

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

**DESENVOLVIMENTO DE FILME FOTO - CURÁVEL
A PARTIR DO SISTEMA
QUITOSANA - PVA - DICROMATO DE AMÔNIO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
“MESTRE EM QUÍMICA”**

JORGE CHIERIGHINI

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
SETEMBRO DE 1996**


DESENVOLVIMENTO DE FILME FOTO-CURÁVEL A PARTIR DO SISTEMA
QUITOSANA - PVA - DICROMATO DE AMÔNIO

JORGE CHIERIGHINI ²¹

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA
ORIENTADOR



PROF. DR. ADILSON JOSÉ CURTIUS
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA




PROF. DR. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA



PROFA. DRA. SÔNIA MARIA HICKEL PROBST



PROF. DR. BRUNO SZPOGANICZ



PROF. DR. IVAN GONÇALVES DE SOUZA



PROF. DR. VALFREDO TADEU DE FÁVERE

**DEDICO ESTE TRABALHO COM MUITO
CARINHO À MINHA MULHER SILVIA E
A MEUS FILHOS SILVIO, DANTE E DIANA**

AGRADECIMENTOS

Ao Pai Eterno, pela luz que me guiou.

Ao amigo, professor e orientador Dr. Mauro C.M. Laranjeira, sempre presente em todos os momentos críticos, que com sua grande experiência e conhecimento tornou possível a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Bruno Szpoganicz pelo incentivo que me fez decidir por fazer o curso de Pós-graduação.

Ao professor Ivan Gonçalves de Souza, pelas orientações no início do trabalho e pelo apoio contínuo.

Às professoras Dras. Marilene Klug e Maria de Nazaré de Matos Sanchez pela sua colaboração e amizade.

Ao casal amigo Drs. Luiz Fernando Dias Probst e Sônia Maria Hückel Probst, pelo incentivo e cobrança contínuos.

Aos demais professores do Curso de Pós-graduação em Química pelos conhecimentos transmitidos tornando possível esta conquista.

Ao professor Dr. Antonio Mangrich da UFPR pelo auxílio na análise do EPR.

Ao Sr. Dep. Paulo Bauer, pela sua pessoal colaboração quando Secretário de Estado da Educação Cultura e Desporto.

Ao prof. João Matos, atual Secretário de Estado da Educação Cultura e Desporto pela prorrogação da licença para podermos completar o curso.

Ao Prof. Aristides Cimadon, ex-Magnífico Reitor da UNOESC, por ter na época autorizado nossa licença daquela Instituição de Ensino Superior, para poder frequentar o Curso de Pós-graduação em Química.

À ACADEMIA nas pessoas do prof. Fernando F. de Aquino e do prof. João Batista Thomé, pela administração da bolsa de estudos e pelo acompanhamento.

Aos colegas do Grupo QUITECH pela amizade, companheirismo, paciência, cooperação, cumplicidade, confidências e coexistência pacífica por todo este tempo em que trabalhamos juntos.

Ao amigo Dr. Noel Levi, da COPEL, pelos testes de resistência mecânica.

Aos funcionários da secretaria do Curso de Pós-graduação em Química, Jadir Carminatti e Maria da Graça Hoeller, pela atenção e diligência prestadas, extensivo aos demais funcionários do Departamento de Química.

À srta. Carla Zenita do Nascimento, pela sua inestimável colaboração e presteza no atendimento de nossas solicitações, mais que uma excelente secretária, uma grande amiga.

Às funcionárias da Biblioteca pela ajuda e paciência nas retiradas apressadas e entregas regularmente atrasadas dos livros, além de nunca lembrarmos a senha.

Aos funcionários da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, pelos serviços prestados.

A meus pais, Righieri e Margarida Maria Chierighini, que com sua experiência de vida nos ensinaram a ser perseverantes no trabalho, a ter paciência e não desanimar diante dos contratemplos e a não medir esforços para alcançar nossos objetivos.

Ao grande e espetacular amigo Luiz Mário Gallotti Prisco Paraíso, do qual sem a ajuda e incentivo constante, certamente nunca teríamos sequer iniciado este trabalho, e a quem todo agradecimento não chegará à altura de suas ações.

ÍNDICE GERAL

ABREVIATURAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Sistemas Fotocuráveis.....	3
1.3 - Quitosana.....	5
1.4 - Álcool Polivinílico - PVA.....	7
1.5 - Blendas Poliméricas.....	12
1.6 - Aspectos da Química do Cromo.....	14
1.6.1 - Considerações Gerais.....	14
1.6.2 - Estados de Oxidação do Cromo.....	17
1.7 - Placas de Circuito Eletrônico.....	25
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1 - Equipamentos.....	27
2.2 - Reagentes.....	29
2.3 - Síntese e Purificação da Quitosana.....	30
2.4 - Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana.....	31
2.5 - Preparação do Ácido Crômico.....	34
2.6 - Preparação da Blenda Quitosana/PVA.....	35
2.7 - Desenvolvimento do Filme Fotossensível.....	37
2.7.1 - Obtenção da Película.....	37

2.7.2 - Sensibilização do Filme.....	38
2.7.3 - Exposição do Filme.....	38
2.7.4 - Revelação do Filme.....	38
2.7.5 - Lavagem da Placa.....	38
2.7.6 - Fixação do Filme.....	39
2.7.7 - Corrosão da Placa.....	39
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 - O Filme Fotocurável.....	40
3.2 - A Fotorredução e a Fotorreticulação.....	44
3.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	44
3.2.2.- Espectroscopia Ultravioleta - Visível (UV/VIS).....	48
3.2.3 - Análises Térmicas (DSC e TGA).....	54
3.2.4 - Espectroscopia Infravermelho.....	58
3.2.5 - Testes de Resistência Mecânica.....	60
3.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
3.2.7 - Proposta de Mecanismo de Fotorredução.....	65
CONCLUSÕES.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	68

ABREVIATURAS

QTS	Quitosana
PVA	Álcool polivinílico
DCA	Dicromato de amônio
fh	Faixa de hidrólise
LD ₅₀	50% de dose letal
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
TGA	Análise Termogravimétrica
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras de Referência
UR	Umidade Relativa
g	Fator giromagnético
g	Fator giromagnético com o eixo z do metal orientado paralelamente ao campo magnético aplicado
A	Distância entre as linhas apresentadas pelo espectro
ΔH _{pp}	Largura da banda de absorção pico a pico
QUITECH	Grupo de Pesquisas em Quitinas e Aplicações Tecnológicas da UFSC

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 : Fotocurável negativo.....	3
FIGURA 2 : Fotocurável positivo.....	4
FIGURA 3 : Estrutura da Quitosana.....	5
FIGURA 4 : Estrutura da Quitina	6
FIGURA 5 : Esquema da Obtenção do PVA	7
FIGURA 6 : Propriedades do Álcool Polivinílico	8
FIGURA 7 : Interações intermoleculares Pontes de Hidrogênio	12
FIGURA 8 : Espectros (VIS) do cromo (VI), (V) e (II) em soluções ácidas.....	20
FIGURA 9 : Estrutura do Chromolan Black NWA	24
FIGURA 10 : Placa de Fenolite.....	25
FIGURA 11: A placa depois da corrosão.....	26
FIGURA 12: Circuito eletrônico de Medidor de pequenas indutâncias.....	26
FIGURA 13 : Impressor de Filme Fotossensível.....	27
FIGURA 14: Curva de Titulação Potenciométrica da Quitosana	31
FIGURA 15: Derivada da Curva de Titulação da Quitosana.....	32
FIGURA 16: Técnica de espalhamento da blenda sobre a placa de cobre.....	37
FIGURA 17: Placa impressa com filme QTS/PVA/DCA	40
FIGURA 18: Placa impressa com filme Colon Industrial.....	41
FIGURA 19: Placa oxidada do trabalho.....	41
FIGURA 20: Placa oxidada industrial	42
FIGURA 21: Filme QTS/PVA na ausência de DCA	44
FIGURA 22: Filme tratado com DCA e exposto à luz UV.....	45
FIGURA 23: Transições eletrônicas do cromo (III).....	46
FIGURA 24: Espectro UV-VIS de solução 10^{-4} M (p/v) de DCA	48

FIGURA 25: Espectro UV-VIS de solução de DCA 10^{-4} M (p/v) com a blenda (I) sem expor à luz e (II) exposta por 10 min	49
FIGURA 26: (I) Solução de DCA 10^{-4} M (p/v) exposta à luz por 1:00h..... (II) Solução de DCA 10^{-4} M (p/v) com polímero exposta à luz UV por 1:00 h	50
FIGURA 27: (I) Filme de QTS/PVA sem DCA (II) Filme de QTS/PVA com DCA e exposto	51
FIGURA 28: Variação da intensidade do sinal de EPR com o tempo.	53
FIGURA 29: Curva DSC da Quitosana	54
FIGURA 30: Curva TGA e DTGA da Quitosana.....	55
FIGURA 31: Curva DSC do PVA	55
FIGURA 32: Curva DSC do filme QTS/PVA	56
FIGURA 33: Curva TGA do filme sem DCA	57
FIGURA 34: Curva TGA do filme QTS/PVA/DCA exposto	57
FIGURA 35: Espectro Infravermelho do filme QTS/PVA	58
FIGURA 36: Espectro Infravermelho do filme QTS/PVA/DCA exposto à luz UV	59
FIGURA 37: Micrografia de MEV para o filme lavado e não exposto	62
FIGURA 38: Micrografia de MEV para filme exposto com cromo re- duzido	63
FIGURA 39: Espectro elementar de uma fibra do filme exposto	64
FIGURA 40: Espectro elementar de uma fibra do filme não exposto.	64

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Potenciais padrão de eletrodo de cromo(II), cromo (III) e cromo (IV)	22
TABELA 2. Testes de otimização da Blenda Polimérica.....	35
TABELA 3. Resultado dos testes de resistência mecânica	60

RESUMO

Este trabalho teve como diretriz o desenvolvimento de um filme fotocurável negativo de boa resolução a partir de componentes de fácil aquisição como a quitosana, o álcool polivinílico e o dicromato de amônio, com a finalidade de utilizá-lo na confecção de placas de circuito eletrônico, podendo também ser empregado para a preparação de telas serigráficas.

Foram determinadas as proporções entre os componentes do filme, o tempo de exposição à luz ultravioleta, os processos de revelação e fixação do filme até a corrosão do excesso de cobre da placa.

Estudos das espectroscopias de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Ultravioleta-visível, levaram a uma proposta de mecanismo para a fotorredução do cromo (VI) a cromo (III), bem como a caracterização do cromo (V) como principal intermediário no processo.

As Análises Térmicas, a Espectroscopia Infravermelho, os Testes de Resistência Mecânica e a Microscopia Eletrônica de Varredura, confirmaram a formação do complexo reticulado do cromo (III) com os polímeros, bem como sugeriram a possibilidade de uma reticulação direta entre os polímeros quitosana e álcool polivinílico.

ABSTRACT

The purpose of this work was to develop a negative photoresist film with a high resolution by using polymeric system composed of chitosan (QTS), polyvinyl alcohol (PVA) and ammonium dichromate (DCA) to be applied in low cost electronic circuit fabrication process.

The proportion of components in the film and the exposure time to ultraviolet light were determined. The process of exposing and printing a desired pattern until to the preparation step of corrosion resistant film on copper plate are described.

The photo - crosslinking of polymeric system was confirmed by the photo-reduction mechanism of chromium (VI) to chromium (III), with the chromium (V) as the major intermediate species, evidenced by electronic paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopies.

The formation of chromium (III) polymer crosslinked complex was confirmed by thermal analysis, infrared spectroscopy, mechanical strength tests and scanning electronic microscopy, as well as the possibility of a direct crosslinking between the polymers chitosan and poly(vinyl alcohol).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

A indústria química tem investido muito no desenvolvimento de novos materiais que venham a substituir com vantagens de qualidade e custos os já existentes, visando aprimorar bens e serviços.

A tendência atual a nível mundial é para a área dos plásticos de maior conteúdo tecnológico, das cerâmicas e dos polímeros especiais entre outros. Uma vez que os polímeros possuem propriedades excepcionais em adição às características usuais dos plásticos, é natural que o processo de substituição se intensifique.

O grande interesse por polímeros especiais advém não somente de suas propriedades, mas também pela racionalização do consumo energético, já que de um modo geral, tendem a consumir menos energia por unidade de volume ou objeto fabricado do que o necessário para fabricar os mesmos produtos com metais ou plásticos⁽¹⁾.

Tanto no campo da ciência básica quanto da aplicada, cada vez mais os biopolímeros vêm adquirindo peso e importância. É o caso da quitosana, biopolímero obtido a partir da quitina, segundo polissacarídeo mais abundante na natureza⁽²⁾.

A quitosana é um polímero com um leque enorme de aplicações. Cada vez mais, as atenções estão sendo atraídas para a pesquisa de novos empregos para este versátil produto.

Sem a pretensão de fazer "marketing" ou se colocar na posição de entusiasta da pesquisa da quitosana, se bem que seria plenamente justificado, pode-se dizer que se tem nas mãos um biopolímero com fonte de matéria prima altamente renovável, oriunda do aproveitamento racional de rejeitos poluentes da indústria pesqueira e que certamente virá a ser um dos mais importantes dentre os existentes, com aplicações em vários campos da Ciência, da Biologia à Engenharia.

Este trabalho pretende mostrar uma aplicação da quitosana no campo da eletrônica, através do desenvolvimento de uma película fotossensível, um filme fotocurável negativo, a partir de um sistema quitosana - PVA - dicromato de amônio a ser utilizado na fabricação de placas de circuitos eletrônicos.

Através de estudos de espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Ultravioleta-Visível, iremos propor um mecanismo para a fotorredução do cromo (VI) a cromo (III).

Demonstrar através de análises térmicas, que os polímeros quitosana e álcool polivinílico interagem a nível molecular, constituindo efetivamente uma blenda polimérica.

Evidenciar a reticulação do sistema quitosana - PVA com o cromo resultante da reação de fotorredução pelo espectroscopia infravermelho, testes de tração mecânica e microscopia eletrônica de varredura.

1.2 - SISTEMAS FOTOCURÁVEIS (“PHOTORESISTS”)

Atualmente, as reações fotossensíveis formam um vasto campo de pesquisa não só acadêmica, mas também aplicada, de alto interesse industrial pela sua possibilidade de utilização nas mais diversas áreas. O fato é que muitas misturas alteram suas propriedades físico-químicas quando são expostas à luz. Uma destas propriedades, a que nos interessa, é a solubilidade do filme e resulta numa discriminação de solventes, entre as áreas expostas e não expostas. A formação de reticulações ou polimerização fotoiniciada diminuem a solubilidade, enquanto que a fotomodificação funcional e a fotodegradação a aumentam⁽³⁾.

Esta mudança de propriedades pode ser aplicada à obtenção de imagens resistentes ou sensíveis (fotocurável) a um ou mais solventes, o que não acontecia antes da exposição à luz. Conforme o tipo de comportamento do fotocurável, este recebe a denominação de negativo ou positivo. A figura 1 ilustra o processo negativo.

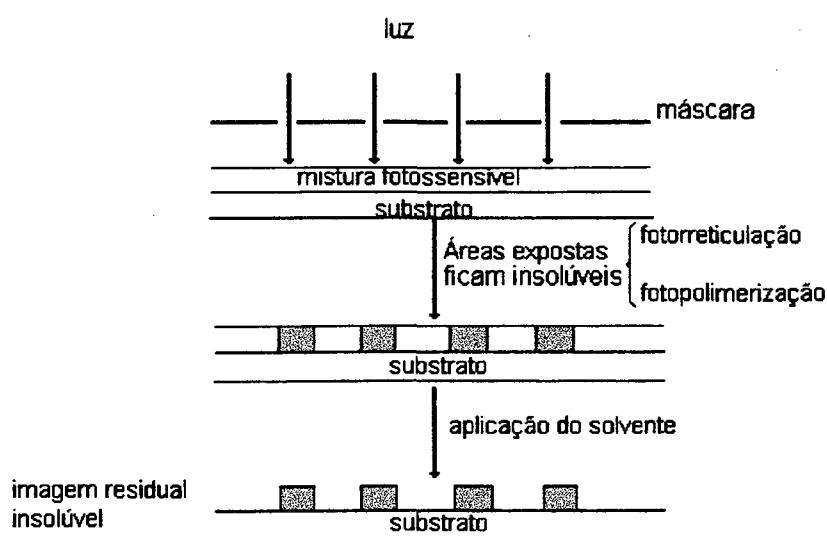


Figura 1 - Fotocurável negativo

No fotocurável negativo, as áreas expostas à luz, tornam-se insolúveis no solvente no qual a parte não-exposta se dissolve normalmente. Ao se lavar o substrato que suporta a mistura reativa neste solvente, a parte solúvel do filme é eliminada, restando a imagem desejada. A este processo, chamamos **revelação**.

No caso do aumento da solubilidade do material polimérico, temos o fotocurável positivo, conforme a figura 2 a seguir.

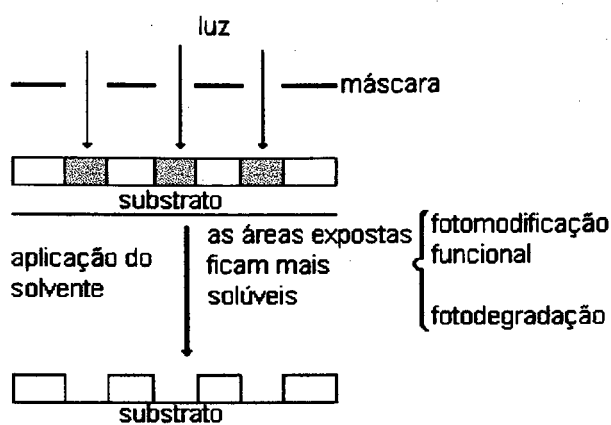


Figura 2 - fotocurável positivo

Um filme foto-curável pode ser obtido através de polímeros fotossensíveis, ou pela adição de uma substância fotossensível a um polímero ou mistura de polímeros.

Nos anos 30 já se obtinham imagens com misturas de cetonas insaturadas, ácidos e resinas. Já na década de 40, estavam sendo empregados na confecção de circuitos integrados. Com o desenvolvimento de polímeros fotorreticuláveis, começa em 1947 sua utilização nas artes gráficas como a litografia. Daí em diante seu aperfeiçoamento leva a utilizações múltiplas desde a fotolitografia, serigrafia, até os circuitos integrados⁽³⁾.

1.3 - QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo preparado geralmente a partir da quitina por N - desacetilação, através de uma reação de hidrólise básica. Apresenta em maior proporção na cadeia polimérica unidades de β - (1 - 4) - 2 - amino - 2 - desóxi - D - glicose, (quitosana) (fig.3) e um menor número de unidades β - (1 - 4) 2 - acetamido - 2 - desóxi - D - glicose da quitina (fig 4). Apresenta semelhança na sua estrutura química com a celulose, porém exibe propriedades bastante diferentes desta, sendo quimicamente mais versátil devido à presença dos grupos amino.

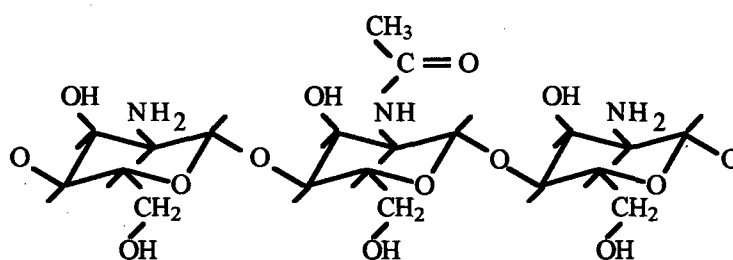


Fig. 3 Estrutura da Quitosana

Os elétrons do nitrogênio presente nos grupos amino podem estabelecer ligações coordenadas com íons metálicos de transição, especialmente no caso da quitosana onde são particularmente abundantes. Estes grupos proporcionam à quitosana uma solubilidade numa faixa de pH ácido até aproximadamente 6,0 (seis) em solventes de ácidos orgânicos ou inorgânicos diluídos, produzindo soluções viscosas. Com estas soluções viscosas, pode-se obter filmes, fibras ou membranas⁽²⁾.

A quitosana tem apresentado uma grande variedade de aplicações tais como no tratamento de águas residuais e efluentes, processamento do papel, aplicações médicas e farmacêuticas, óticas, indústria têxtil, indústria de alimentos, cosméticos, fotografias, cromatografia e eletrodos modificados⁽⁴⁾.

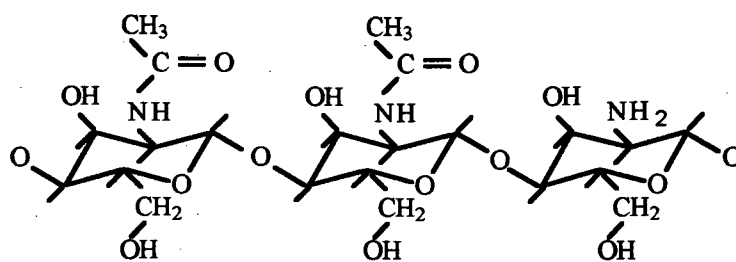


Fig. 4 *Estrutura da Quitina*

Podemos observar que na estrutura da quitina também existe pequeno grau de desacetilação, ou seja a quitina não é 100% acetilada.

1.4 - ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA)

O álcool polivinílico é um polímero polihidroxilado e, conseqüentemente uma resina solúvel em água. É produzido pela hidrólise do acetato de polivinila e seu monômero teórico, $\text{CH}_2 = \text{CHOH}$, não existe na prática. Sua descoberta é creditada aos cientistas alemães W. O. Hermann e W. Haehnel em 1924. A reação de obtenção está ilustrada na figura 6⁽⁵⁾.

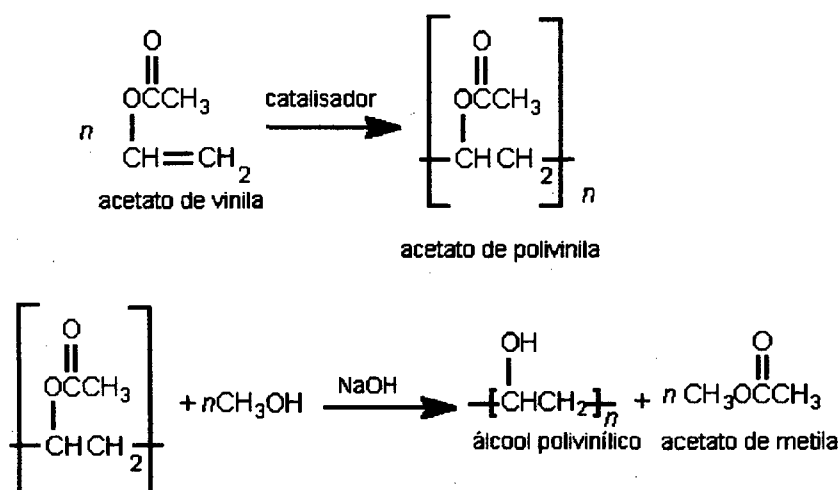


Figura 5 : Esquema de Obtenção do PVA

O álcool polivinílico é um dos poucos polímeros comerciais de alto peso molecular solúveis em água. É um sólido seco e pode ser encontrado em pó ou em grânulos.

As propriedades físicas do PVA são controladas pelo seu peso molecular e grau de hidrólise. A figura 7 mostra a dependência de algumas destas propriedades físicas em função da variação do peso molecular e do grau de hidrólise.

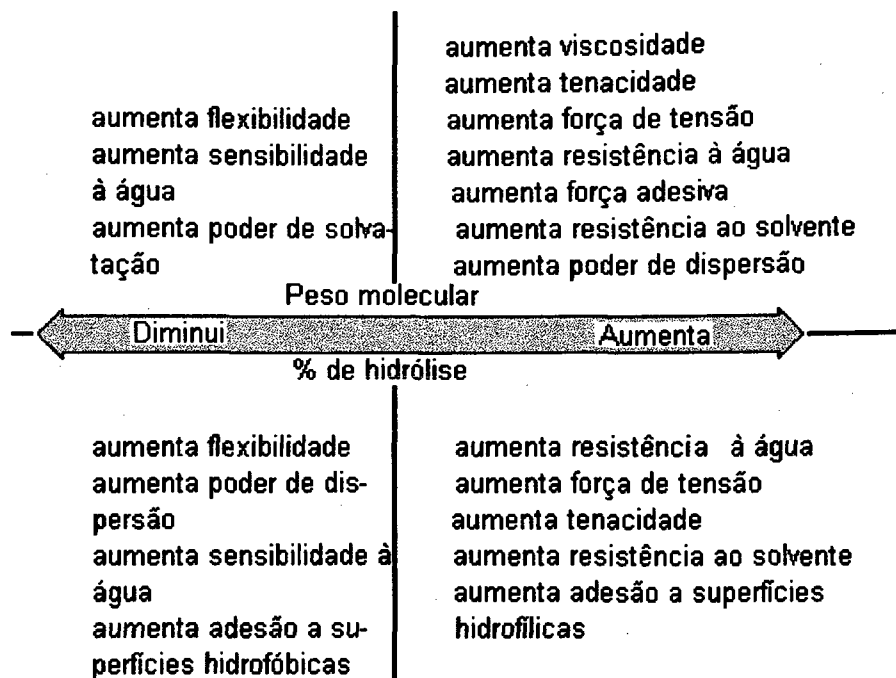


Fig. 6 *Propriedades do álcool polivinílico*

A solubilidade do PVA em água varia com o grau de hidrólise. O produto totalmente hidrolisado deve ser aquecido em recipiente fechado em temperatura próxima da temperatura de ebulição da água para se dissolver completamente. À medida que o grau de hidrólise decresce, a solubilização se torna mais fácil em temperaturas mais amenas, até ser solúvel totalmente em água fria mas, precipita ao ser aquecido. A faixa de grau de hidrólise considerada ótima para dissolver o PVA tanto em água quente quanto em água fria, está em torno de 87-89%.

Sob constantes condições de teste, a resistência à tensão do PVA varia com o grau de hidrólise e com o grau de polimerização.

A tensão de alongação do PVA é extremamente sensível à umidade e compreende faixas de $\leq 10\%$ quando completamente desidratado, para 300-400% quando em 80% fh (faixa de hidrólise)⁽⁵⁾.

O álcool polivinílico sofre reações químicas de maneira similar a outros álcoois polihídricos secundários. Uma das principais reações é a formação de acetais com os aldeídos, por exemplo, a formação do polivinilbutiral com o butiraldeído. Outra reação fundamental é a formação de ésteres através da reação com ácidos ou anidridos e ainda as reações de formação de éteres. Exemplos destas últimas incluem a cianoetilação de PVA com acrilonitrila e reações com óxido-etileno para formar grupos hidroxietil⁽⁵⁾.

O PVA pode facilmente reticular formando ótimos materiais impermeáveis à água. O meio mais prático de reticular o PVA é com aditivos químicos, como glioxal, uréia-formaldeídos e melamino-formaldeídos. A trimetilomelamina é freqüentemente preferida se forem necessárias baixas temperaturas. Um catalisador ácido como sulfato de amônio ou cloreto de amônio é necessário para as reticulações com formaldeído. Compostos metálicos também podem ser efetivos insolubilizantes para o PVA. Estes reativos incluem sais metálicos fortemente quelantes de cobre e níquel, complexos cúprico-amoniacaís, complexos de cromo, titanatos orgânicos e dicromatos⁽⁵⁾.

O tratamento a quente durante a secagem de filmes ou coberturas de PVA é geralmente suficiente para completar a reação de reticulação, se bem que quando se usa o dicromato, a reação é melhor catalisada por luz ultravioleta. A reticulação ocorre lentamente na temperatura ambiente, e a prolongada armazenagem da solução tratada PVA/DCA deve ser evitada.

A reticulação pode também ser consumada por simples aquecimento de PVA seco acima de 100° C; isto desidrata o polímero e produz uma coluna dorsal de carbonos insaturados. Reações intermoleculares entre

grupos insaturados em cadeias adjacentes de polímeros, formam reticulações permanentes. Entretanto, a reticulação térmica não é considerada uma reação prática porque é acompanhada da decomposição do polímero.

Embora o filme de PVA possa ser considerado como insolúvel pela reticulação, ele incha na água e perde resistência mecânica sob longa exposição. A completa impermeabilidade à água não pode ser obtida apesar de melhorar com o grau de hidrólise. O grau de formação de fibras do PVA tem um grau de hidrólise de no mínimo 99,9%; exibe um inchamento desprezível em água apesar de absorver umidade como muitas fibras naturais.

O PVA não é considerado um produto nocivo de acordo com os padrões americanos de periculosidade de produtos químicos. A inalação por curto espaço de tempo do pó de PVA não causa efeito conhecido sobre a saúde, mas, pode causar desconforto e deve ser evitado de acordo com as orientações industriais para exposição a pós que causam incômodo. O pó é levemente irritante para os olhos. Não se conhece efeitos dérmicos resultando de curto tempo de exposição ao PVA sólido ou em solução aquosa. Ele pode ser facilmente removido por simples lavagem com água. É de baixa toxicidade se ingerido por via oral e sua dose letal (LD_{50}) é maior que 10 000mg/kg.

O PVA é muito útil como uma película protetora para metais, plásticos e cerâmicas. Ela previne danos provenientes de agentes químicos ou mecânicos durante a fabricação, transporte e armazenamento. O filme protetor pode ser removido por lavagem com água ou por descascamento conforme a Kirk-Othmer⁽⁵⁾.

A reticulação do PVA com dicromatos é a base para seu uso em fotograções, fotolitografia, impressões serigráficas, fabricação de placas de circuito integrado e tubos de TV a cores⁽⁵⁾.

1.5 - BLENDA POLIMÉRICAS

Nas últimas décadas, tem havido grande interesse pela obtenção de novos materiais resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros já conhecidos. Estas misturas, receberam a denominação de *blendas poliméricas*.

Uma blenda polimérica, portanto, é constituída por um ou mais polímeros dissolvidos acrescidos ou não de substâncias aditivantes, cujas propriedades são complementares, obtendo-se assim uma mistura com as características desejadas. A proporção em que os componentes são misturados, são determinantes em seu comportamento⁽⁶⁾.

Misturar polímeros, porém, não é trivial, pois a entropia de mistura de componentes de elevada massa molecular é muito baixa e blendas miscíveis somente se tornam possíveis quando interações específicas se tornam presentes, como pontes de hidrogênio, pares doador-aceptor com elétrons π e interações iônicas.

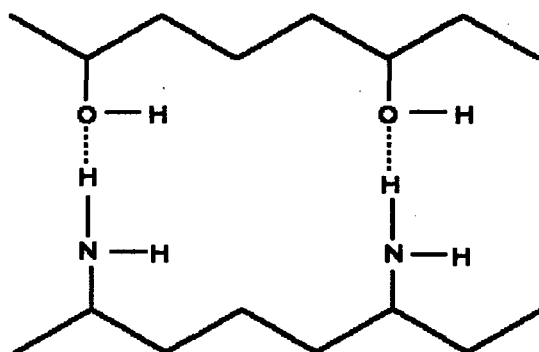


Figura 7. Interações intermoleculares: pontes de hidrogênio.

A mistura de dois polímeros imiscíveis leva com freqüência a um material com fracas propriedades mecânicas, pois na ausência das interações, a

interface entre os dois polímeros torna-se um ponto frágil, sujeito a fratura⁽⁷⁾.

Blendas do tipo policarbonato [PC] misturado com o copolímero acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS] são muito utilizadas em automóveis devido a suas propriedades, tais como alta resistência ao impacto, elevada resistência térmica e alta dureza⁽⁶⁾. O poli (etileno tereftalato) [PET] misturado ao poli (butileno tereftalato) [PBT] forma um sistema miscível de bom brilho e flexibilidade. Tem aplicações elétricas e eletrônicas, sistemas de freio e peças em contato com combustíveis em automóveis.

A General Electric é detentora da patente nº 71,773/ 7 Julho de 1982 de uma blenda de alta resistência a impactos constituída por poli (butileno tereftalato) [PBT] misturado com 10% em peso de polibutileno [PB], 5% de polietileno de baixa densidade [PEBD] ou então 5% de poli carbonato [PC] de acordo com os estudos de Siqueira⁽⁷⁾.

A quitosana [QTS] e o álcool polivinílico [PVA] são miscíveis e formam uma blenda com ótimas propriedades plásticas, excelente aditivo para a fabricação de papel além de várias outras aplicações, com a grande vantagem de ser biodegradável.

1.6 - ASPECTOS DA QUÍMICA DO CROMO

1.6.1 - Considerações Gerais

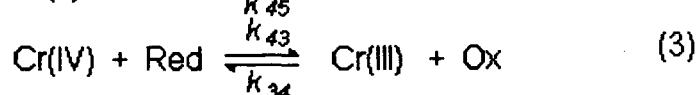
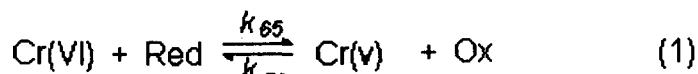
O cromo, metal de transição de relativa abundância na natureza, pode apresentar estados de valência 2+, 3+, e 6+ quase exclusivamente, sendo que 3+ e 6+ são os mais comuns. Os estados 2+ e 3+ são básicos e o 6+ é ácido e forma os íons CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Os estados de valência mais raros, 1+, 4+ e 5+ cresceram em importância nos últimos anos, devido a novas aplicações comerciais para seus compostos. O cromo reduzido (valência zero), tem larga aplicação nos aços cromados Inoxidáveis⁽⁸⁾.

O dicromato de potássio é o agente oxidante padrão na análise química e o óxido de cromo (VI) é um reagente comum para a oxidação de materiais orgânicos. Conseqüentemente, o interesse mecanístico nas oxidações do cromo (VI) começam com a inserção da cinética química como uma ferramenta para o estudo de mecanismos⁽⁹⁾.

A variedade de espécies de cromo(VI) em soluções ácidas, a presumida passagem do cromo através de estados intermediários instáveis de oxidação como os números V e IV, e a formação de variedades de complexos de cromo(III), tudo leva à obtenção de sistemas de considerável complexidade.

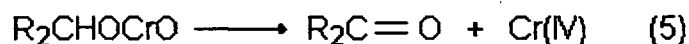
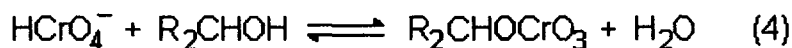
Em 1949, Westheimer reviu os mecanismos de oxidação do cromato, sendo logo seguido por outros, e foram estabelecidos mecanismos gerais de oxidação de substratos genéricos com cromatos.

Para agentes redutores de um elétron King e colaboradores apud Edwards⁽⁹⁾, propuseram uma seqüência de três reações para a redução do cromo(VI) a cromo(III).

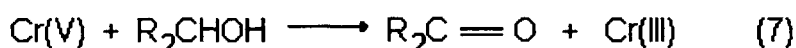


Onde k é a constante cinética de segunda ordem e os índices de k indicam os estados de oxidação das espécies de cromo.

Para agentes redutores de dois elétrons, segundo Westheimer apud Edwards⁽⁹⁾, a oxidação de álcoois leva à formação de ésteres com o HCrO_4^- .



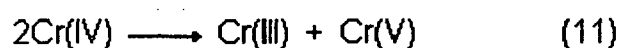
Westheimer considera muitos caminhos possíveis envolvendo a reação subsequente do cromo(IV) citando evidência experimental que em HClO_4 aquoso e diluído, a próxima etapa deve envolver cromo(VI).



Outros dois mecanismos são propostos para a redução do cromo(IV) a cromo(III). O primeiro envolve a formação de radicais livres



O segundo, envolve troca de elétrons entre os átomos de cromo e mais a participação de um redutor



O cromo(VI) com suas oxidações e seus mecanismos tem provido interessantes perspectivas de estudo para os químicos . Existem métodos técnicos para obtenção de detalhes de processos que ocorrem em várias etapas, todas ao longo de reações coordenadas. Pesquisando este assunto, foram levantados questionamentos sobre a reatividade ou inércia, estabilidade ou labilidade de oxi-íons, e os caminhos preferidos para os processos de redox.

As propostas citadas anteriormente sumarizam o estado atual do conhecimento, sugerem interpretações de questões não resolvidas e indicam direções para futuras pesquisas.

1.6.2 - ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO CROMO

a) Cromo (VI)

A química do cromo(VI) aquoso baseia-se nas propriedades do íon cromato tetraédrico (CrO_4^{2-}). Em soluções ácidas ocorre protonação formando o íon HCrO_4^- e H_2CrO_4 . O íon dicromato se forma em soluções em que a concentração de HCrO_4^- é maior que 10^{-4} molar. Em soluções $\approx 10^{-4}$ molar de cromo(VI), na faixa de pH de 1 a 5 somente pode ser levado em consideração o íon cromato, CrO_4^{2-} . O dihidrogeno cromato, H_2CrO_4 , é uma espécie significativa em $\text{pH} \leq 0$. O hidrogeno dicromato, HCr_2O_7^- , não é levado em consideração nas faixas de pH estudadas devido à sua concentração muito baixa.

Na faixa de pH de 1 a 5 as espécies monoméricas predominantes, HCrO_4^- , formam ésteres com outras espécies que contêm grupos $-\text{OH}$. A formação do íon dicromato é o arquétipo desta reação⁽⁹⁾.



Existem evidências de que as transferências de elétrons $\text{Cr(VI)} - \text{Cr(V)}$ e $\text{Cr(IV)} - \text{Cr(III)}$ são relativamente rápidas⁽¹⁰⁾.

Se o cromo (VI) é reduzido na presença de um complexante fortemente ligante, o produto pode ser um complexo de cromo(III) contendo este ligante. Isto provavelmente ocorre via formação de um complexo lábil de cromo(IV)⁽¹⁰⁾.

Muitos ésteres de cromatos e sais de bases orgânicas são conhecidos. Os ésteres, particularmente de álcoois primários, são geralmente muito instáveis. Todos os cromatos orgânicos são fotossensíveis e se decompõem pela exposição à luz.

A redução de cromo(VI) por compostos orgânicos é fortemente fotossensível. Esta propriedade é utilizada em sistemas colóide-dicromato fotossensíveis. Quando a mistura é exposta à luz, a fotoreação reduz o dicromato. O cromo(III) produzido forma um complexo insolúvel com o colóide numa reação semelhante à de um corante mordente ou ao curtimento do couro⁽¹⁰⁾.

b) Cromo (V)

A química do cromo em estado de oxidação 5+ é muito semelhante à do estado 4+. Existem mais compostos iônicos de cromo(V) mas sua desproporção nos sistemas aquosos, impede sua isolamento a partir de soluções aquosas.

Compostos de cromo (V) aparecem como intermediários nas oxidações orgânicas. Neste estado o cromo tem muitas aplicações industriais como consequência de suas propriedades ácidas e oxidantes, e sua habilidade de formar sais fortemente coloridos e ligeiramente solúveis⁽⁹⁾.

Um pequeno número de compostos de cromo(V) têm sido preparados. Sais de CrO_4^{3-} foram isolados de soluções fortemente básicas contendo o íon cromato(V) tetraédrico. De soluções concentradas de HCl sais octaédricos de CrOCl_5^{2-} têm sido obtidos. Evidências cinéticas de reduções de um-elétron de HCrO_4^- indicam que entre as espécies formadas em soluções ácidas encontramos o cromo(V) no H_3CrO_4 . Evidências indiretas sugerem simetria tetraédrica.

A configuração eletrônica d^1 confere ao cromo(V) um forte sinal no EPR tanto em sistemas na temperatura ambiente quanto em temperaturas de nitrogênio líquido. Na oxidação do ácido oxálico pelo cromo(VI) tanto em solução aquosa de ácido perclórico quanto em ácido acético, um sinal do EPR cresce e depois decai. Mudanças simultâneas no espectro de absorção eletrônica levaram Rocek e colaboradores a concluir pelo espectro de absorção no visível do cromo(V) (fig. 8). Similarmente, Wiberg e colaboradores têm observado a formação e decaimento de cromo(V) durante a redução do cromo (VI) por isopropanol em ácido acético glacial⁽⁹⁾.

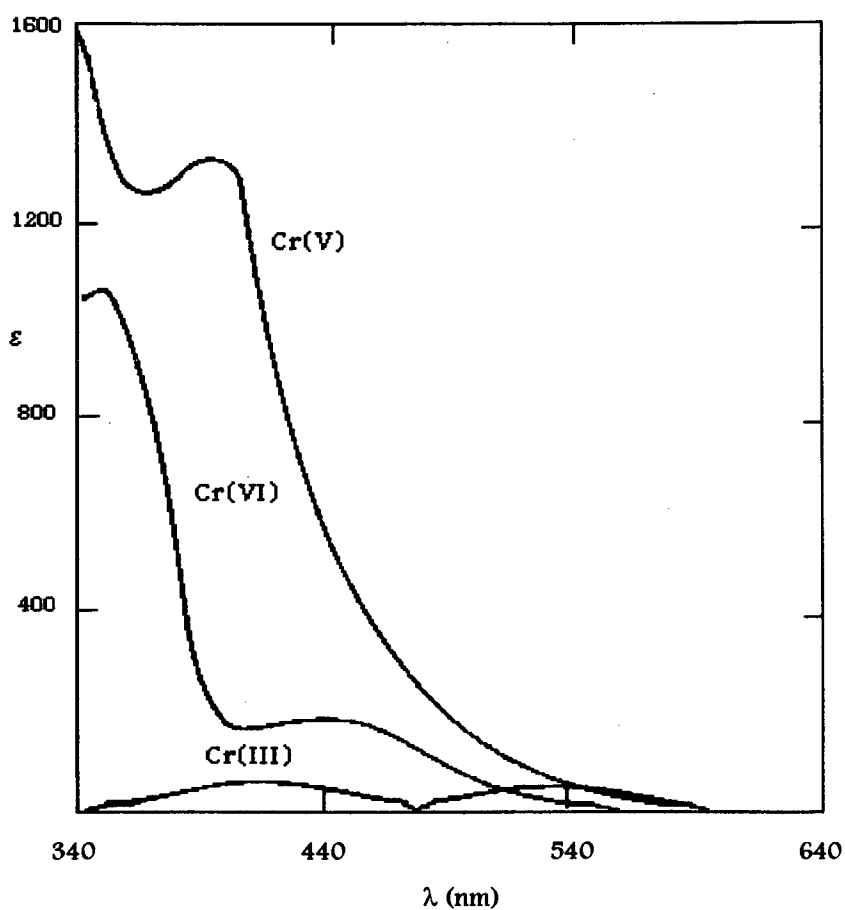


Fig. 8 Espectros (vis) do cromo (VI), (V) e (III) em soluções ácidas

Estas e outras evidências sugerem número de coordenação 6 para o cromo(III) e cromo(IV), por exemplo, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$, no qual a substituição é rápida, e número de coordenação 4 para o cromo (V) e cromo(VI) nos quais o H_3CrO_4 e o H_2CrO_4^- são os principais exemplos. No EPR aparecem as evidências do cromo(V) em solução de ácido acético⁽¹¹⁾.

c) Cromo (IV)

Poucos compostos de cromo(IV) tem sido preparados. Uma série de complexos de peroxoaminas tem sido útil como intermediários na preparação de complexos aminados de cromo(III)⁽¹²⁾.

Algumas propriedades do cromo(IV) em solução tem sido concluídas a partir de estudos mecanísticos. Ele é geralmente assumido como coordenado octaedricamente para ligantes, desde que a reação



parece ser a etapa lenta da redução do cromo(VI) e oxidação do cromo(III) por vários agentes redox de um-elétron. Estes formam complexos de coordenação que competem com a redução para cromo(III), já que complexos de ligantes não oxidantes e não redutores do inerte cromo (III) foram observados no produto das reações⁽¹²⁾.

d) Cromo (III)

No importante estado de oxidação 3+ do cromo, muita química é dominada pela formação de complexos estáveis, cineticamente inertes d^2sp^3 nos quais o cromo tem simetria octaédrica e número de coordenação seis. Seus potenciais de oxidação (veja tabela 1) também servem para enfatizar a estabilidade termodinâmica do estado 3+.

Tabela 1. Potenciais padrão de eletrodo de cromo(II), cromo(III) e cromo(IV)

Reação	E°, V
$Cr^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cr$	-0,91
$Cr^{3+} + 3 e^- \rightarrow Cr$	-0,74
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3 e^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 5 OH^-$	-0,13
$Cr(OH)_3 + 3 e^- \rightarrow Cr + 3 OH^-$	-1,3
$[Cr(OH)_4(H_2O)_2]^- + 3 e^- \rightarrow Cr + 4 OH^- + 2 H_2O$	-1,2
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 5 H_2O + 6 e^- \rightarrow 2 Cr(H_2O)_6^{3+}$	1,33

Os compostos de cromo(III) são citados como “compostos crômicos” na maioria das aplicações técnicas⁽³⁾.

A química do cromo(III) em solução é a química de coordenação. O equilíbrio entre várias espécies iônicas é alcançado lentamente e milhares de complexos do íon cromo 3+ são conhecidos. A cinética e mecanismos por meio da substituição de um ligante por outro tem sido o maior campo de pesquisa inorgânica nos últimos 25 anos e a literatura produzida e disponível é muito extensa.

O íon hidratado simples $[Cr(H_2O)]^{3+}$ existe à temperatura ambiente em soluções de cloreto, sulfato e alumens de cromo. Ele é violeta e apresenta forte dicroísmo. Chama-se a atenção para o fato de que tais soluções mudam a coloração para verde, como resultado de hidrólise, polimerização e deslocamento de água de coordenação por outros íons.

Complexos estáveis, resistentes à precipitação com o íon hidroxila, são formados por muitos anions orgânicos como o oxaiato e os de hidroxiácidos. O cromo trivalente é conhecido por coordenar virtualmente todos os doadores de pares de elétrons, como agentes quelantes e bases fortes de Lewis, formando complexos particularmente estáveis⁽¹²⁾.

Forma complexos neutros com ligantes como as 2,4-dicetonas, ligantes bidentados e ácidos monopróticos. O tri(acetilacetonato) crômico é um não-eletrólito quase insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. Ele pode ser fundido e destilado, sem sofrer decomposição apreciável.

Quando íons hidroxila são adicionados a soluções de cromo(III) em quantidades insuficientes para precipitação, formam-se íons básicos que então polimerizam e condensam com formação de pontes de *ol* e *oxo*. Tais íons são do tamanho próprio para reticulações com fibras de proteínas e uma parte importante na química do curtimento⁽³⁾.

O dicromato de sódio e vários sais são empregados na indústria têxtil. O primeiro é usado como oxidante e como fonte de cromo. Por exemplo, para tingir lã e sintéticos com corantes ácidos mordentes, oxida-se à cuba (corantes VAT) e corantes indigosol sobre a lã⁽³⁾.

Corantes premetalizados são também empregados. Estes são corantes hidroxiazó ou azometino nos quais o cromo ou outros metais estão combinados.

Um típico corante premetalizado com cromo (III) é designado por Crhomolan Black NWA (fig 9).

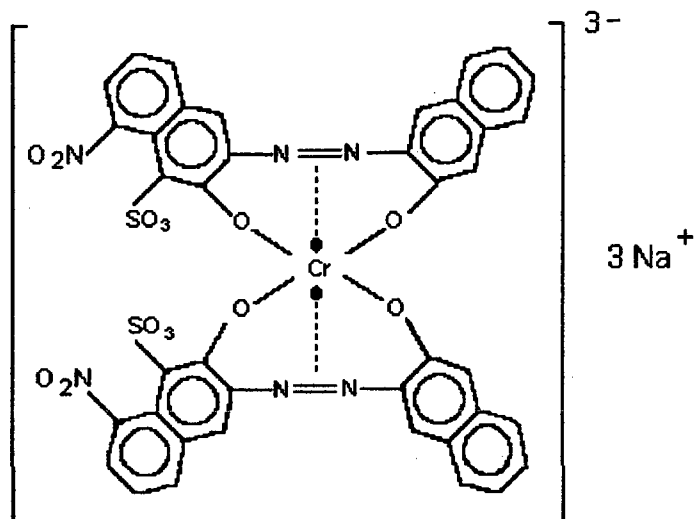


Figura 9. *Chromolan Black NWA*

1.7 - Placas de Circuito Eletrônico

Desde o desenvolvimento do transistor, as montagens de circuitos eletrônicos vêm sendo feitas sobre placas onde as ligações entre seus componentes estão impressas em metal, normalmente cobre, sobre um suporte de baquelite. Isto permitiu a redução drástica no tamanho dos aparelhos eletrônicos.

A placa, de baquelite com uma das faces recoberta por uma fina lâmina de cobre, é chamada, no jargão técnico de *fenolite* (fig. 10).

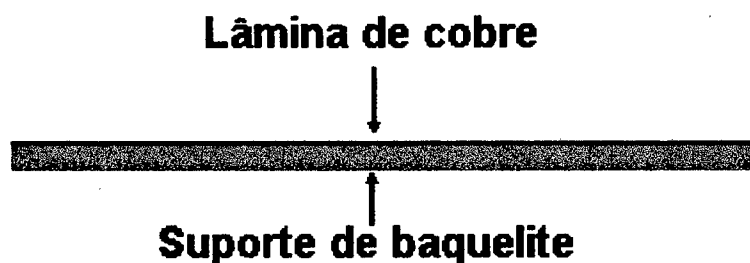


Figura 10. *Placa de fenolite*

Para fazer uma placa de circuito eletrônico, o desenho do circuito é feito sobre a face cobreada do fenolite virgem⁽¹³⁾ já nas suas dimensões definitivas. Este desenho pode ser feito por vários processos, desde o processo manual com canetas de tinta ácido-resistentes, até processos mais sofisticados como decalques, processos serigráficos, filmes fotossensíveis de componentes líquidos e que secam formando a película (Kodak, Agfa) ou mais recentemente filmes autocolantes (Colon) que aderem à superfície metálica da placa.

Uma vez que o desenho do circuito está firme sobre a chapa de cobre, esta é submetida à corrosão com solução de perclorato de ferro (nome

industrial) ou solução cupro-amoniaca (também industrial) conforme o tipo do material com que foi feito o desenho. A parte exposta do cobre é então oxidada e dissolvida, restando apenas o desenho do circuito desejado (fig. 11).

Pistas e ilhas do circuito sobre a baquelite

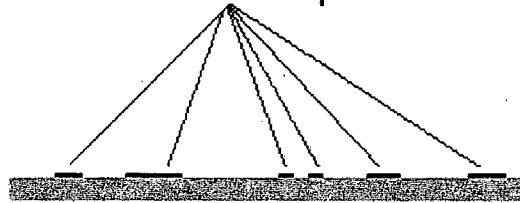


Figura 11. A placa depois da corrosão

A figura 12 corresponde a um projeto de circuito de *Medidor de pequenas indutâncias*⁽¹⁴⁾. Sobre este desenho, serão soldados os componentes do circuito que o farão funcionar.

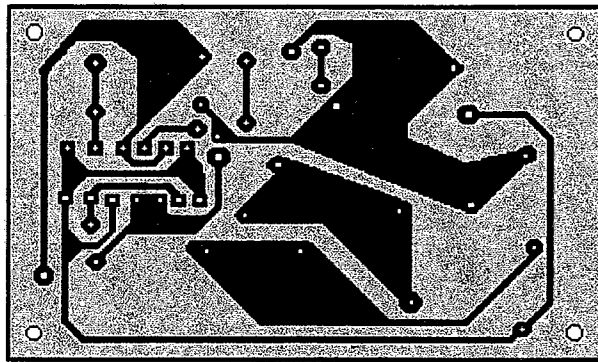


Figura 12. Circuito eletrônico de *Medidor de pequenas indutâncias*

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPAMENTOS

As pesagens foram feitas em balança analítica marca Shangping, modelo FA-1604.

Para a exposição do filme fotossensível, foi construído o equipamento apresentado na figura 13.

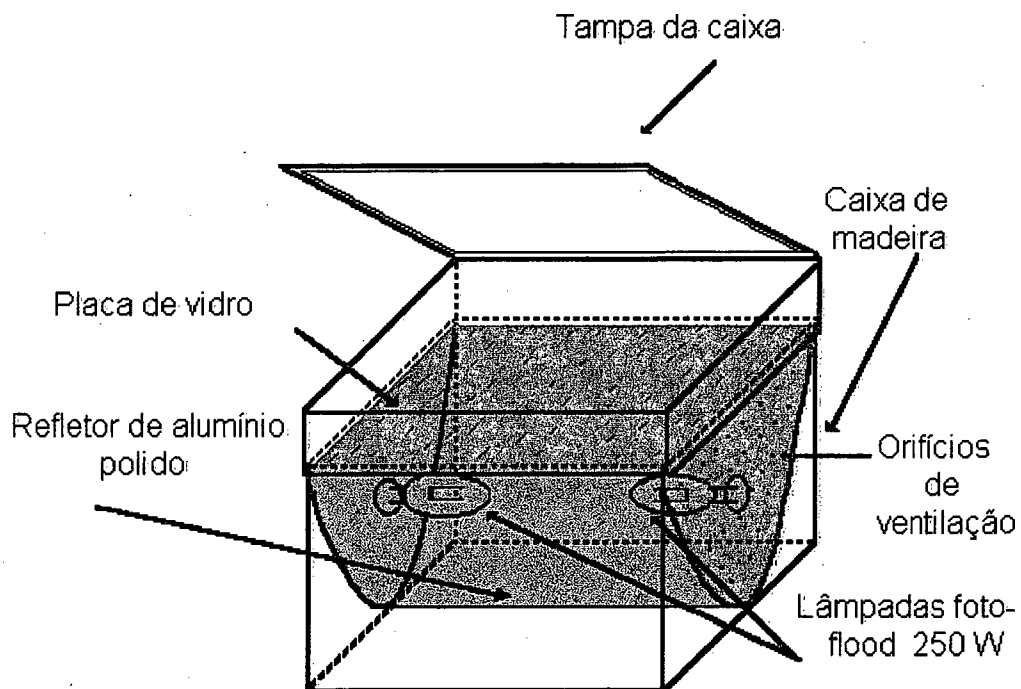


Figura (13) *Impressor de filme fotossensível*

As lâmpadas foto-flood emitem radiações na faixa UV - VIS, até o infravermelho.

O tempo mínimo de exposição à radiação que produziu melhores resultados foi o de seis minutos. Para as lavagens dos filmes foram

utilizadas bandejas de polipropileno injetado. As placas de cobre para circuitos foram adquiridas no comércio local.

As medidas de pH foram realizadas com um pH-metro B374-Micronal, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado.

Espectros infravermelho (IV), obtidos em filme, foram realizados no aparelho Infrared Spectrophotometer Perkin-Elmer modelo 781 da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

Para os testes de resistência mecânica foi utilizado o aparelho de ensaio universal de tração marca Wolpert, do laboratório do Centro Politécnico da Copei em Curitiba, Paraná, sendo a distância entre as garras de 10 cm.

As análises térmicas em DSC (Differential Scanning Calorimeter) e TGA (Thermogravimetric Analyzer) foram realizadas no Departamento de Química da UFSC, em aparelhos marca Shimadzu modelos DSC - 50 e TGA - 50.

A análise de EPR foi realizada no Departamento de Química da UFPR em Espectrômetro de EPR marca Bruker, modelo ESP 300E. A Frequência (ν) foi de 100 khz, banda X em trono de 9,5 Ghz. O campo magnético foi de zero a 6 000 Gauss e a amplitude de modulação de 5 Gauss.

Os espectros ultravioleta/visível foram obtidos em aparelho marca Hitachi modelo U-3000.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em aparelho marca Philips modelo XL-30 do LABMAT da Engenharia Mecânica da UFSC.

2.2 - REAGENTES

A quitina foi adquirida da Kito Química Ltda., O álcool polivinílico P.A., o dicromato de amônio P.A., o hidróxido de sódio P.A., o ácido acético P.A., o ácido clorídrico P.A., o ácido sulfúrico P.A. e o permanganato de potássio P.A., foram adquiridos da VETEC Química Fina Ltda. O ácido nítrico P.A. e o ácido clorídrico padrão (titrisol), da Merck Darmstadt.

O ácido crômico foi preparado segundo método descrito na literatura⁽¹⁵⁾.

2.3 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA

A quitosana, polímero constituído por unidades de β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirano), foi sintetizada a partir de reação de hidrólise básica da quitina, adaptando métodos descritos na literatura (16,17,18).

A quitina pré-purificada foi imersa em solução de NaOH a 50% (p/v) na proporção aproximada de 1:4 (p/v) com agitação mecânica e aquecimento a 80°C por três horas, deixada esfriar por doze horas, filtrada, novamente colocada no NaOH a 50% (p/v) na mesma proporção, aquecida e agitada por mais três horas, deixada esfriar por mais doze horas, filtrada, lavada com água e secada em estufa a no máximo 60°C.

A quitosana assim obtida foi purificada através de sua dissolução em solução de ácido acético a 3% (v/v) a 60°C, seguida de filtração e precipitação com solução de NaOH a 50% (p/v). O precipitado foi filtrado novamente e o gel foi lavado com água destilada até o filtrado apresentar pH neutro. O precipitado então foi secado em estufa a no máximo 60°C e em seguida pulverizado a 80 mesh.

2.4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

Para esta técnica descrita por Broussignac⁽¹⁹⁾, uma amostra de 0,2029 g de quitosana purificada previamente seca em Abden Halden na presença de pentóxido de fósforo, foi dissolvida em 20 ml de HCl 0,3 M (mol/L).

Em seguida, a mistura foi diluída em aproximadamente 400 mL de água destilada sob agitação, e então foi feita a sua titulação com NaOH 0,0937 M (mol/L) padrão.

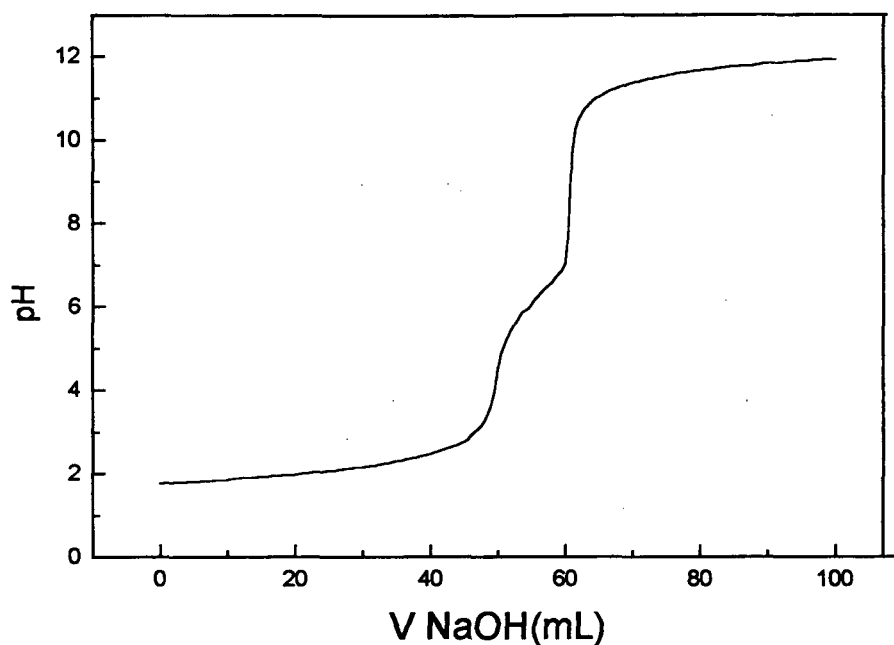


Figura (14) *Curva de titulação potenciométrica da quitosana*

Foram adicionadas inicialmente alíquotas de 1,0 mL do NaOH padrão enquanto as variações do pH eram pequenas e alíquotas de 0,5 mL do NaOH padrão para variações maiores. Quando as variações do pH se

tomaram pequenas novamente, voltou-se a adicionar volumes de 1,0 mL até totalizar 100,0 mL da base.

Os valores de pH obtidos, foram plotados contra os volumes da base adicionados na titulação, conforme a figura 14.

Os volumes dos dois pontos de equivalência foram determinados através da derivada da curva de titulação, como se pode observar no gráfico representado na figura (15) a seguir:

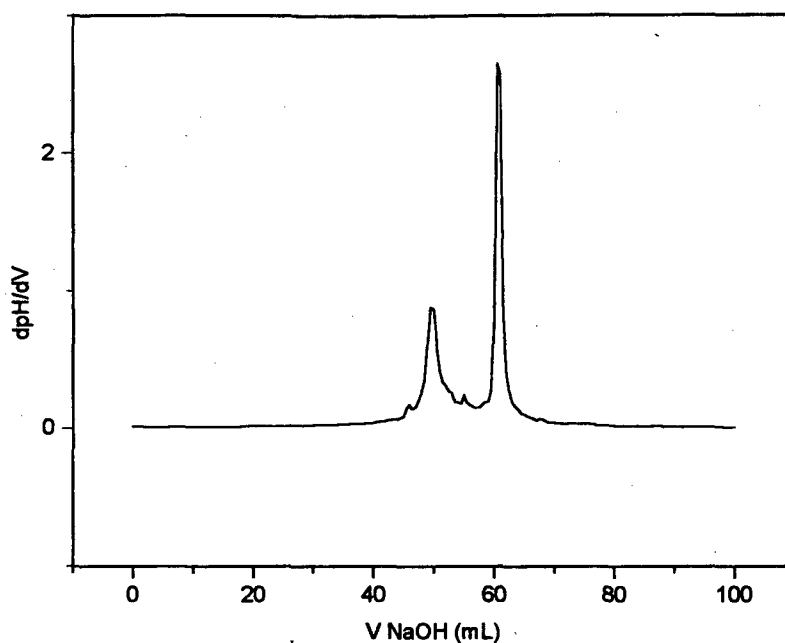


Figura (15) *Derivada da curva de titulação da quitosana*

Dados obtidos no processo:

W = massa de quitosana = 0,2029 g

M_b = molaridade da base = 0,0937 M (padrão)

V₁ = Volume 1 (primeiro ponto de equivalência) = 49,96 ml

V₂ = Volume 2 (segundo ponto de equivalência) = 60,79 ml

Estes dados foram aplicados na fórmula abaixo, para se obter o grau de desacetilação, ou seja, a porcentagem de grupos amino livres na quitosana.

$$\%NH_2 = \frac{16,1(V_2 - V_1) Mb}{W}$$

O 16,1 na fórmula anterior vem da relação da massa molecular do monômero da quitosana (161 u.m.a.) e valores de transformação de unidades das variáveis da expressão.

O valor encontrado para o grau de desacetilação da quitosana analisada foi de 80,57%.

2.5 - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO CRÔMICO

(Anidrido Crômico - Trióxido de cromo - CrO_3)

Foram dissolvidas 60 g do dicromato de potássio em 200 g do ácido sulfúrico, e depois adicionados com muita precaução a 100 ml de água.

Depois de doze horas, foram decantados e escorridos os cristais do líquido de bissulfato que se separou.

A seguir, a mistura foi aquecida a 85°C com 55 g de ácido sulfúrico e foi adicionada água até que o ácido crômico cristalizado se redissolvesse (apenas o suficiente de água para a redissolução). Os cristais separados ao esfriar-se a solução foram deixados escorrer em funil sinterizado por um curto tempo. Os cristais escorridos foram colocados imediatamente sobre porcelana porosa e secados em dessecador a vácuo sobre potassa (Tendo se evaporado as águas-mães, foram obtidos mais cristais).

Para purificar melhor os cristais, estes foram lavados em cápsula de porcelana com 10 ml de ácido nítrico concentrado, deixados escorrer como antes e depois secados.

Para eliminar o restante do ácido nítrico, foram aquecidos com cuidado em banho de areia, revolvendo bem até que desaparecesse totalmente o odor do mesmo⁽¹⁵⁾.

2.6 - PREPARAÇÃO DA BLENDA DE QUITOSANA - PVA.

Precisava-se de uma blenda polimérica que espalhada sobre uma chapa de cobre, aderisse à mesma e não soltasse facilmente, mesmo quando imersa em água.

Para obter-se a blenda, partiu-se de uma proporção normalmente utilizada pelo grupo QUITECH de solução a 1,6% de quitosana (p/v) e 13,6% de PVA (p/v). Esta mistura revelou-se muito solúvel e era necessário que esta blenda polimérica fosse mais aderente à placa de cobre e menos solúvel. Para tal foi mantida a concentração do PVA e aumentou-se a concentração da quitosana para 5,0%.

Foi então programada a tabela mostrada na figura 12. Os ensaios consistiram em repetições exaustivas de espalhar a blenda sobre a placa de cobre, secar o filme, agregar o DCA, expor a placa à luz ultravioleta, e revelar.

Tabela 2 : *Testes de otimização da blenda polimérica*

Partindo de solução a 0,05 g/ml de QTS e 0,13 g /ml de PVA.

Blenda nº	mLde QTS	mL de PVA
01	2,8	10,46
02	6,0	9,23
03	8,0	8,46
04	10,0	7,70
05	12,0	6,42
06	14,0	6,15
07	16,0	5,40
08	18,0	4,62
09	20,0	3,84
10	22,0	3,07

A mistura que teve o comportamento desejado continha 10 ml da solução de quitosana e 7,7 ml da solução de PVA, correspondendo à blenda nº 4 na tabela 2. Esta doravante será chamada apenas de blenda. As outras misturas mostraram-se secas demais e com pouca aderência à placa de cobre em etapas posteriores do processo.

2.7 - DESENVOLVIMENTO DO FILME FOTOSSENSÍVEL.

2.7.1 - Obtenção da película

A espessura média do filme seco sobre a placa de cobre foi sempre em torno de 0,2 mm e foi facilmente obtida utilizando-se como guia de espalhamento da blenda, três camadas sobrepostas de fita crepe Scotch. Quando a blenda seca formando o filme, sua espessura fica reduzida a aproximadamente 0,2 mm (fig. 16).

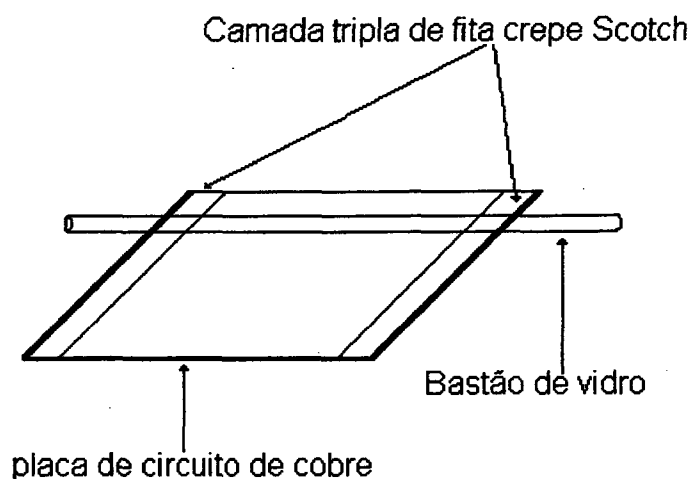


figura (16) *Técnica de espalhamento da blenda sobre a placa de cobre*

A blenda foi espalhada por rolamento do bastão sobre as guias de fita crepe, produzindo uma camada uniforme, e em seguida secada com ar quente. A secagem feita em estufa ou ao natural, demora muito e pode dar problema de ataque à placa de cobre pelo ácido acético.

2.7.2 - Sensibilização do filme.

Esta etapa foi feita em câmara escura com lâmpada vermelha de 20 W. Depois de seca, a placa com o filme foi imersa por 30 segundos em solução 0,1 M (mol/L) de dicromato de amônio, lavada com água e secada ao ar quente.

2.7.3 - Exposição do filme.

O filme sensibilizado e seco foi exposto sobre um fotolito à luz forte de duas lâmpadas foto-flood de 250 W no impressor descrito no item 2.1 (fig. 12) por um intervalo de tempo de seis minutos, a uma distância de 20 cm destas.

2.7.4 - Revelação do filme.

Em câmara escura, o filme exposto foi lavado com NaOH 0,1 M (mol/L) por imersão com agitação, por aproximadamente trinta segundos, para retirar o dicromato que não reagiu. A figura do fotolito ficou impressa no filme.

2.7.5 - Lavagem da placa.

A placa com o filme foi deixada descansar por seis horas para fixar um pouco mais. Em seguida, mergulhou-se a placa em ácido acético a 3% (v/v) por alguns instantes, o suficiente para inchar o filme não impresso. Em seguida, a placa foi lavada em água corrente com uma escova de cerdas macias, com cuidado para não danificar a película impressa.

2.7.6 - Fixação do filme.

Para fixar o filme, a placa foi mergulhada por cinco a dez segundos em solução de óxido crômico a 2% (p/v) e em seguida foi lavada com água e secada novamente. Em seguida, o filme foi flambado em chama de gás, até coloração escura. A placa então foi mergulhada em solução a 1% (p/v) de KMnO_4 e 4% (p/v) de $\text{NaOH}^{(20)}$ por mais vinte segundos, lavada com água e secada. A placa ficou pronta para a corrosão com o perclorato de ferro.

2.7.7 - Corrosão da placa

Para uma corrosão mais rápida, aconselha-se utilizar solução a 22% (p/v) de perclorato de ferro numa temperatura de 50° - 60° C. Mergulhou-se a placa nesta solução e sob constante agitação aguardou-se que todo o excesso de cobre fosse dissolvido. Finalmente, lavar abundantemente com água e a placa está pronta para ser utilizada na montagem do circuito para a qual foi confeccionada.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - O FILME FOTOCURÁVEL

A eletrônica, mais que uma indústria é um hobby praticado por milhões de adeptos em todo o mundo. Destes, uma parte confecciona suas placas de circuito utilizando processos variados. A maior parte, entretanto, paga para fazê-las. Este trabalho dá um passo a mais ao encontro destas pessoas no sentido de que sem a necessidade de equipamentos sofisticados, possam fazer em suas casas, suas próprias placas de circuito com um filme fotossensível de baixo custo.

Tendo resolvido de modo satisfatório o problema da impressão da placa de circuito, passou-se então a conferir os resultados obtidos.

As placas mostradas nas figuras 17 e 18 mostram respectivamente uma placa impressa com filme QTS/PVA/DCA e uma placa impressa com filme

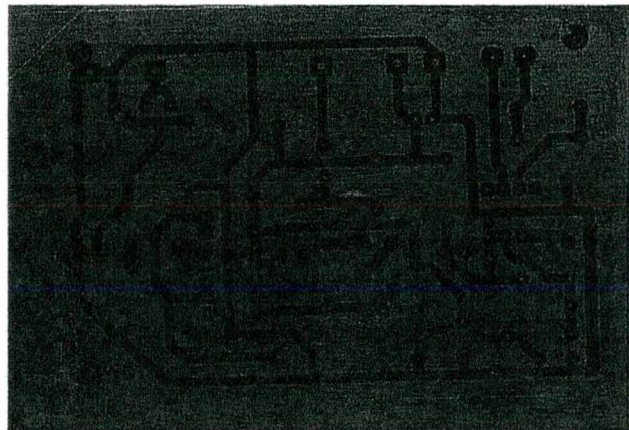


Figura 17. Placa impressa com filme QTS/PVA/DCA

Colon, industrial, sem que tenham sido submetidas à corrosão. No aspecto visual, as duas possuem qualidade semelhante no que tange à resolução da impressão.

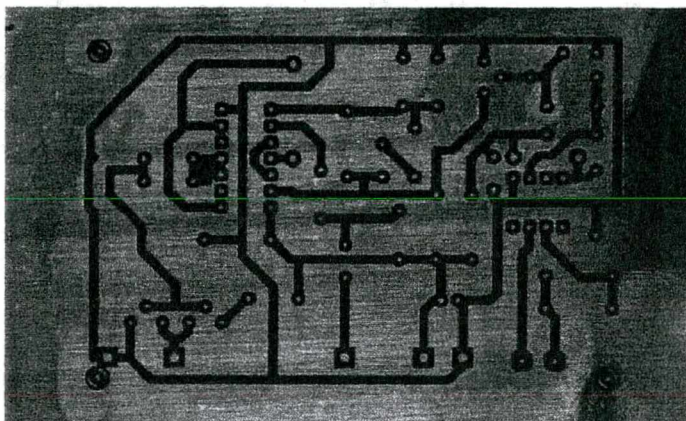


Figura 18. *Placa impressa com filme Colon industrial*

Passou-se então à comparação entre as placas já submetidas à corrosão (figuras. 19 e 20) do cobre excedente. Ficou constatado que embora a placa de produção industrial fosse de melhor qualidade, a placa correspondente ao presente trabalho é perfeitamente utilizável para a finalidade a que foi proposta, sem qualquer restrição de ordem técnica.

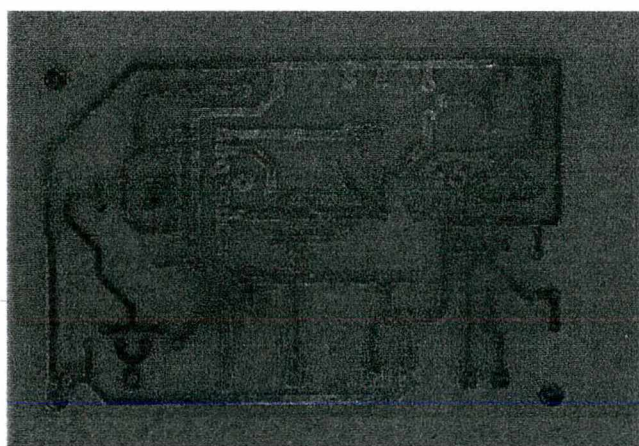


Figura 19. *Placa oxidada do trabalho*

Cabe neste momento o comentário de que as condições em que as experiências foram feitas, procuraram imitar o mais possível o cotidiano de um diletante

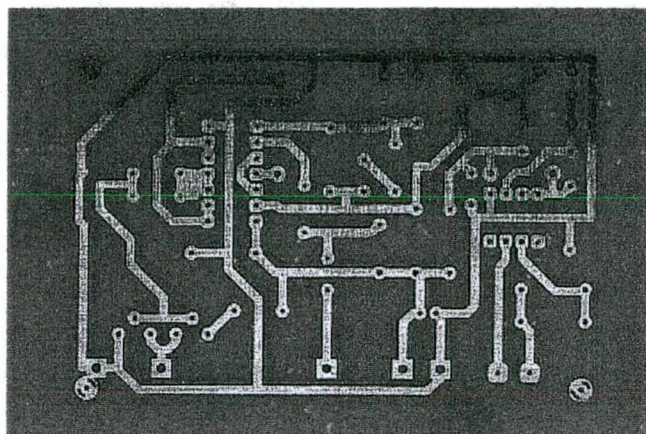


Figura 20. *Placa oxidada industrial*

da eletrônica. Por exemplo, a água utilizada para as soluções e revelação foi sempre a da rede local, pois dificilmente um leigo teria acesso a água destilada em quantidade suficiente. A caixa impressora, o processo de estender o filme, as cubas de revelação, tudo foi do tipo feito-em-casa com materiais de fácil acesso. Um problema encontrado foi que duas partidas diferentes de quitosana, apresentaram comportamentos diferentes no que diz respeito à aderência à placa, solubilidade e resistência ao processo de corrosão. Tornou-se então necessário refazer as experiências de otimização da blenda até obter novamente a proporção ideal entre a QTS e o PVA. Uma vez feito este trabalho, o filme passou a comportar-se corretamente.

Estes comentários se tornam necessários, para aqueles que pretenderem retomar o trabalho, para que não se sintam desestimulados por insucessos iniciais. Fica a sugestão de experimentar quitosanas com menores graus de desacetilação.

Obviamente existe a necessidade de aperfeiçoamento do processo, aumentando a sua eficiência. Neste trabalho, demonstrou-se a sua eficácia.

3.2 - A FOTORREDUÇÃO E A FOTORRETICULAÇÃO

3.2.1 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os estudos de EPR foram realizados na temperatura ambiente com o objetivo de identificar as espécies de cromo presentes no processo de fotorredução do dicromato de amônio (DCA) em filmes da blenda polimérica quitosana-álcool polivinílico (QTS - PVA), tendo em vista que os produtos da reação são cromo(V) d^1 , cromo(IV) d^2 e cromo(III) d^3 , tendo respectivamente um, dois e três elétrons desemparelhados.

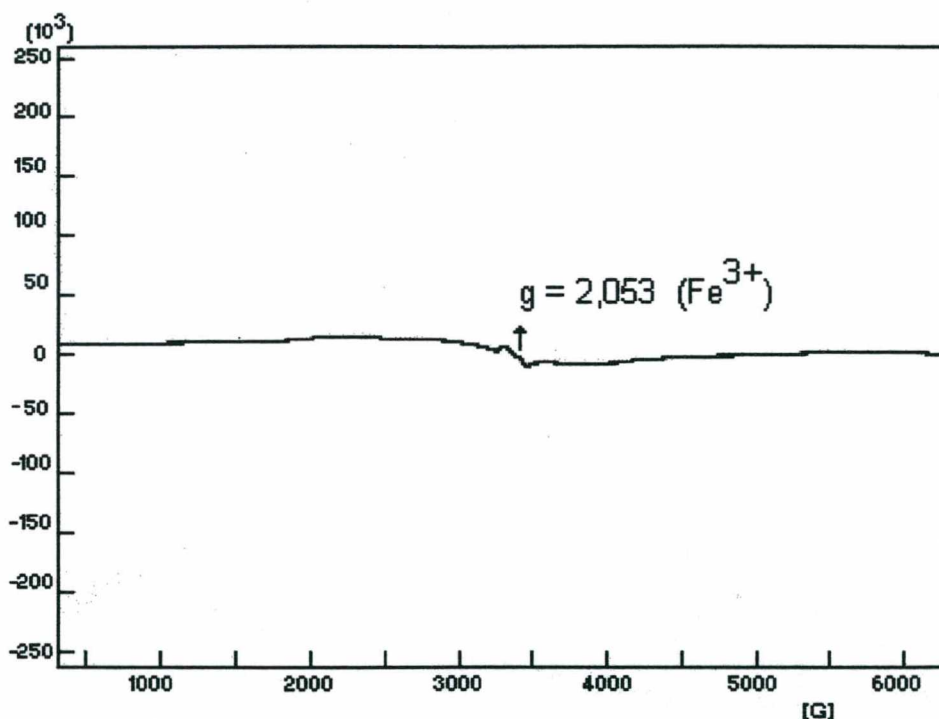


Figura 21. Filme de QTS - PVA na ausência de DCA.

No espectro mostrado na figura 21 observou-se a presença de uma linha central de baixa intensidade associada a íons Fe^{3+} em complexo octaédrico (spin alto). Esta mínima quantidade do íon metálico foi

atribuída a provável impureza da matéria prima da quitosana ou adquirida durante os processos de síntese ou de purificação da mesma.

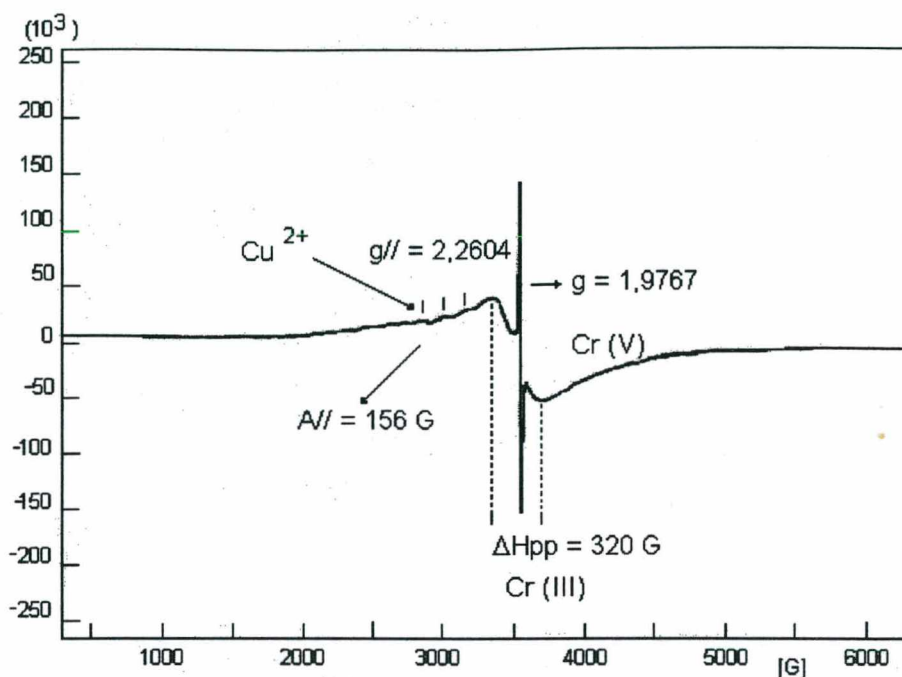


Figura 22. Filme tratado com DCA e exposto à luz UV.

O espectro mostrado na figura 22 corresponde ao produto da ação da luz ultra-violeta e visível sobre o dicromato de amônio agragado ao filme de QTS - PVA, conforme o descrito no capítulo II. Neste espectro observou-se uma linha estreita com $g = 1,9767$ que corresponde a íons cromo(V) em complexo tetraédrico conforme o observado por Van Nice e Farlee⁽²¹⁾ em seus estudos da reação fotoquímica entre álcool polivinílico e íon cromato em solução aquosa e em filme. Esta linha é tão estreita devido à única transição eletrônica do cromo (V).

Na mesma região do espectro, foi observada uma linha larga com ΔH_{pp} (largura da banda de absorção pico a pico) de 320 Gauss que corresponde a íons cromo (III) em complexo octaédrico, banda larga esta causada pelas três transições eletrônicas possíveis (figura 23)⁽²²⁾.

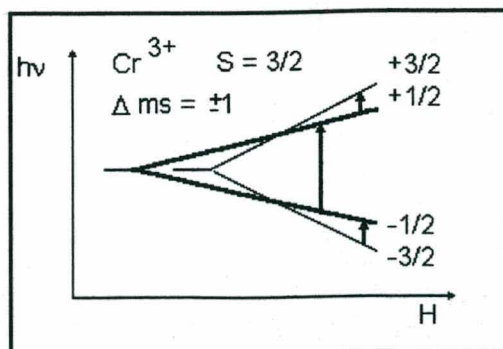


Figura 23. *Transições eletrônica do cromo (III)*

Estes resultados levaram à conclusão de que a espécie predominante em filmes de QTS - PVA impregnados com DCA e sensibilizados à luz ultravioleta por cerca de 6 (seis) minutos é o íon cromo (V). No mesmo espectro aparece um sinal com $g_{\parallel} = 2,2604$ e $A_{\parallel} = 156$ Gauss (onde g_{\parallel} é o parâmetro g medido com o eixo z do íon metálico de simetria octaédrica paralelo às linhas de indução do campo magnético aplicado e A_{\parallel} dá a distâncias entre as linhas apresentadas pelo espectro estudado) identificado como pertencente ao íon cobre (II) em simetria axial ligado a grupos oxigenados⁽²³⁾. Este cobre é proveniente da reação do ácido acético do solvente da blenda polimérica com o cobre das placas de circuito utilizadas como substrato para o filme em questão.

Tendo sido tomados por base os estudos publicados por Van Nice e Farlee⁽²¹⁾, chegou-se à conclusão de que no princípio da reação de fotorredução do dicromato de amônio em PVA o sinal do EPR aumenta durante um certo período de tempo (cerca de dois minutos) de exposição à luz ultravioleta e a partir daí passa a seguir uma tendência de diminuição. Este comportamento também foi verificado na oxidação em três etapas de um elétron do ácido oxálico pelo cromo(V) realizado por Hassan e Rocek⁽¹¹⁾. Como no presente trabalho o tempo de exposição (seis minutos) ultrapassou em muito aquele ponto, é natural que os espectros apresentem diferenças. Desprezando-se as impurezas, o sinal

mais forte corresponde ao íon cromo(V). Constatou-se entretanto que no presente trabalho o sinal deste íon é mais intenso que em Van Nice e Farlee⁽²¹⁾. Neste ponto foi considerada a presença da quitosana no filme sensibilizado deste trabalho, o que não acontecia nos estudos supracitados. A quitosana, portadora de grupos amino (- NH₂) e grupos hidroxila (-OH), pode ter conferido maior estabilidade ao íon cromo(V), retardando sua redução ao produto final, o íon cromo(III) que é identificado pelo sinal de menor intensidade no espectro EPR (fig. 22).

Como tanto a QTS quanto o PVA são diamagnéticos, seu sinal não é detectado pelo EPR. Assim, os picos que aparecem em seu espectro certamente corresponderão a impurezas, como na figura 21.

3.2.2 - Espectroscopia Ultravioleta - Visível (UV - VIS)

Com a finalidade de confrontar as informações obtidas nos espectros EPR, foram realizadas medidas de absorção no ultravioleta-visível da solução de DCA, sem e com a blenda polimérica, expostas ou não à lâmpada foto-flood, bem como medidas similares do filme de QTS/PVA impregnado ou não com a solução de DCA e exposto e não-exposto. Mesmo trazendo em si certas dificuldades que serão mencionadas mais adiante, os espectros foram estudados e comparados com a literatura disponível, levando a algumas considerações.

Tendo observado os espectros UV-VIS de soluções de dicromato de amônio (DCA) na presença ou não de polímero, pudemos notar sensíveis diferenças entre os mesmos.

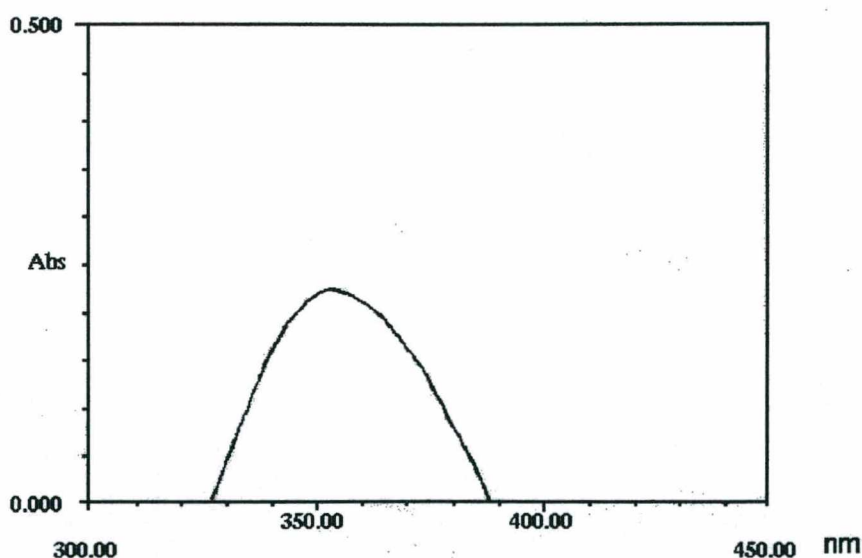


Figura 24: Espectro uv/vis de solução 10^{-4} M (p/v) de DCA

A figura 24 mostra o espectro eletrônico de solução 10^{-4} M (p/v) de DCA na ausência do polímero, sem ter sido exposta à radiação da lâmpada, apresentando um $\lambda_{\text{máx}}$ em 354 nm. Expondo esta solução à radiação da

lâmpada foto-flood por 10 minutos, o espectro não se alterou, indicando a não ocorrência de fotorredução neste período.

Entretanto, ao se adicionar a blenda polimérica de quitosana-PVA na proporção 1:2 (p/p) a esta solução, foi observado inicialmente um deslocamento do pico de absorção para um $\lambda_{\text{máx.}}$ de 366 nm além de um aumento na absorbância, conforme mostrado na figura 25.

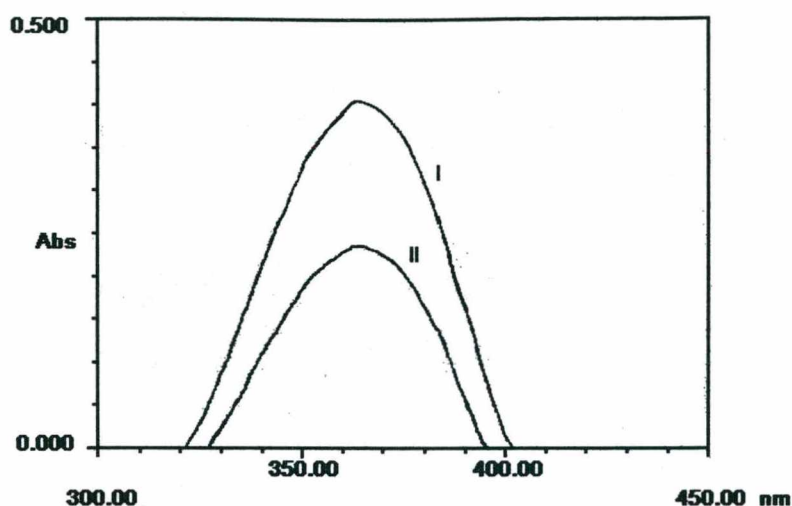


Figura 25 . Espectro uv/vis de solução de DCA 10^{-4} M (p/v) com a blenda e (I) sem expor à luz e (II) exposta por 10 min.

Após a exposição à luz por 10 minutos, a absorbância do pico em 366 nm se reduz aproximadamente pela metade.

Tendo exposto as soluções pelo período de uma hora, foram tirados novos espectros eletrônicos das soluções de DCA com e sem polímero conforme a figura 26.

Pôde-se observar claramente que a solução de DCA continua inalterada com o $\lambda_{\text{máx.}}$ em 354 nm, mantendo a mesma intensidade de absorbância, enquanto que a mistura DCA - blenda polimérica desloca o $\lambda_{\text{máx.}}$ para 366 nm, conforme o observado na figura 24, porém com uma dramática redução na intensidade da absorbância (fig. 26).

O estudo eletrônico de filmes de QTS/PVA sem e com o DCA expostos à luz ultravioleta, revelaram os espectros mostrados na figura 27. Observou-se nitidamente que o espectro do filme QTS/PVA apresentou absorção

homogênea, não surgindo picos sensíveis na faixa de 350 a 500 nm.

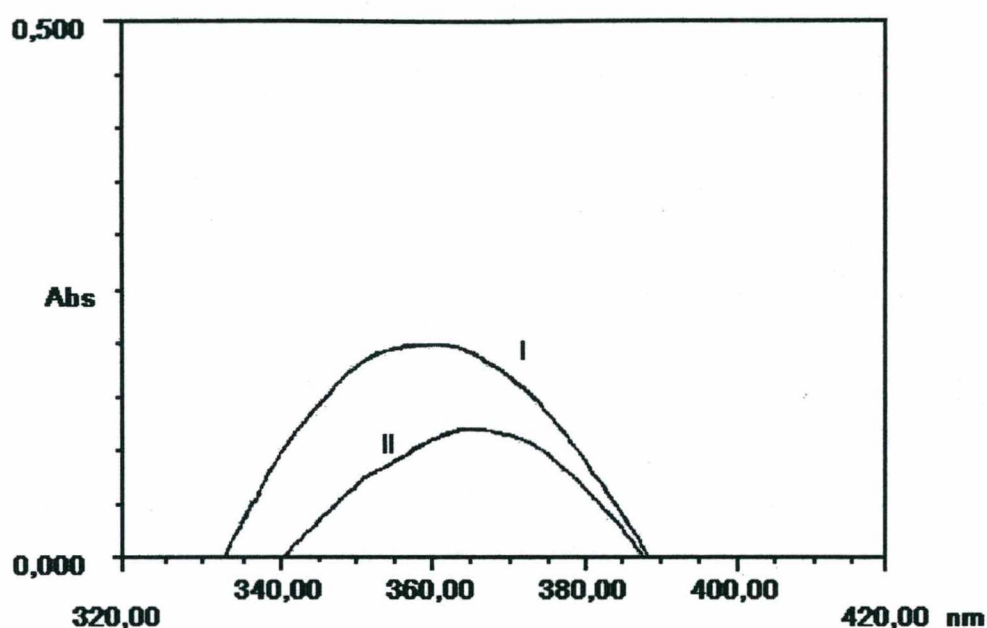


Figura 26. (I) Solução de DCA $10^{-4}M(m/v)$ exposta à luz por 1:00 h.
(II) solução de DCA $10^{-4}M(m/v)$ com polímero exposta à luz uv por 1:00 h.

O estudo eletrônico de filmes de QTS/PVA sem e com o DCA expostos à luz ultravioleta, revelaram os espectros mostrados na figura 27. Observou-se nitidamente que o espectro do filme QTS/PVA apresentou absorção homogênea, não surgindo picos sensíveis na faixa de 350 a 500 nm.

O filme de QTS/PVA com DCA exposto por 10 minutos, mostrou o mesmo pico em 366 nm que os ensaios em solução, sendo que a intensidade de absorção se manteve elevada neste período, indicando que a reação neste filme ocorreu mais lentamente que em solução (fig. 27).

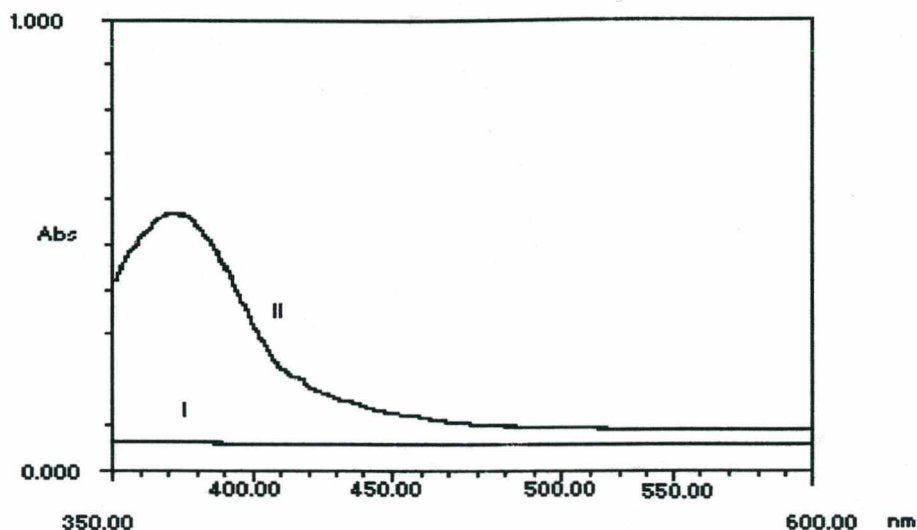


Figura 27. (I) Filme de QTS/PVA sem DCA
(II) Filme de QTS/PVA com DCA e exposto

Existe um consenso geral de que na oxidação de álcoois secundários pelo dicromato, a espécie inicial ativa de cromo é o éster cromato-álcool⁽²⁴⁾. Van Nice e Farlee⁽²¹⁾ mostraram que a reação fotoquímica entre o íon dicromato e PVA forma o éster Cromo (V) - PVA durante a irradiação, seguida pela decomposição deste para um éster cromo (IV) - PVA que por sua vez oxida o PVA para a formação de um complexo reticulado de cromo (III), através dos grupos hidroxila.

Os produtos da reação fotoquímica entre redutores orgânicos e o íon dicromato são de difícil análise utilizando a espectroscopia ultravioleta. As espécies tetraédricas de cromo (VI), cromo (V) e cromo (IV) têm

coeficientes de absorção molar duas ordens de magnitude maiores que o produto da reação, o cromo (III) octaédrico. É importante destacar que a espécie octaédrica do cromo (III) na presença de outras espécies tetraédricas é de difícil detecção.

Os espectros mostrados nas figuras 24, 25 e 26 mostram o decaimento da absorbância com o tempo, fato já observado por Yuli e colaboradores⁽²⁵⁾ no estudo da fotodecomposição de DCA em filme de QTS e por Van Nice e Farlee⁽²¹⁾, Hassan e Rocek⁽¹¹⁾ e Datta e Soller⁽²⁴⁾ na mistura PVA - DCA e que concordam entre si na atribuição da espécie cromo (V) ao espectro de maior coeficiente de extinção que surge logo no início da reação fotoquímica e que segundo Datta e Soller⁽²⁴⁾ inicia sua formação antes mesmo de ser exposta à luz. Estes estudos ratificam os espectros dos estados de oxidação do cromo apresentados na figura 8 (p. 20).

De posse destas informações fornecidas pelos espectros de EPR e UV-VIS, foi então possível propor três etapas para a reação de fotorredução do cromo(VI) até cromo(III).



A reação (15), corresponde à primeira etapa, rápida, que pode acontecer ainda no escuro, sem a necessidade de exposição à luz UV⁽²⁴⁾, enquanto o sinal no EPR está aumentando (figura 28).

A reação (16), segunda etapa, é lenta, caracterizada pelo lento desaparecimento do sinal do íon cromo (V).

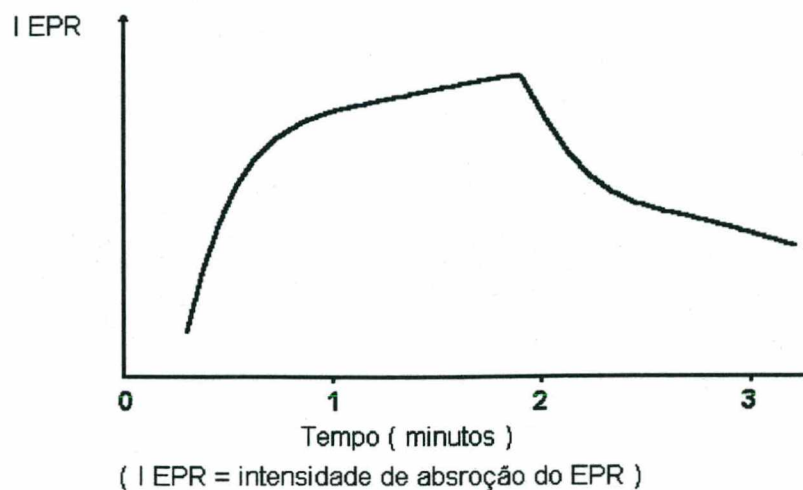


Figura 28. *variação da intensidade do sinal do EPR com o tempo*

A reação (17), terceira etapa é rápida, mantendo as concentrações de cromo (IV) em níveis abaixo da sensibilidade do aparelho, motivo pelo qual observamos o crescimento do sinal do cromo (III). Esta afirmação é corroborada por Rocek e Witman⁽²⁶⁾, que mostram que o cromo (IV) é melhor oxidante de álcoois secundários que o cromo (V). O mecanismo pelo qual estas etapas ocorrem, será proposto mais adiante.

Finalmente, pode-se afirmar que os estudos de EPR levam à confirmação do que se observou e concluiu dos espectros UV-VIS.

3.2.3 - Análises Térmicas (DSC E TGA)

Tendo-se realizado as análises térmicas DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e TGA (Análise Termogravimétrica), poucas informações pôde-se extrair destas.

A figura 29 mostra a curva DSC e a figura 30 mostra as curvas TGA e DTGA da quitosana pura. O pico exotérmico no DSC em 312,82°C é identificado como perda de massa pelo pico em 313,31°C no DTGA da quitosana, o que foi também observado por East e Qin⁽²⁷⁾ em suas análises térmicas do biopolímero.

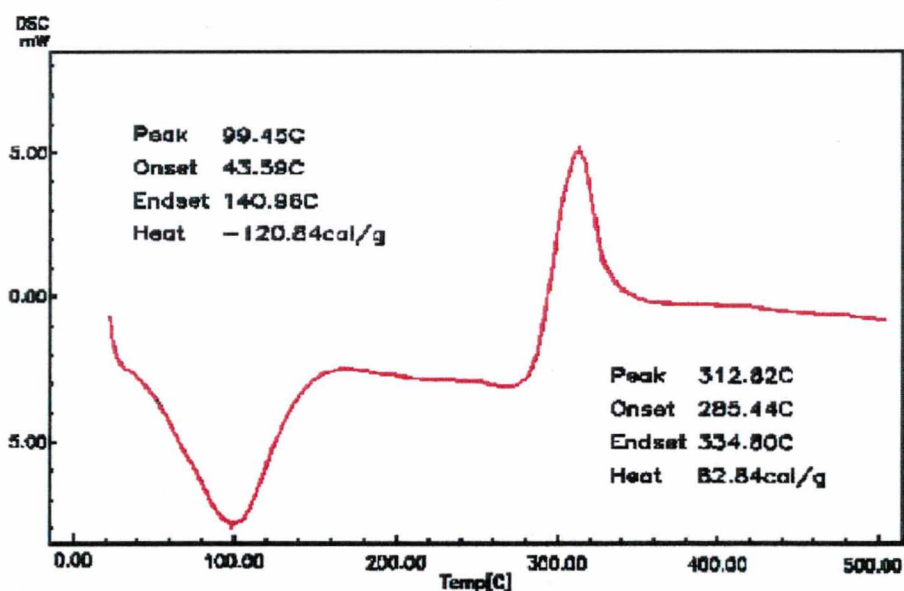


Figura 29: Curva DSC da Quitosana

Inicialmente observou-se as diferenças entre os termogramas da QTS, do PVA e da mistura QTS/PVA. Através do estudo de DSC, pôde-se deduzir, pelo desaparecimento do pico exotérmico da QTS em 312°C, pelo deslocamento do terceiro pico endotérmico do PVA em 325°C para

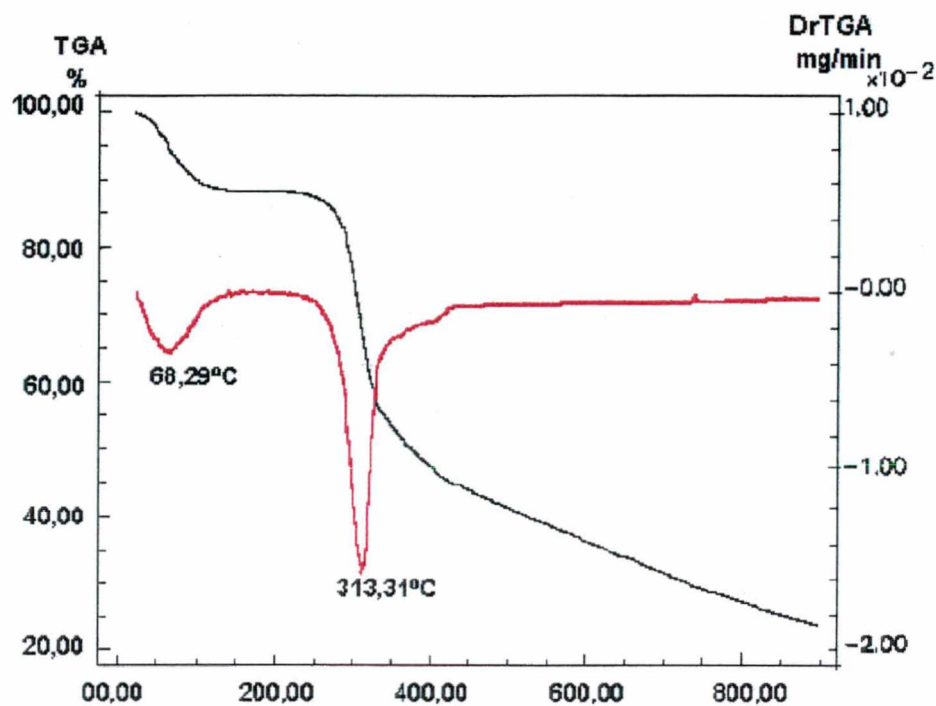


Figura 30. *Curva TGA da quitosana pura*
Curva DTGA da quitosana

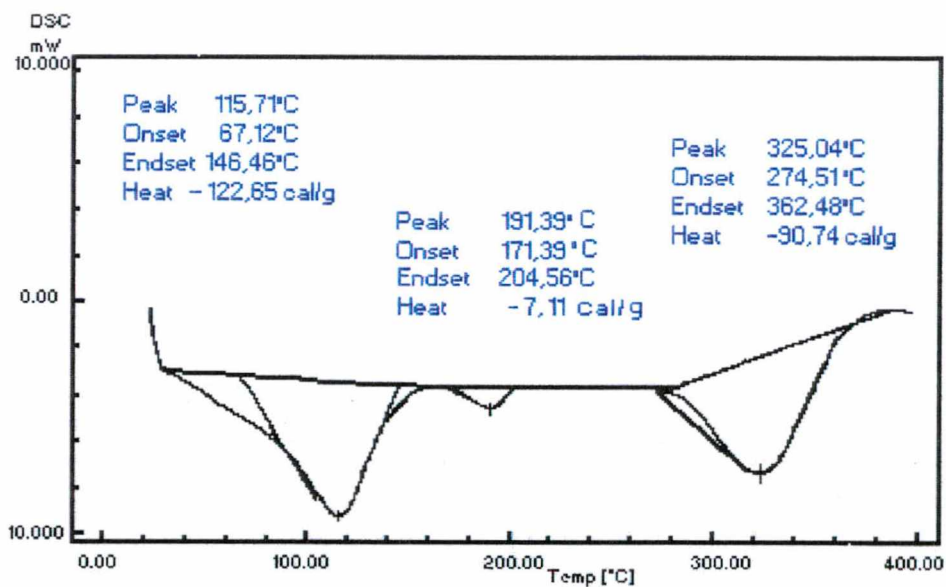


Figura 31 : *Curva DSC do PVA*

320°C e do segundo pico endotérmico do PVA de 191°C para 183°C, e pelo surgimento no termograma QTS/PVA de novo pico em 263°C, que a

mistura dos dois polímeros possui interações intermoleculares que a caracterizam como blenda polimérica (figuras 29, 30, 31 e 32).

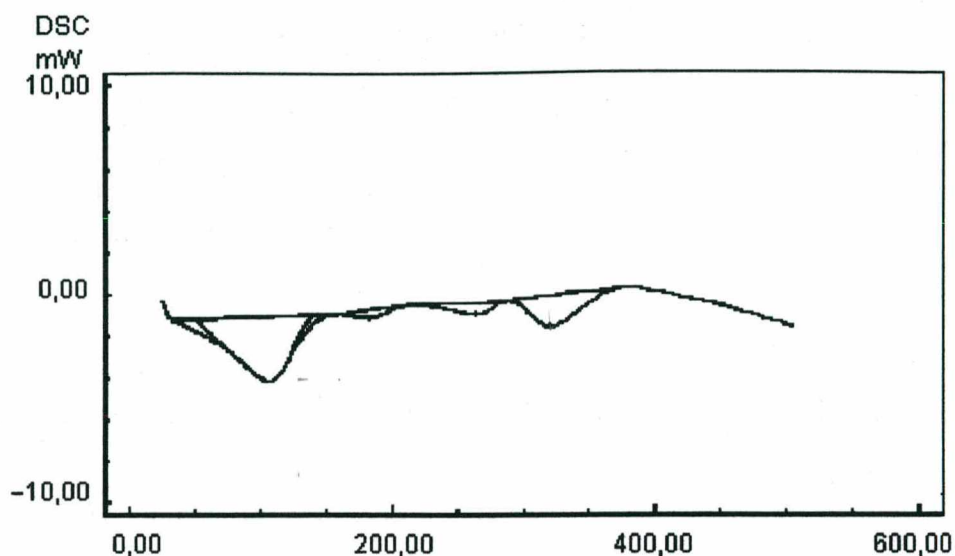


Figura 32 : Curva DSC do filme QTS/PVA

As análises termogravimétricas feitas em filme da blenda sem e com DCA, revelaram que a blenda polimérica perde uma grande quantidade de massa no intervalo 128°C - 388°C (Fig. 33) e que ao final do processo praticamente toda a massa foi volatilizada. No termograma da blenda tratada com o DCA e exposta à luz, no intervalo de 187°C - 403°C perdeu menos massa que a blenda pura (Fig. 33 e 34). Além disto, no final do processo restaram ainda na panela do aparelho cerca de 22% da massa inicial, tratando-se certamente de óxidos de cromo residuais.

Tornou-se então necessário fazer duas considerações relevantes a respeito destas observações:

- A primeira, foi o incremento na massa molecular da blenda pela incorporação do cromo, elemento mais pesado que os constituintes da mesma. Isto pôde levar a uma redução na volatilidade da amostra.

- A segunda, as ligações que se formaram entre o cromo e os sítios apropriados da blenda, gerando as reticulações que ao mesmo tempo que reduzem a estabilidade térmica causam também uma redução na volatilidade da amostra⁽²⁸⁾ (figuras 33 e 34).

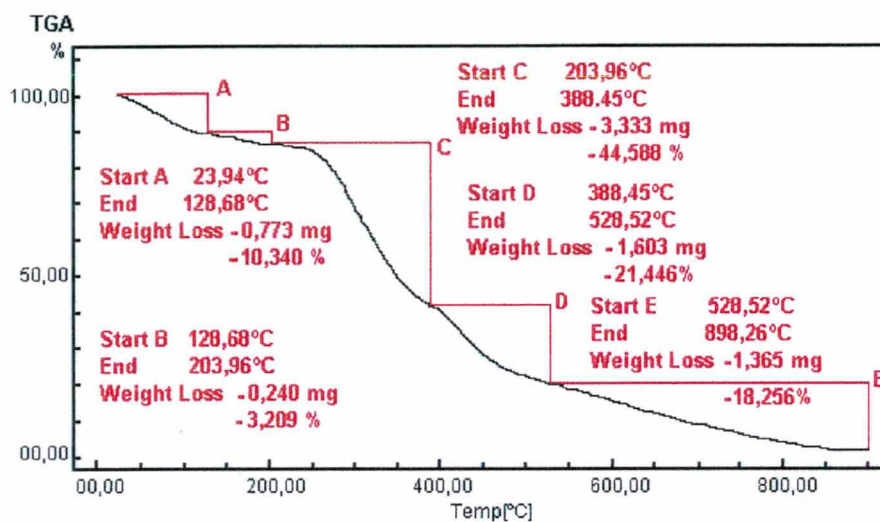


Figura 33: Curva TGA do filme sem DCA

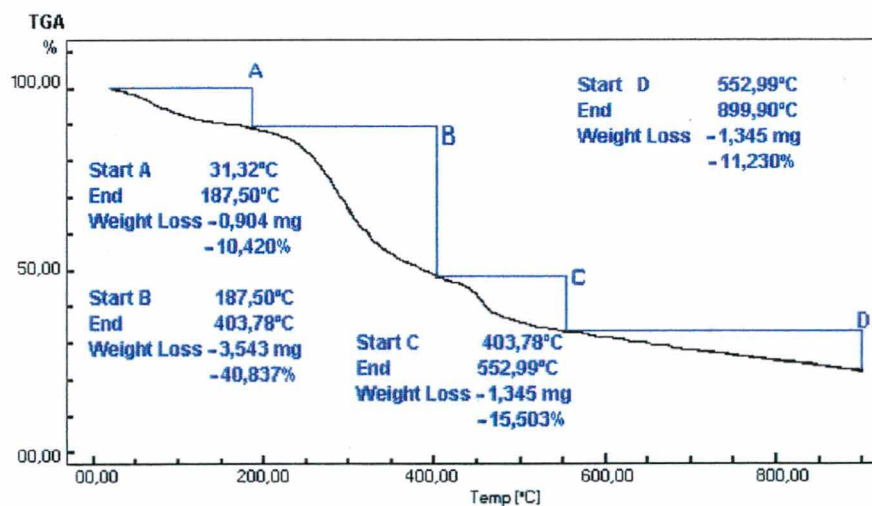


Figura 34 : Curva TGA do filme QTS/PVA/DCA exposto

3.2.4 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho para os filmes QTS/PVA e QTS/PVA/DCA exposto à luz ultravioleta e visível, foram investigados com a finalidade de obter informações a respeito de possíveis reticulações. A blenda QTS/PVA na proporção de 1 : 2 (p/p) respectivamente foi caracterizada como tal nos estudos dos espectros infravermelho realizados por Kim e colaboradores⁽²⁹⁾, verificando a ocorrência de interações intermoleculares entre a quitosana e o álcool polivinílico.

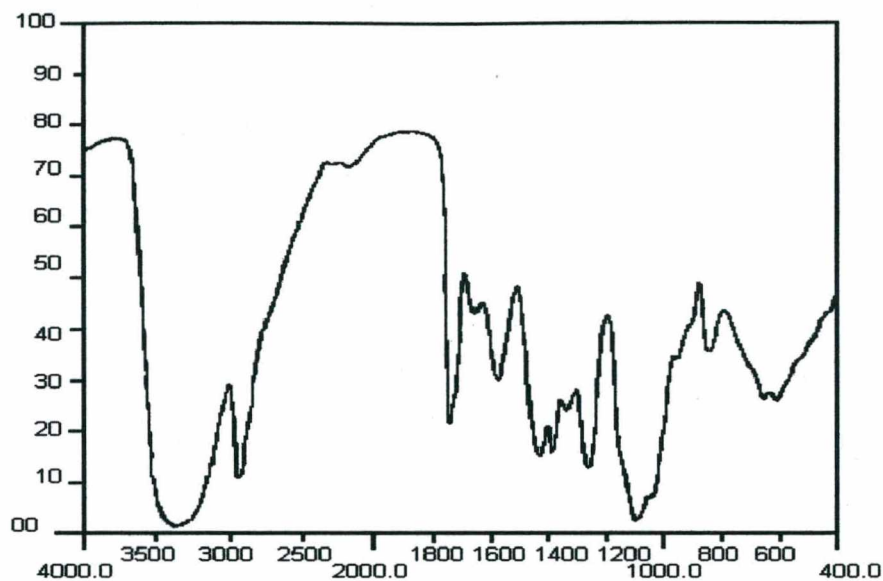


Figura 35 : *Espectro infravermelho do filme QTS/PVA*

Na figura 35, correspondente ao espectro infravermelho do filme QTS/PVA, foram destacadas para estudo algumas de suas bandas de absorção características, a saber: - 1726 cm^{-1} correspondente ao estiramento ($\text{C}=\text{O}$) do grupo acetato da parte não hidrolisada do PVA⁽³⁰⁾; 1566 cm^{-1} , atribuída à interação entre os grupos amino ($-\text{NH}_2$) da quitosana e os grupos ($-\text{OH}$) do PVA e mais o ombro observado em 1648 cm^{-1} associado ao grupo ($-\text{NH}_2$) da amida pertencente à parte não desacetilada da quitosana^(31,32,33,34,35).

Procuramos estas mesmas bandas de absorção no espectro infravermelho do mesmo filme, desta feita impregnado com DCA e exposto à luz da lâmpada foto-flood (Fig. 36).

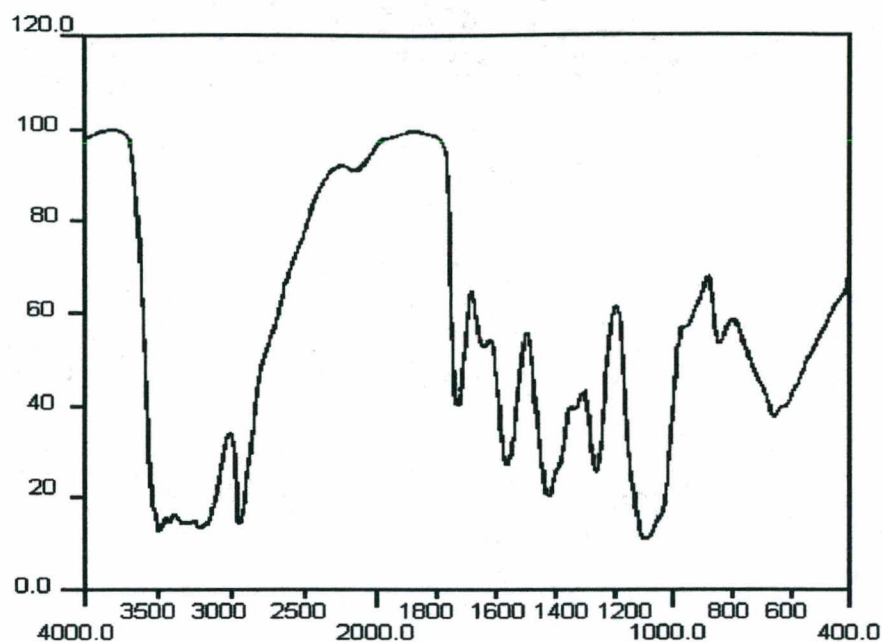


Figura 36 : *Espectro infravermelho do Filme QTS/PVA/DCA exposto à luz uv*

Foram observados deslocamentos destas bandas e de outras mais para frequências menores, o que nos estudos feitos por Furlan e colaboradores⁽³⁶⁾ e por Nishi e colaboradores⁽³⁷⁾, significa que existem interações entre os ligantes poliméricos com centros metálicos, formando reticulações. No presente caso as reticulações são feitas pelos íons cromo (III) resultantes da fotorredução do dicromato de amônio.

3.2.5 - Testes de Resistência Mecânica

Com a finalidade de investigar o comportamento mecânico dos filmes estudados, foram feitos no Centro Politécnico da Copel em Curitiba, Paraná, os testes cujos resultados estão listados na tabela 3.

Tabela 3: Resultados dos testes de resistência mecânica

	A M O S T R A S		
	1	2	3
Resistência à tração (kgf)	5,25	10,61	10,24
Desvio Padrão (resistência)	0,208	0,775	0,648
Elongação (%)	2,06	4,22	2,11
Desvio Padrão (elongação)	0,157	0,423	0,579
OBS: Testes realizados sob climatização de 23°C/ 50% U.R. - NBR 6740 Ensaio de Resistência à Tração efetuado em dinamômetro com distância entre as garras de 100 mm.			

Pôde-se observar a duplicação da resistência à tração nos testes efetuados, tanto no papel tratado somente com o filme, quanto no papel tratado com o filme e com o dicromato de amônio e exposto à luz, em relação ao papel comercial. Também é notável o aumento na elasticidade do papel, no caso da amostra tratada somente com o filme. No entanto, a amostra tratada com o filme e com o DCA a elongação não aumentou muito. Esta diferença já era esperada, pois no filme tratado com o DCA e exposto à luz da lâmpada fotoflood as fibras do polímero estão reticuladas pelos íons cromo (III), reduzindo a sua elasticidade. O filme com o cromo (III) é mais quebradiço e pôde-se concluir que as reticulações não conferiram maior resistência mecânica a este, porém,

tornaram-no muito menos solúvel no solvente do filme (ácido acético a 3% v/v).

O efeito observado é devido provavelmente à mudança na cristalinidade do polímero em razão do aumento da massa molecular das unidades reticuladas, que provocam redução da elasticidade. Quanto maior o número de reticulações, menor a elasticidade do polímero⁽²³⁾.

3.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A fim de verificar a morfologia e tessitura das fibras que formam o filme de QTS/PVA/DCA, recorreu-se à MEV, submetendo à análise duas amostras, sendo que a primeira era constituída por um pedaço de filme de QTS/PVA/DCA que não sofreu ação da luz e foi lavada com NaOH 0,1 M (processo de revelação) para retirar o DCA não efetivamente reduzido. A segunda amostra, era constituída por um pedaço de filme de QTS/PVA/DCA que foi exposto à luz da lâmpada foto-flood e também lavado com NaOH 0,1 mol/L. As figuras (37) e (38) mostram as fotos das amostras para comparação visual.

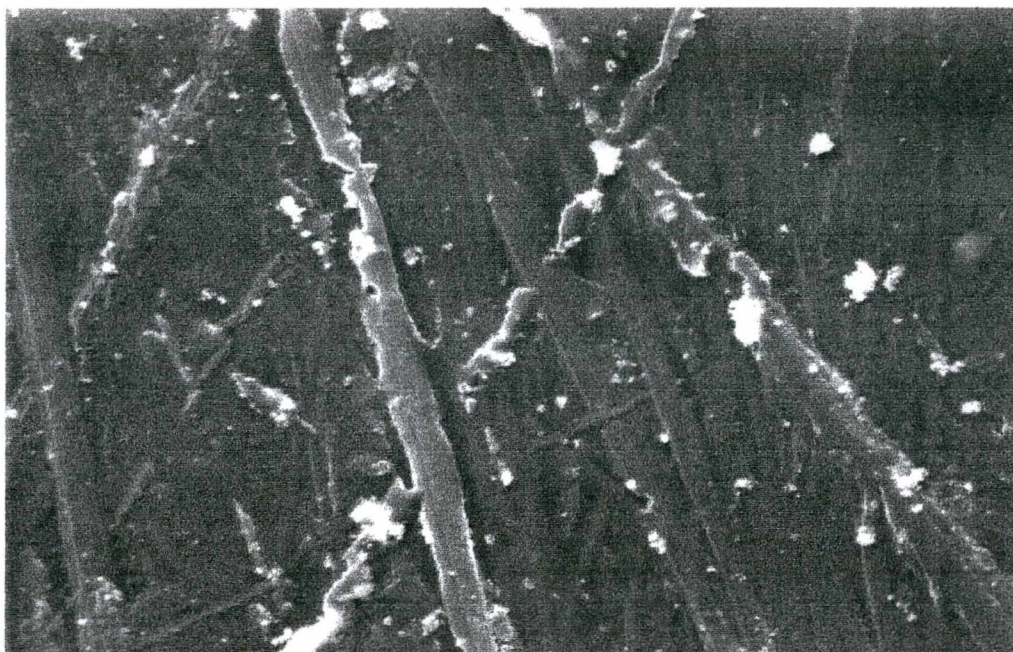


Figura (37) *filme lavado não-exposto* (ampliação 1000 x)

Pode-se verificar pela comparação das fotos das amostras, que o filme na foto (37) é formado por um entrelaçamento de fibras das quais pode-se ver algumas mais ao fundo, sugerindo espaços abertos. Já na figura (38), vê-se uma textura muito mais compacta que a anterior, e que corresponde ao filme fotorreticulado.

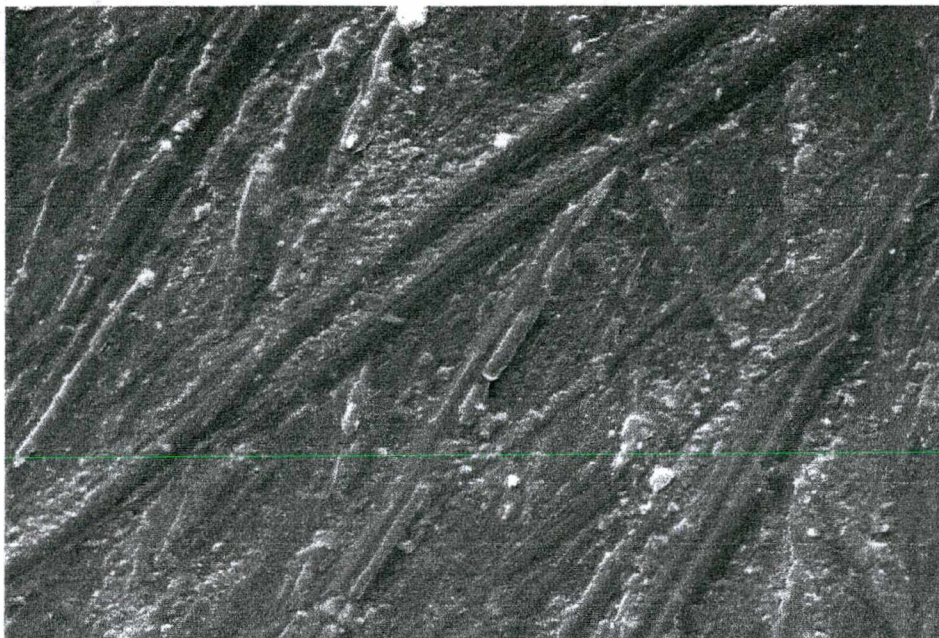


Figura (38) *filme exposto com o cromo reduzido* (ampliação 1000 x)

Tirando-se os espectros elementares pelo microscópio eletrônico de varredura viu-se que no filme não-exposto, a quantidade de cromo é muito menor que na parte exposta.

Isto vem ratificar ainda mais nossas conclusões a respeito da fotorreticulação do cromo reduzido com o polímero, tendo em vista que todo o filme, tanto a parte exposta quanto a não-exposta, foi submetido à lavagem com a solução 0,1 mol/L de NaOH, tendo a parte exposta preservado o cromo (figura 39) enquanto que a não-exposta perdeu-o quase que totalmente (figura 40).

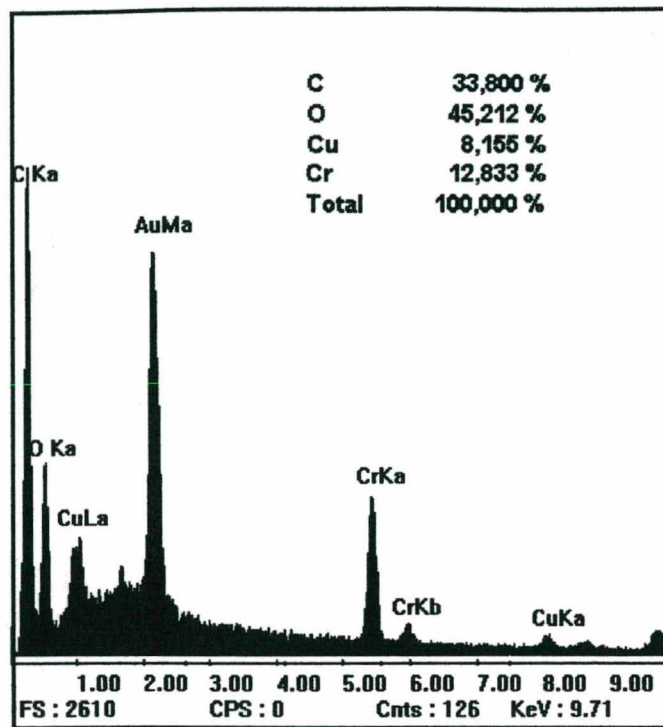


Figura 39: *Espectro elemental de uma fibra do filme exposto*

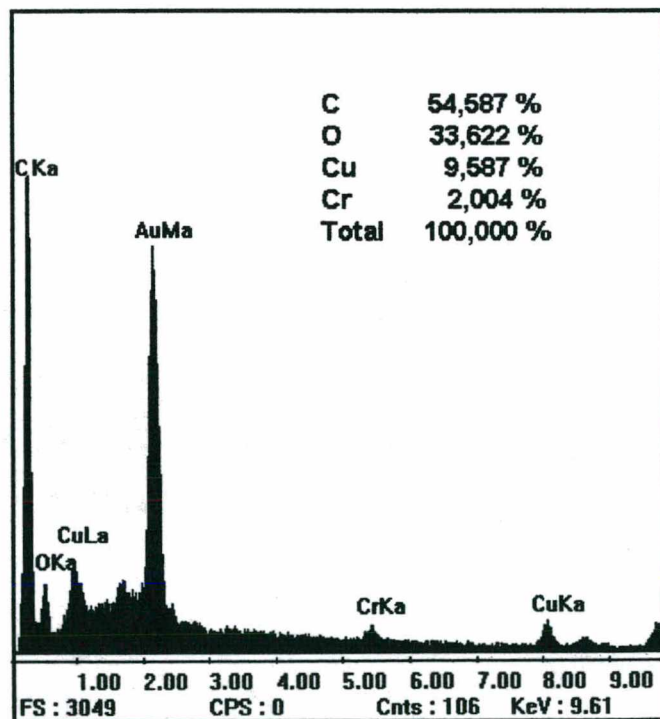
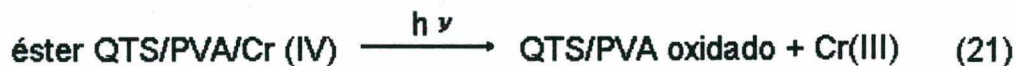
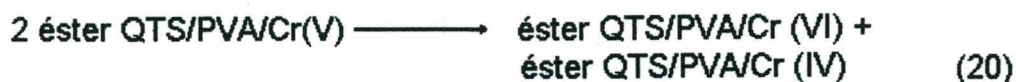


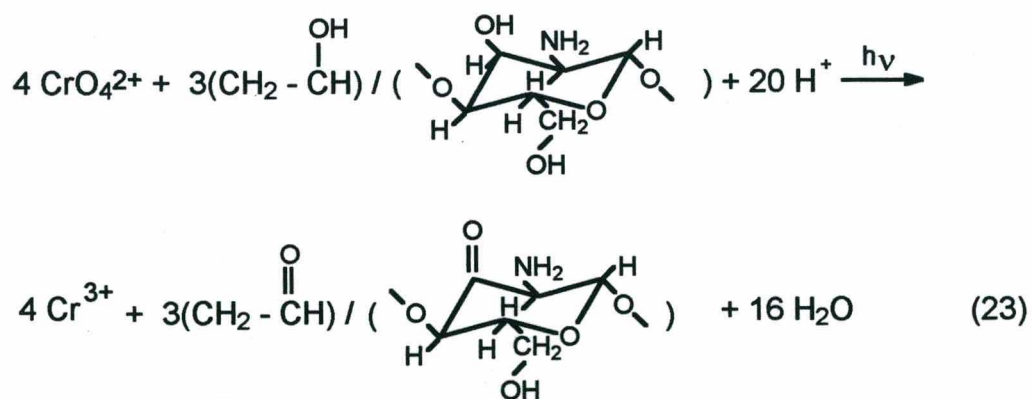
Figura 40: *Espectro de uma fibra do filme não-exposto*

3.2.7 - Proposta de Mecanismo de Fotorredução

Finalmente, com base nos estudos feitos, pudemos propor para a fotorredução do dicromato com o filme de QTS/PVA pela luz ultravioleta da lâmpada foto-flood o seguinte mecanismo:



Este mecanismo está de acordo com as etapas previstas anteriormente neste capítulo (15,16 e 17) e que dará como reação final a equação (23).



CONCLUSÕES

Desenvolveu-se ao decorrer deste trabalho, um processo simples e de baixo custo operacional, de confecção de placas de circuito eletrônico.

Foi produzida uma blenda polimérica de quitosana e álcool polivinílico que tratada com solução de dicromato de amônio originou um filme fotocurável negativo de boa resolução.

Os estudos de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica mostraram a fotorredução do cromo e evidenciaram a espécie cromo(V) como principal intermediária no início do processo de fotorredução do cromo(VI) a cromo(III), no que foram ratificados pelos espectros ultravioleta-visível.

Os espectros infravermelho, indicam uma interação metal-ligante polimérico, confirmando a ligação covalente coordenada do cromo fotorreduzido com os grupos funcionais da blenda.

As análises térmicas, DSC e TGA, sugerem a interação entre os polímeros formando blenda e também a incorporação do íon cromo (III).

Os testes de tração mecânica mostram a drástica redução da capacidade de alongação da blenda tratada com o dicromato de amônio e exposta à luz ultravioleta, expondo a reticulação cromo - blenda.

A microscopia eletrônica de varredura, mostra o efeito de compactação das fibras da blenda pela ação do cromo, confirmando a reticulação do cromo com a blenda polimérica.

Tendo enfim chegado a termo este trabalho que foi destinado principalmente aos que fazem da eletrônica o seu "hobby", acalentamos a esperança de ter acrescentado uma pequena peça de conhecimento para o desenvolvimento da Química como Ciência, bem como contribuído para com a maior satisfação de uma não grande, mas, importante parcela da humanidade.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - PEITER, C.C., Maldonado, J.. Novos Materiais Poliméricos, Inf. INT., v.19, n. 38, p.13-15, jan/abr. 1987.
- 2 - MUZZARELLI, R. A.. Chitin, Pergamon Press, Oxford, 1977.
- 3 - KIRK - OTHMER. Photoreactive Polymers, Encyclopedia of Chemical Technology, thd. ed., v. 17, p. 680 - 705, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 4 - FURLAN, Ligia. Copolímeros Graftizados de Quitina e Quitosana com Monômeros Acrílicos, Estudos de Adsorção de Ca (II) e Aplicações na Tecnologia do Papel, Dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, 1993.
- 5 - KIRK - OTHMER. Poly(vinyl alcohol), Encyclopedia of Chemical Technology, thd. ed., v. 23, p.848-865, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 6 - MAGGIONI, J. F. Obtenção e Estudo da Miscibilidade de Blendas Binárias de Poliamidas com Oligômeros ou Copolímeros, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 1995.
- 7 - SIQUEIRA, Denise F., Bruns, Roy E., Nunes, Suzana P.. Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas, Polímeros: Ciência e Tecnologia, n. 2, p. 15 - 18, Abr/Jun, 1993.

- 8 - KIRK - OTHMER. Chromium Compounds, Encyclopedia of Chemical Technology, thd. ed., v. 6, p. 111 - 116, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 9 - EDWARDS, John O.. Inorganic Reactions Mechanisms, part II, Progress in Inorganic Chemistry, v. 17, p. 93 - 146, Intersc. Publishers, N.Y., 1972.
- 10 - ANSON, M. L., Edsall, J. T.. Advances in Protein Chemistry, v. 5, p. 305 - 415, Academic Press. N.Y., 1988.
- 11 - HASSAN, F., Rocek, J. J. . Cooxidation of Isopropyl Alcohol and Oxalic Acid by Chromic Acid. A One - step Three Electron Oxidation, J. Amer.Chem. Soc., n. 95, p. 3181 - 85, 1972.
- 12 - WILKINS, Ralph G.. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, fst. ed. p. 76-77 366-368, Allyn Ande Bacon, Boston, USA, 1974.
- 13 - MARQUES, Bêda. Montagem 459 - Alta Voz, Aprendendo & Praticando Eletrônica, Kapron, ano 7, n. 85, p. 16 - 20, S.P., 1996.
- 14 - FRANKE, A. W.. Curso de reparação para iniciantes - 16ª Lição, Eletrônica Total, Saber, n. 56, p. 193 - 194, S.P., mai 1993.
- 15 - GIRAL, Francisco. Productos Químicos y Farmaceuticos, 1ª ed., v. I, p. 211, Atlante, México, 1956.

- 16 - BLAIR, H.S., Guthrie, J., Law, T.K., Turkington, P.. Chitosan and Modified Chitosan Membranes .I. Preparation and Characterization, J. Appl. Polym. Sci., v.33, p.641 - 656, 1987.
- 17 - RIGBY, G.W.. Chemical Products of Preparing the Same. U.S.2, 072, p. 771, 1936. Apud MUZZARELLI, R.A.. Chitin. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 18 - KURITA, K. Chemical Modifications of Chitin and Chitosan. Apud MUZZARELLI, R.A., JEUNIAUX, C., GOODWAY, Q.W. . Chitin in Nature and Technology. Plenum Press, N.Y., 1986.
- 19 - BROUSSIGNAC, J.. Un Haut Polymère Naturel Peu Connu dans l'industrie le Chitosane, Chim. Ind. Gén. Chim., v. 99, n. 9, p. 1241 - 1247, 1970.
- 20 - YANAGIMOTO, K., NAGAI, S. . Method of Forming Corrosion Resistant Film on the Surface of substrate composed of Cooper or Cooper Alloy, European Patent Applicaton n° 85106277.8, E 0 164 022 A2, 1985.
- 21 - VAN NICE, H. L. and Farlee, R.. A Study of the Photochemical Reaction Between Poly(Vinyl Alcohol) and Aqueous Chromate Ion, Polymer Engineering and Science, v. 17, n. 6, p. 359 - 365, jun, 1977.
- 22 - LARANJEIRA, M.C.M.. Redox Reactions of Nickel and Iron Oxime Complexes, PhD Thesis, University of Glasgow, Scotland, 1983.
- 23 - TAGER, A. . Physical Chemistry of Polymes, p. 234 - 235, 305 - 307, MIR, Moscou, 1972.

- 24 - DATTA, P. , Soller, B. R. . A Study of Photochemical Reactions in a Dichromated Photoresist, Photographic science and Engineering, v. 23, n. 3, p. 203 - 206, jul/aug 1979.
- 25 - YULI, H., Shuing B., Zhou Y. . Chitosan - Dichomate Photosensitive Polymer, Journal of Photopolymer Science and Technology, v. 3, n.1, p. 23-27, 1990.
- 26 - ROCEK, J.J., Witman, C.. Chromium reactions, p. 101, apud EDWARDS, John O. .Inorganic Reactions Mechanisms, part II, Progress in Inorganic Chemistry, v.17, Intersec Publishers, N.Y., 1972.
- 27 - EAST, George C. e Quin, Yimin. Wet Spinning of Chitosan and the Acetilation of Chitosan Fibers, Journal of Applied Polymer Science, v. 50, p. 1773 - 1779, 1993.
- 28 - PENICHE-COVAS, C., Jiménez, M.S., Núñez, A. . Characterization of Silver - Binding Chitosan by Thermal Analysis and Electron Impact Mass Spectrometry, Carbohydrate Polymers, n.9, p. 249-256, 1988.
- 29 - KIM, J. H., Kim, J. Y., Lee, Y. M., Kim K. Y. Properties and Swelling Characteristics of Cross - Linked Poly(vinyl alcohol) / Chitosan Blend Membrane, Journal oof Applied Polymer Science, v. 45, p. 1711-1717, 1992.
- 30 - DOMSZY, J. G. and Roberts, G. A. F.. Evaluation of Infrared Spectroscopic Technique for Analysing Chitosan, Makromol. Chem., v. 186, p. 1671 - 1677, 1985.

- 31 - MOORE, G. K., Roberts, G. A. F.. Determination of the Degree of N - acetylation of Chitosan, Int. J. Biol. Macromol., v. 2, p. 115 - 116, 1980.
- 32 - SANNAN, T., et al.. Studies on chitin: 7. I.r. spectroscopic determination of Degree of deacetylation, Polymer, v. 19, p. 458 - 459, 1978.
- 33 - MIYA, M. et al.. I. r. spectroscopic determination of CONH content in Highly Deacetylated Chitosan, Int. J. Biol. Macromol., v. 2, p. 323-324, 1980.
- 34 - PEARSON, f. g., Marchessault, R. H. and Liang, C. Y.. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides .V. Chitin, J. Polym. Sci., v. 43, p. 101 - 116, 1960.
- 35 - LIANG, C. Y. and Marchessault, R. H.. Infrared of Crystalline Polysaccharides .I. Hydrogen Band in Native celluloses, J. Polym. Sci., v. 37, p. 385 - 395, 1959.
- 36 - FURLAN, L. , Fávere, V. T. de, Laranjeira, M.C.M.. Adsorption of Calcium ions by Graft Copolymer of Acrylic Acid on Biopolymer Chitin, Polymer, v. 37, n. 5, p. 843 -846, 1996.

37 - NISHI, N., et al. Highly Phosphorilated Derivatives of Chitin, Partialy Deacetylated Chitin and Chitosan as New Functional Polymers: Metal Binding Property of the Insolubilized Materials, Int. J. Biol. Macromol., v. 9, p. 109 - 114, 1987.

LEITURAS COMPLEMENTARES:

01 - FÁVERE, V. T. de. Adsorção dos Íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) Pelo Biopolímero Quitina, Quitosana e Pelas Quitosanas modificadas, Tese de Doutorado, UFSC, Fpolis., 1994.

02 - YULI, H., et al .. Research on a Water soluble Photosensitive Polymer, Journal of Photopolymer Science and Technology, v. 1, n. 2, p. 191-196, 1988.

03 - ALLEN, R. D., Wallraff, G. M., Hinsberg, W. D., Simpson, L. L. . Methacrylate Terpolymer Approach in the Design of a Family of Chemically Amplified Positive Resists, pag. 251-252.

04 - CURRAN, R. K., Shankoff, T. A. . The Mecanism of Hologram Formation in Dichromated Gelatin, Applied Optics, v. 9, n. 7, p. 1651 - 1657..

05 - SUTON, R. C., Martin, T. W. . Dichromated Hydrophilic Colloid - Latex Copolymer Compositions, U. S. Patent , p. 4,264,706, apr. 28, 1981.

06 - BOSANY, Jorge. Fórmulas e Tabelas para Fotografias e Artes Gráficas, Cia. Ed. Panorama, S.P., 1948.