVA - 18	4,46

**Tabela 03b.** Valores estimados por DRX para as distâncias interatômicas das membranas com adição de glicerol.

Membranas	$r$ (Å) (halo principal)
QTS/PVA/Gli	5,1
QTS/PVA/Gli – 4,5	4,97
QTS/PVA/Gli – 9	4,94
QTS/PVA/Gli - 18	4,69

A comparação dos valores das distâncias interatômicas, evidencia que elas diminuíram com o aumento do teor de CuO nos filmes. Nos filmes com 4,5% de CuO a diferença na distância interatômica não foi muito significativa, entretanto quando adiciona-se 18% de CuO ocorreu elevada redução nestas distâncias, sugerindo uma maior interação entre o cobre do CuO e as hidroxilas e amins dos polímeros QTS e PVA diminuindo assim as ligações inter e intramoleculares entre as ligações de hidrogênio da QTS/PVA (LU et al. 2006), (SAVA et al. 2002).

A adição do plastificante glicerol nos filmes contribui para redução das forças intermoleculares, promovendo um aumento na mobilidade das cadeias poliméricas, tornando a membrana mais maleável (SRINIVASA, et al., 2007), (YUAN, et al. 2007). Desta forma, o glicerol contribui para elevar da distância interatômica. A comparação das Tabelas 3a e b, mostrou que a adição de glicerol promoveu em todos os filmes num aumento de 1% a 5% da distância interatômica quando comparada com as distâncias interatômicas dos filmes não plastificados.

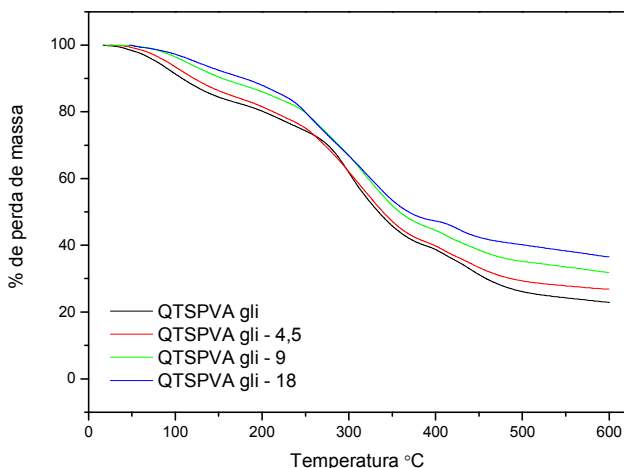
#### 4.2.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica das membranas de QTS/PVA com e sem adição de CuO e glicerol, foram avaliadas pela análise de TG sendo os termogramas apresentados nas Figuras 12a e b. A Tabela 04, apresenta os parâmetros termogravimétricos obtidos a partir da análise termogravimétrica diferencial para todas as membranas. De acordo com a Figura 12a e b verificou-se três estágios de degradação. O primeiro estágio entre 50 - 150°C pode ser atribuído à perda de água residual e à água mais internamente ligada ao polímero bem como à volatilização do

glicerol (DANTAS, et al. 2006). O segundo estágio em torno de 300°C pode ser atribuído à degradação da cadeia principal da QTS e do PVA (CUI et al., 2009; WANG et al., 2009). Por fim, o terceiro estágio em torno de 400°C, refere-se à degradação do PVA. (GILMAN et al., 1995; XIONG, et al., 2008)

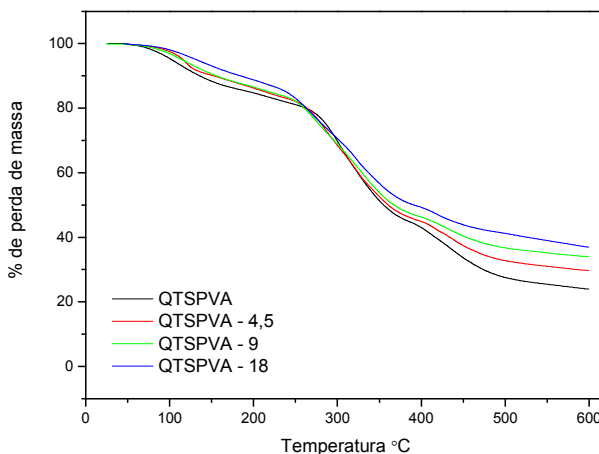
Para os filmes de QTS/PVA com plastificante se observou uma pequena diminuição no primeiro e no segundo estágio de degradação em relação aos filmes QTS/PVA sem glicerol. Essa variação pode se tratar do processo de volatilização presente nas amostras, o qual ocorre em temperatura mais baixas.

Nos filmes contendo CuO, observou-se que a adição do óxido provocou um leve deslocamento nos estágios 1 e 2 para temperaturas mais altas quando comparadas aos filmes dos polímeros puros (Tabela 04). A exceção é para o filme com 18% de CuO cujo aumento foi bastante significativo. Este fato pode indicar que os filmes contendo CuO apresentam menor capacidade de hidratação em relação aos filmes apenas com os polímeros. Outro fato que pode ser evidenciado com o aumento do teor de CuO é aumento gradativo da porcentagem de perda de massa já que numa temperatura de até 600°C o CuO ainda está presente.



**Figura 12a.** Análise termogravimétrica para as membranas de QTS/PVA e QTS/PVA/CuO com glicerol





**Figura 12b.** Análise termogravimétrica para as membranas de QTS/PVA e QTS/PVA/CuO sem glicerol.

**Tabela 04.** Parâmetros Termogravimétricos obtidos para as membranas de QTS/PVA com e sem glicerol e CuO

Amostra		Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Massa Residual <sup>c</sup>
		T <sub>1</sub> <sup>a</sup>	P <sub>1</sub> <sup>b</sup>	T <sub>2</sub> <sup>a</sup>	P <sub>2</sub> <sup>b</sup>	T <sub>3</sub> <sup>a</sup>	P <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
Sem glicerol	QTS/PVA	108	18,4	302,5	36,9	434	20,8	23,9
	QTS/PVA - 4,5	108,8	16,6	312	38	420	15,5	29,9
	QTS/PVA - 9	119,6	16	315	37,7	423	12,3	34
	QTS/PVA - 18	131,5	12	320	32,4	420	9,5	46,1
Com glicerol	QTS/PVA	94	17,6	300	42,6	439	17	22,8
	QTS/PVA - 4,5	101,5	17,5	302	43	440	14	25,5
	QTS/PVA - 9	118,7	16,2	307,6	37,7	430	13,1	36,1
	QTS/PVA - 18	128,6	15,1	310	34,5	427	10	40,4

<sup>a</sup> Temperatura máxima da velocidade de degradação em °C

<sup>b</sup> Porcentagem de perda de massa em cada estágio de degradação

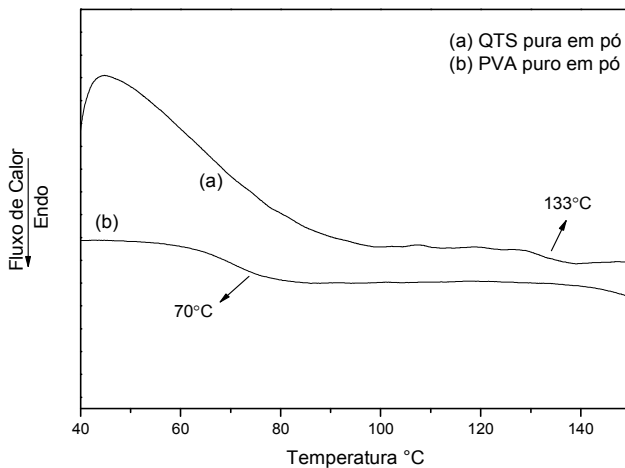
<sup>c</sup> Massa residual em 600°C (%)

#### 4.2.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

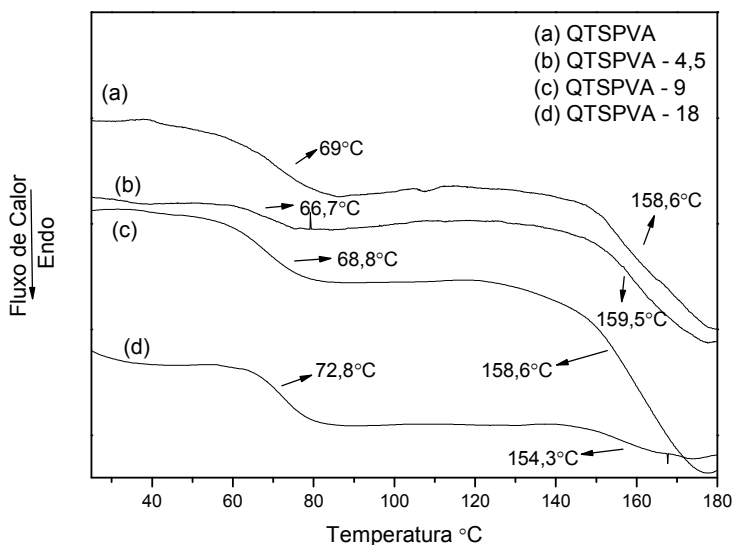
A Figura 14a e b apresenta o perfil de DSC para os filmes de QTS/PVA com e sem glicerol e com as diferentes proporções de

CuO. Para a análise do comportamento térmico dos filmes obtidos neste estudo foi utilizada a segunda varredura a fim de verificar a transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros além de observar a influência da adição de glicerol e da incorporação das nanopartículas de CuO nas membranas. Em geral, a  $T_g$  é obtida na variação da linha base, resultando numa mudança da energia envolvida e é mais claramente observada na segunda varredura. Este efeito é observado uma vez que o efeito da umidade é eliminado na primeira varredura (SUYATMA et al., 2005; QUIJADA-GARRIDO et al., 2007).

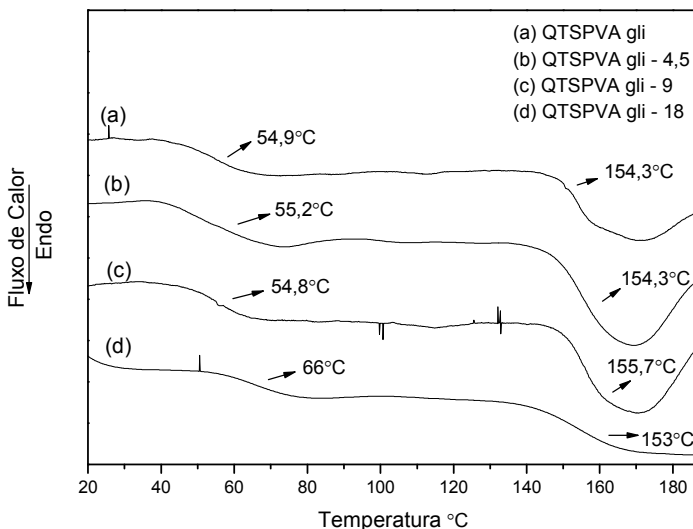
A  $T_g$  da quitosana tem sido reportada por diversos estudos sendo observado que a mesma varia de acordo com seu grau de desacetilação, massa molar e origem do polímero. Lewandowska (2009) observou valores de  $T_g$  entre 135-150°C para a QTS e em torno de 82°C para o PVA e Mucha et al. (2005) constataram valores de 70°C e 170°C para o PVA e QTS, respectivamente. Como base para a discussão dos resultados neste estudo, tem-se a  $T_g$  do filme de PVA puro em 70°C ( $T_{g1}$ ) e a  $T_g$  do filme de QTS puro em 160°C ( $T_{g2}$ ). Ao se comparar os valores da  $T_g$  dos filmes dos polímeros QTS e PVA à  $T_g$  dos polímeros puros em pó, 70°C e 133°C para o PVA e QTS respectivamente (Figura 13), observa-se que no termoplástico PVA não há alteração neste valor. Entretanto, a  $T_g$  da quitosana sofre uma grande variação evidenciando que os filmes possuem uma maior rigidez quando comparados ao polímero puro em pó. A literatura reporta, que na solução de ácido acético formadora das membranas há a formação de dímeros favorecendo a maior rigidez do material devido a aproximação das cadeias do polímero. (SUYATMA et al., 2005; KARAVAS et al., 2006)



**Figura 13.** Termogramas obtidos por DSC dos polímeros QTS e PVA puros em pó.



**Figura 14a.** Termogramas obtidos por DSC das blendas QTS/PVA e QTS/PVA com a adição de CuO.



**Figura 14b.** Termogramas obtidos por DSC das blendas QTS/PVA/Gli e QTS/PVA/Gli com a adição de CuO.

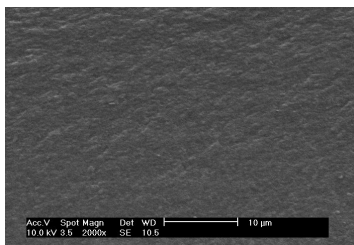
Todas as blendas apresentaram duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) distintas, sugerindo que os polímeros QTS e PVA são pouco miscíveis e estão distribuídas em domínios, estando em concordância com o estudo no FTIR. De acordo com a Figura 14a as blendas sem glicerol não tiveram uma alteração significativa na  $T_g$ , comparando com os valores dos filmes dos polímeros puros. Este fato indica que a adição das diferentes proporções de CuO não afetou o comportamento térmico das membranas. Já nas blendas obtidas com adição de plastificante houve uma diminuição das transições vítreas ( $T_g$ ). Isto ocorre devido a uma diminuição da densidade das interações intermoleculares dos polímeros, tornando-os mais elásticos e menos plásticos (SUYATMA et al., 2005). A redução da  $T_g$  nas membranas com glicerol se dá possivelmente ao aumento do volume livre entre as cadeias do polímero, facilitando assim a mobilidade das cadeias poliméricas em relação à outra.

#### 4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

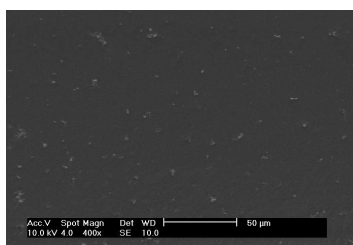
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como finalidade avaliar a morfologia dos filmes e observar a influência do plastificante e do aumento da quantidade de CuO nos filmes.

A Figura 15 apresenta as micrografias da fratura transversal das membranas de QTS/PVA com e sem CuO e glicerol.

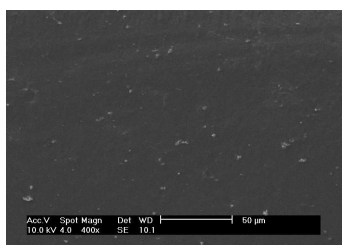
A morfologia dos filmes apenas com polímeros ((a) e (b)) apresentou-se lisa, compacta e sem poros. Observa-se que o glicerol não causou variação morfológica nos filmes. Para os filmes de QTS/PVA com as diferentes proporções de CuO observou-se uma morfologia compacta e com ausência de poros porém apresentou domínios de CuO amplamente distribuído nos filmes (WANG et al., 2008; LU et al., 2006; CUI et al., 2009.). Estes domínios são identificados por regiões mais claras na micrografia, e é visível nas micrografias que à medida que a quantidade de CuO aumenta nos filmes, aumenta a quantidade de domínios de CuO e que em todas as proporções há uma boa dispersão de material inorgânico.



(a)QTS/PVA/Gli

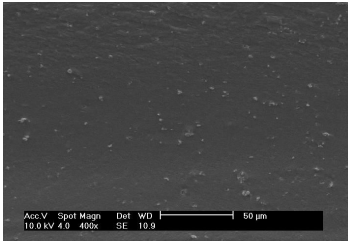


(b)QTS/PVA – 4,5

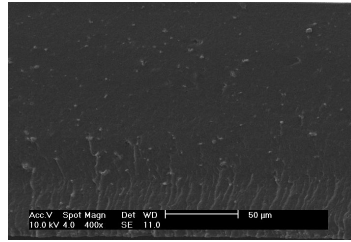


(c)QTS/PVA/Gli – 4,5

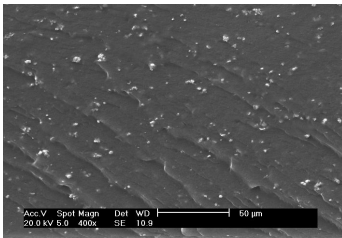
**Figura 15.** Micrografias da fratura transversal das membranas compósitas de QTS/PVA com CuO.



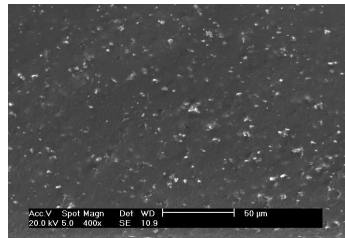
(d)QTS/PVA - 9



(f)QTS/PVA/Gli - 9



(g)QTS/PVA/Gli - 18



(h)QTS/PVA/Gli - 18

**Figura 15. Continuação** - Micrografias da fratura transversal das membranas compósitas de QTS/PVA com CuO.

A presença dos domínios das partículas de CuO nas membranas corrobora com os difratogramas de raios X das membranas de QTS/PVA com CuO onde os picos estreitos revelam presença de CuO nas membranas com boa cristalização. Conclui-se que a morfologia dos filmes foi afetada com o aumento do teor de CuO.

#### 4.2.6. Determinação das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das membranas de QTS/PVA com e sem CuO e glicerol são apresentadas na Tabela 05a e b. Os valores de tensão, deformação e módulo de elasticidade são utilizados para relacionar as propriedades mecânicas à estrutura química do material (Srinivasa et al. 2007). Os resultados demonstraram que tanto a adição de diferentes quantidades de CuO como a adição de glicerol influenciaram nas propriedades mecânicas dos filmes.

Em todos os filmes a incorporação de CuO contribuiu para aumentar a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade, ou seja a rigidez do material. A deformação sofreu uma considerável diminuição à medida que a quantidade de CuO aumentou nos filmes. O aumento na rigidez dos filmes pode estar associado às fortes interações entre o CuO e os polímeros, que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas. Resultado que está de acordo com o estudo da difração de raios X. Comportamento similar foi observado por Cui et al. (2009) para compósitos de QTS e no estudo realizado por Vicentini (2009) em filmes de QTS/PVA.

A adição de plastificantes e/ou reticulantes pode alterar as propriedades mecânicas dos filmes. Os plastificantes são moléculas de baixa massa molar cuja função, ao serem adicionados a sistemas poliméricos, é de diminuir as interações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas aumentando desta forma o espaço livre e a mobilidade das cadeias (Srinivasa e col., 2007; Ziane e col., 2008). Desta forma, a adição de glicerol influenciou nas propriedades mecânicas do material. O estudo realizado por Costa & Mansur (2008) evidencia que o PVA também é capaz de plastificar a QTS promovendo uma menor rigidez do material. Observou-se que filmes de QTS/PVA/CuO plastificadas com glicerol tiveram comportamento similar às sem glicerol, ou seja, aumento da rigidez e na tensão na ruptura além da redução na deformação à medida que foi aumentado a porcentagem de CuO. Entretanto estas diferenças ocorreram de forma menos acentuada.

**Tabela 05a.** Propriedades mecânicas dos filmes sem adição de glicerol.

Filmes	Deformação (%)	Tensão Máx. (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
QTS/PVA	90,53 ± 3,73	8,97 ± 1,41	163,75 ± 8,71
QTS/PVA – 4,5	81,84 ± 5,0	17,48 ± 1,31	187,5 ± 3,57
QTS/PVA - 9	74,12 ± 3,25	18,22 ± 0,69	193,6 ± 2,16
QTS/PVA - 18	68,3 ± 1,9	19,59 ± 1,46	199,98 ± 4,15

**Tabela 05b.** Propriedades mecânicas dos filmes com adição de glicerol.

Filmes	Deformação (%)	Tensão Máx. (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
QTS/PVA/Gli	104,3 ± 5,16	8,34 ± 0,57	109,52 ± 12,5
QTS/PVA/Gli – 4,5	103,09 ± 9,67	14,97 ± 0,53	133,02 ± 6,09
QTS/PVA/Gli - 9	83,73 ± 2,93	17,05 ± 1,89	160,23 ± 4,29
QTS/PVA/Gli - 18	79,12 ± 2,78	19,03 ± 1,55	170,79 ± 5,07

Na comparação entre os filmes com a mesma quantidade de CuO com e sem glicerol evidencia-se maior diferença de comportamento em relação aos filmes contendo apenas QTS/PVA com e sem glicerol como apresentado na Tabela 06.

**Tabela 06.** Comparação entre os filmes 18% de CuO com e sem glicerol com os filmes do contendo apenas QTS/PVA com e sem glicerol

Filmes	Deformação (%)	Tensão Máx. (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
QTS/PVA	90,5±3,73	8,97±1,41	163,75±8,71
QTS/PVA - 18	68,3± 1,9	19,6±1,46	199,98±4,15
QTS/PVA/Gli	104,3±5,16	8,34±0,57	109,52±12,5
QTS/PVA/Gli – 18	79,1±2,78	19,03±1,55	170,79±5,07

A adição de glicerol não mudou o valor da tensão, fez com que a rigidez diminuísse ao passo que a deformação nos filmes aumentou quando comparado com filmes sem o plastificante glicerol. O plastificante interage nas cadeias poliméricas e dá ao filme certa mobilidade entre as cadeias, entretanto, a influência do óxido de cobre que por sua vez restringe a mobilidade entre as cadeias é predominante no comportamento mecânico dos filmes.



## 4.2.7. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS)

### 4.2.7.1. Difusividade Térmica

A espectroscopia de absorção fotoacústica é uma técnica útil a uma vasta gama de aplicações. Uma das principais é na determinação da difusividade e condutividade térmica de diversos materiais como polímeros, cerâmicas e vidros. A difusividade térmica ( $\alpha$ ), em particular, é importante para prever as propriedades no estado não-estacionário, como no aquecimento e resfriamento de um polímero, sendo uma propriedade fundamental no processo de moldagem e concepção de dispositivos tecnológicos baseados em materiais, para a determinação do tempo de ciclo de moldagem e processamento térmico. (TRICHÊS, et al., 2009; BALDERAS-LÓPEZ, et al., 1999; LIMA, et al., 1992)

A difusividade térmica ( $\alpha$ ) é dependente da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento dos materiais, é uma propriedade intrínseca de cada material, fazendo dela um dos parâmetros de interesse para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos. Esta propriedade permite prever a velocidade da penetração de calor no interior dos materiais. (TRICHÊS, et al., 2009)

A Figura 16a - h mostra o comportamento linear da intensidade do sinal e fase para todos os filmes. Destaca-se que em todas as composições o mecanismo Flexão Termoelástica (em regiões de alta frequência) está presente, e também, na composição QTS/PVA (Figura 16 a e b) o mecanismo de difusão térmica (na região de baixa frequência) também pode ser isolado. Em todos os filmes a difusividade térmica foi calculada através das Equações 07 e 08 (Capítulo 3), pois a contribuição ao sinal acústico *thermobending* é predominante neste intervalo. (TRICHÊS, et al., 2009; LIMA, et al., 1992).

Com base no estudo realizado por Balderas – López, et al. (1999), a difusividade térmica do filme QTS/PVA – 4,5 (Figura 16 c e d) pode ser simulada. A metodologia proposta em seu estudo consiste em identificar experimentalmente o valor da primeira descontinuidade na Frequência (quando  $n = 0$  na Equação 09) e, usando a Equação 09, obter o valor da frequência de corte ( $f_c$ ).

$$f = (2n + 1)^2 \pi^2 / 4 f_c \quad (09)$$

A partir deste parâmetro a difusividade térmica ( $\alpha$ ) pode ser conhecida, segundo a Equação 10:

$$f_c = \alpha / \pi l^2 \quad (10)$$

onde,  $l$  é a espessura da amostra.

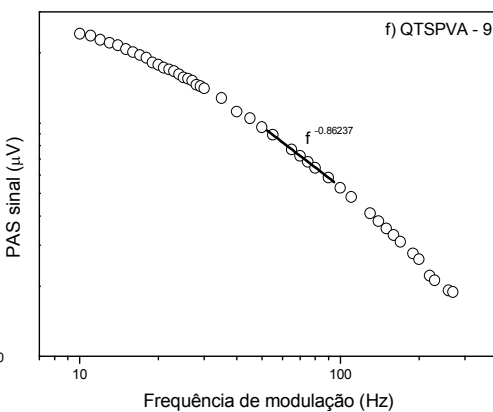
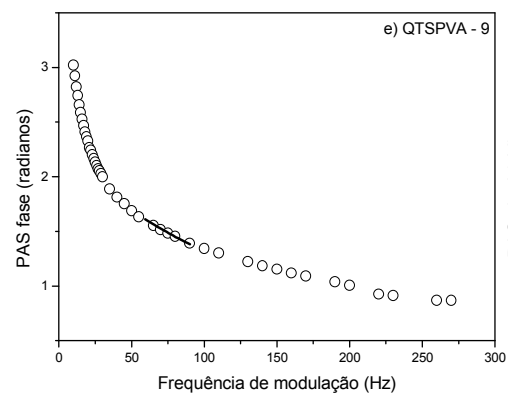
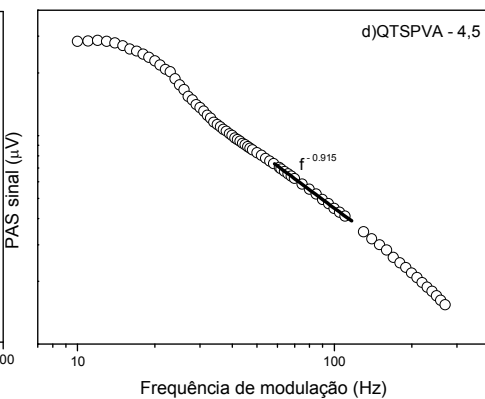
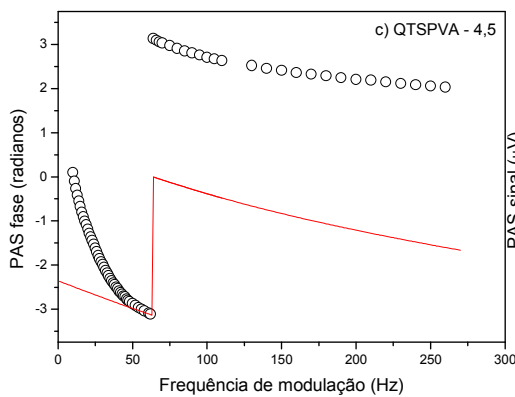
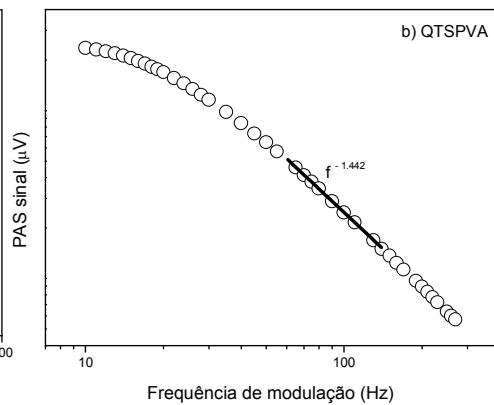
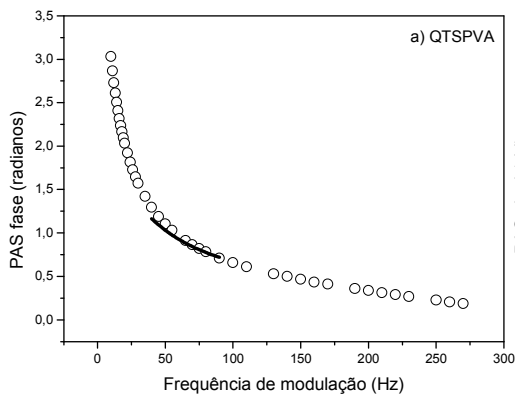
Balderas-López, et al. utiliza esta metodologia quando não é possível isolar o mecanismo *thermobending*, mas sabe-se que quando há uma descontinuidade na fase este mecanismo está presente. Possivelmente este mecanismo não pode ser isolado nesta composição de filme (QTS/PVA – 4,5) devido à mistura dos polímeros ou algum outro fator que não foi identificado.

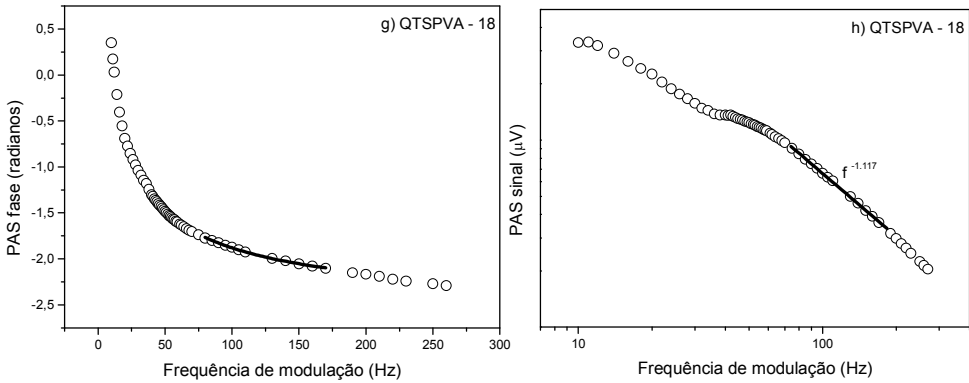
Para todas as outras composições de filmes, o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos nas frequências (45 a 90 Hz), (55 a 90 Hz) e (80 a 170 Hz) da Figura 16 (a), (e) e (g), respectivamente, e assim resultam em um valor de  $\alpha$ , como apresentado na Tabela 07 abaixo.

As discussões acerca dos resultados encontrados serão melhor realizadas na próxima sessão (4.2.7.2.) onde estão apresentados os valores de condutividade térmica ( $k$ ).

**Tabela 07.** Valores de difusividade térmica dos filmes de QTS/PVA e QTS/PVA com diferentes proporções de CuO

Amostra	$\alpha$ ( $10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s)
QTS/PVA	0,4
QTS/PVA – 4,5	5,8
QTS/PVA – 9	7,3
QTS/PVA – 18	3,2





**Figura 16.** Medidas de espectroscopia fotoacústica para filmes de QTS/PVA e QTSPVA com diferentes proporções de CuO: a), c), e) e g) Fase (radianos) vs.  $f^{1/2}$ ; b), d), f) e h) Sinal ( $\mu\text{m}$ ) vs.  $f^{1/2}$

#### 4.2.7.2. Condutividade Térmica

Após determinar os valores da difusividade térmica ( $\alpha$ ) pode-se determinar a condutividade térmica ( $k$ ) dos filmes, cujo valor foi obtido através da Equação 3 (Capítulo 3). (TRICHÊS, et al., 2009; LIMA, et al., 1992) A análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (Shimadzu, DSC 50) permitiu calcular o calor específico ( $c$ ) dos filmes a 25 °C, a massa específica ( $\rho$ ) do material foi determinada a 25°C, no picnômetro (Multi Pycnometer), usando gás He para determinar o volume ocupado pelo material na câmara de gás, e então calcular a massa específica para cada filme. Os valores obtidos nestas análises são apresentados na Tabela 08. Tanto os valores de condutividade térmica quanto os valores os de difusividade térmica são dependentes da temperatura.

Neste estudo definiu-se a temperatura ambiente de 25°C para efeito de cálculo, pois a dependência da temperatura é para grandes variações ( $\Delta$  acima de 50°C) e para a aplicação desejada não é necessário se levar em conta esta diferença.

**Tabela 08.** Valores determinados de massa específica, calor específico, difusividade e condutividade térmica.

Amostra	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$c$ (J/kg K)	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s)	$k$ (W/mK)
QTS/PVA	740	790	0,4	0,234
QTS/PVA – 4,5	410	414	5,8	0,984
QTS/PVA – 9	500	196	7,3	0,715
QTS/PVA – 18	770	358	3,2	0,882

O estudo da condutividade térmica e difusividade térmica para esta blenda polimérica é novo. O estudo realizado por Vicentini et al. (2009) que reporta valores de  $\alpha$  e  $k$  para blenda de QTS/PVA em  $0,3 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s e 0,2836 W/mK, respectivamente. Estes valores estão coerentes aos valores encontrados no presente estudo a pequena diferença se deve possivelmente às variáveis microestruturais, como o grau de desacetilação. Nenhum outro estudo envolvendo blendas de QTS/PVA foi encontrado na literatura, deste modo, para fins de comparação, valores de  $\alpha$  e  $k$  para alguns polímeros reportados na literatura são apresentados na Tabela 09. (COSTA, et al. 2006; SANTOS e GREGÓRIO 2003; SANTOS et al. 2004; SANTOS et al. 2005; CRAWFORD, 1998).

**Tabela 09.** Valores da literatura para a difusividade térmica ( $\alpha$ ) e condutividade térmica ( $k$ ) de alguns polímeros.

Amostra	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s)	$k$ (W/mK)
Polipropileno (PP)	0,146	0,3221
Nylon 66	0,147	0,3022
PVC (rígido)	0,136	0,1858

Comparando os valores encontrados na literatura com os valores determinados neste estudo verifica-se que a difusividade térmica é maior em todos os filmes sendo na ordem de 10 vezes maior para os filmes adicionados o CuO. Os valores de condutividade térmica também são maiores para os filmes com CuO e bem próximos para o filme de QTS/PVA.

O valor de  $k$  reportado na literatura para o CuO puro é de 20 W/mK e os valores calculados da  $k$  para os filmes com CuO variaram de 0,715 à 0,984 W/mK. Entretanto, os valores calculados são bem maiores que o do filme de QTS/PVA, sugerindo que a adição de CuO foi efetiva para aumentar a  $\alpha$  e o

$k$ , favorece a difusão bem como a transferência de maior quantidade de calor através destes filmes.

Observou-se também que o aumento tanto de  $\alpha$  como de  $k$  não é linear com o aumento da quantidade de CuO incorporado nos filmes. Sugere-se que este fato ocorre, pois nos filmes com 18% de CuO há uma saturação na quantidade de CuO capaz de permitir a condutividade e a difusividade térmica. Isto causa um efeito contrário do esperado, que seria um aumento no  $\alpha$  e no  $k$  com o aumento de CuO no filmes. Para se comprovar esse efeito, estudos com filmes em proporções intermediárias (entre 9 e 18%) são necessários.

É importante ressaltar que o estudo de espectroscopia a absorção fotoacústica foi realizado apenas para os filmes que não foram adicionados o plastificante glicerol (Gli). Um estudo preliminar revelou que não havia diferença significativa nos valores de difusividade térmica com a adição de plastificante. Assim, optou-se por fazê-lo apenas para os filmes sem Gli.

## Capítulo 5

### 5.1. Considerações Finais

De acordo com os objetivos propostos e a partir dos resultados encontrados neste estudo, podem-se fazer as seguintes considerações:

- Nanopartículas de CuO:
  - A metodologia desenvolvida foi eficiente para o preparo de nanopartículas de óxido de cobre (II);
  - A difração de raios X mostrou a formação da fase única, cristalina e monoclinica atribuída à tenorita, de nanopartículas de CuO;
  - Picos estreitos e intensos vistos sugerem que o material possui boa cristalinidade e alta pureza com tamanho médio dos cristalitos de 37 nm;
  - O MEV das nanopartículas de CuO apresentou uma morfologia com presença de aglomerados, distribuição de tamanho irregular, superfície lisa e não porosa;
  - A análise qualitativa de EDX corroborou com o DRX uma vez que comprovou a presença somente de oxigênio e cobre na amostra formando um pó puro com boa cristalinidade.

- Filmes Compósitos:
  - No FTIR, a incorporação de CuO ao filme não influenciou significativamente no espectro;
  - O DRX dos filmes QTS/PVA com CuO apresentaram além dos picos característicos encontrados nos filmes de QTS/PVA, mostram também picos característicos do CuO puro;
  - Aumento de CuO nos filmes, os picos relativos ao CuO ficaram mais intensos e bem definidos indicando um aumento da cristalinidade do material;
  - Diminuição no halo principal devido a destruição do domínio semicristalino, resultado da forte interação entre o CuO com a QTS/PVA;
  - Gli contribuiu para um aumento de 1% a 5% da separação entre cadeias quando comparada com a separação entre cadeias dos filmes não plastificados.
  - Na análise de TG, observaram-se três estágios de degradação atribuídos à perda de água e degradação dos polímeros puros.
  - Nos filmes contendo CuO, observou-se que a adição do óxido provocou um leve deslocamento nos estágios 1 e 2 para temperaturas mais altas quando comparadas aos filmes dos polímeros puros. A incorporação de CuO foi comprovada com o aumento da massa residual.
  - Para o DSC, observou-se duas temperaturas de transição vítrea (Tg), sugerindo que os polímeros QTS e PVA são pouco miscíveis e estão distribuídos em domínios.
  - Blendas sem Gli não tiveram uma alteração significativa na Tg, comparando com os valores dos filmes dos polímeros puros;
  - Blendas com Gli tiveram diminuição da Tg, possivelmente devido a uma diminuição da densidade das interações intermoleculares dos polímeros, tornando-os mais plástico.
  - A morfologia dos filmes apenas com polímeros apresentou-se lisa, compacta e sem poros, observando-se que o Gli não causou variação morfológica nos filmes;
  - Para os filmes de QTS/PVA com CuO observou-se uma morfologia compacta e com ausência de poros porém com domínios de CuO amplamente distribuído nos filmes;

- À medida que a quantidade de CuO aumenta nos filmes, aumenta a quantidade de domínios de CuO e em todas as proporções há uma boa dispersão de material inorgânico;
- A determinação das propriedades mecânicas revelou que em todos os filmes a incorporação de CuO contribuiu para aumentar a rigidez, mantendo os valores de tensão na ruptura e reduzindo a deformação.
- Com a adição do CuO verificou-se um aumento de 10 vezes nos valores de difusividade térmica nos filmes em relação aos valores obtidos para a blenda pura. Os valores de condutividade térmica também são maiores para os filmes com CuO.
- A adição de CuO foi efetiva para aumentar a  $\alpha$  e o  $k$ , favorece a difusão bem como a transferência de maior quantidade de calor através destes filmes o que é desejável para a aplicação proposta.

## 5.2. Conclusões

- O método otimizado para a preparação das nanopartículas de CuO mostrou-se fácil, eficiente, seletivo e com elevada reprodutibilidade.
- Os filmes obtidos apresentaram propriedades satisfatórias para a aplicação desejada e são bastante promissores como componente de um dispositivo de célula fotovoltaica.

## Capítulo 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARANTE, C.; BANKS, N.H. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables. *Horticultural reviews*, v.26, p. 161-237, 2001.

BARBALHO, D.S.T. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre.** 2007. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2007.



BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L.; Síntese e Caracterização do Espinélio  $Zn_7Sb_2O_{12}$  Dopado com Terras Raras, **Revista Matéria**, v.10, N.2, p.364 – 369, 2005.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis, **Polymer Testing**, v. 27, p.851–857, 2008.

CANELLA, K.M.N.C.; GARCIA, R.B.; Caracterização de Quitosana por Cromatografia de Permeação em Gel – Influenciado Método de Preparação e do Solvente, **Química Nova**, v.24, N.1, p.13-17, 2001.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**, São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CHAUDHURI, S., BHATTACHARYYA, D., MAITY, A.B., PAL, A.K., Surface Coatings for Solar Application, **Mat. Sci. Forum**, v.246, p.181 – 206, 1998.

COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S.; Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido. **Química Nova**, v.31, N.6, p.1460-1466, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p.14-19, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H.G. A. GAMA, L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de  $TiO_2$ , **Cerâmica**, v.52, p.255-259, 2006.

CRAWFORD, R. J. -“*Plastics Engineering*”, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.

CUI, Z.; XING, W.; LIU, C.; LIAO, J.; ZHANG, H.; Chitosan/heteropolyacid composite membranes for direct

methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.188, p.24-29, 2009.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; SILVA, F. C.; Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de Milho: Conversão em Ésteres Etilícos e Caracterização Físico-Química. In: **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, (2006)**, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, **1** (2006).

FERNANDES, C.A.O., GUARONGHI, V.M., **Energia Solar**, Disponível em: [www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/esolar/esolar.html](http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/esolar/esolar.html), Acesso em 25/01/2010.

FERNANDES, D.M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. 152f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

GILMAN, J. W.; VANDERHART, D. L.; KASHIWAGI, T., Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol). **American Chemical Society**, v.11, 1995.

GONÇALVES, A. B. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. 2008. 85f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

GUERRINI, M.L., BRANCIFORTI, M.C., BRETAS, R.E.S., de OLIVEIRA, M.P., *Eletrofição de Poli(Álcool Vinílico) via Solução Aquosa*, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, N.4, **2006**, 286-293.

GUIBAL, E., Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, **Prog. Polym. Sci.** v.30, p.71-109, 2005.

GUIBAL, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, **Separation and Purification Technology**, **38** (2004) 43-74.

HE, H.; CAO, X.; JAMES LEE, L.; Design of a novel hydrogel-based intelligent system for controlled drug release. **Journal Controlled Release**, v.95, p.391-402, 2004.

HIGGINS A, J.S.; TAMBASCOB, M.; LIPSON B, J.E.G.; Polymer blends; stretching what we can learn through the combination of experiment and theory. **Prog. Polym. Sci.** v.30, p.832–843, 2005.

HYDER, M.N.; CHEN, P.; Pervaporation dehydration of ethylene glycol with chitosan–poly(vinyl alcohol) blend membranes: Effect of CS–PVA blending ratios, **Journal of Membrane Science**, v.340, p.171–180, 2009.

KRAJEWSKA, B.; Application of chitin and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v.35, p.126-139, 2004.

KUBOTA, N.; TASTUMOTO, N.; SNO, T.; TOYA, K.; A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. **Carbohydrate Reserach**, v.324, p.268-274, 2000.

KUMAR, M. N. V. R.; A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v.46, p.1–27, 2000.

KURITA, K.; KOYAMA, Y.; CHIKAOKA, S.; Studies on chitin. Influence of Controlled Side Chain Introduction to Chitosan on the Adsorption of Copper (II) Ion, **Polymer Journal**, v.20, N.12, p.1083 – 1089, 1988.

KURITA, K.; KOYAMA, Y.; TANIGUCHI, A.; Studies on chitin IX. Crosslinking of water-soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ions. **Journal of Application Polymer Science**, v.31, 1986.

LEWANDOWSKA, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures, **Thermochimica Acta**, v. 493, p. 42-48, 2009.

LI Z.; RAMAY, H. R.; HAUCH, K. D.; XIAO, D.; ZHANG, M.; Chitosan–alginate hybrid scaffolds for bone tissue engineering, ***Biomaterials***, v.26, p.3919–3928, 2005.

LIMA, J.C. DE; SCHMITT, M.; SOUZA, S.M.; ALMEIDA, T.O.; JERONIMO, A.R.; TRICHES, D.M.; GRANDI, T.A.; CAMPOS, C.E.M.; Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying, ***Journal of Alloys and Compounds***, v.436, p.13–18, 2007.

LIMA, S.A.M.; SIGOLI, F.A.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI, M.J.; Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method, ***Journal of Alloys and Compounds***, v.344, p. 280–284, 2002.

LIU, T.; OZISIK, R.; SIEGEL, R. W.; Phase separation and surface morphology of spin-coated films of polyetherimide/polycaprolactone immiscible polymer blends, ***Thin Solid Films***, v.515, p.2965–2973, 2007.

LIU, X.; GENG, B.; DU, Q.; MA, J.; LUI, X.; Temperature controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu<sub>2</sub>O and Cu nanoparticles through a single precursor route, ***Materials Science and Engineering A***, v.448, p.7–14, 2007.

LU, L.; SUN, H.; PENG, F.; JIANG, Z.; Novel graphite-filled PVA/CS hybrid membrane for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures. ***Journal of Membrane Science***, v.281, p.245-252, 2006.

LUCAS, E.F; SOARES, B.G; MONTEIRO, E.; ***Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica***, Rio de Janeiro: E-papers Editora, (2001).

MARABELLI, F; PARRAVICINI, G.B; SALGHETTIDRIOLI, F. Optical Gap of CuO, ***Physical Review B***, v.52, N.3, p.1433-1436, 1995.

MOHR, P. J.; TAYLOR, B.N.; ***Handbook of Chemistry and Physics***, 88<sup>th</sup> edition, 2002.

MORAES, I. C., SILVA, G. G. D., da, CARVALHO, R. A. de, HABITANTE, A. M. Q. B., BERGO, P. V. A., SOBRAL, P. J. A., Influence of the degree of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) on the physical properties of films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol, ***Ciência e Tecnologia de Alimentos***, v.28, N.3, p.738-745, 2008.

MOTTA, M.; DEIMLING, C.V.; SAEKI, M.J.; Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles, ***J Sol-Gel Sci Technol***, v.46, p.201–207, 2008.

MUCHA, M.; PAWLAK, A. Thermal analysis of chitosan and its blends, ***Thermochemica Acta***, v. 427, p. 69-76, 2005.

MUSA, A.O., AKOMOLAFE, T., CARTER, M.J., Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties, ***Solar Energy Materials and Solar Cells***, v.51, p.305 – 316, 1998.

NELSON, J., Organic Photovoltaic Films, ***Current Opinion in Solid State & Materials Science***, v. 6, p. 87-95, 2002.

OLIVEIRA, M.M. **Obtenção de nanocompósitos de óxidos semicondutores inseridos em vidro poroso Vycor via decomposição de precursores metalorgânicos**. 2000. 131f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

PARK, J.-S.; PARK, J.-W.; RUCKENSTEIN, E.; Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. ***Polymer***, v.42, p.4271- 4280, 2001.

SANTOS, W. N. DOS; GREGÓRIO FILHO, R.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A.; Método de Fio Quente na Determinação das Propriedades Térmicas de Polímeros. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.14, p.354-359, 2004.

SANTOS, W. N. dos; GREGÓRIO FILHO, R.; Propriedades Térmicas de Polímeros por Métodos Transientes de Troca de Calor. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.13, p.265-269, 2003.

SANTOS, W. N. DOS; MUMMERY, P.; WALLWORK, A.; Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. ***Polymer Testing***, v.24, p.628-634, 2005.

SAVA, F.; CRISTESCU, R.; SOCOL, G.; RADVAN, R.; SAVASTRU, R.; SAVASTRU, D.; Structure of bulk and thin films of poly-methyl-methacrylate (PMMA) polymer prepared by pulsed laser deposition. ***Journal of Optoelectronics and Advanced Materials***, v.4, p. 965-970, 2002.

SCHERER, A.; INAL, O.T.; SINGH, A.J.; Investigation of copper oxide coatings for solar selective applications, ***Solar Energy Materials***, v.9, p.139-158, 1983.

SHAMIM, N.; HONG L.; HIDAJAT K.; UDDIN M.S.; Thermosensitive polymer (*N*-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles: Preparation and characterization, ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, v. 55, p. 51–58, 2007.

SHELL do Brasil, **Energia Responsável**, Disponível em: [http://www.shell.com/home/content/bra/responsible\\_energy/energy\\_future/energy\\_dialogue/](http://www.shell.com/home/content/bra/responsible_energy/energy_future/energy_dialogue/), Acesso em 22/01/2010.

SILVA, R.F.; ZANIQUELLI, M.E.D.; Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol–gel route, ***Thin Solid Films***, v.449, p.86–93, 2004.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N.; Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. ***Food Hydrocolloids***, v.21, p.1113-1122, 2007.

STROPPIA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. ***Química Nova***, v.31, N. 7, p.1706-1709, 2008.

STULZER, H.K.; TAGLIARI, M.P.; PARIZE, A.L.; SILVA, M.A.S.; LARANJEIRA, M.C.M.; Evaluation of cross-linked chitosan

microparticles containing acyclovir obtained by spray-drying, ***Materials Science and Engineering C***, v.29, p.387–392, 2009.

SUYATMA, N. E.; LAN, T.; COPINET, A.; Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films, ***Journal of Agricultural and Food Chemistry***, v. 53 (10), p. 3950–3957, 2005.

TRICHÊS, D.M.; SOUZA, S.M.; LIMA J.C., GRANDI, T.A.; CAMPOS, E.M.; Structural and photoacoustic studies of  $Zn_4Sb_3$  and ZnSb phases prepared by mechanical alloying, ***Journal of Applied Physics***, v.105, p. 063518, 2009.

VICENTINI, D.S. **Efeito da Incorporação de Peneiras Moleculares, Poli (VinilÁlcool), Montmorilonitas e Dióxido de Titânio em Membranas de Quitosana**. 2009. 98f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

WANG, J.; ZHENG, H.; JIANG, Z.; YANG, X.; XIAO, L.; Tuning the of direct methanol fuel cell membranes by embedding multifunctional inorganic submicrospheres into polymer matrix. ***Journal of Power Sources***, v.188, p.64-74, 2009.

WANG, J.; ZHENG, Z.; WU, H.; ZHENG, B.; JIANG, Z.; HAO, X.; WANG, B.; Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell. ***Journal of Power Sources***, v.178, p.9-19, 2008.

XIONG, Y.; LIU, Q.L.; ZHANG, Q.G.; ZHU, A.M.; Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly(vinylalcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells, ***Journal of Power Sources***, v.183 p.447–453, 2008.

ZHU, H.; WEI, J.; WANG, K.; WU, D.; Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells, ***Solar Energy Materials & Solar Cells***, v.93, p.1461–1470, 2009.

ZIVANOVIC, J. LI, S.; DAVIDSON, P.M.; KIT, K.; Characterization and comparison of chitosan/PVP and chitosan/PEO blend films, ***Carbohydrate Polymers***, v.79, p.786–791, 2010.