



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

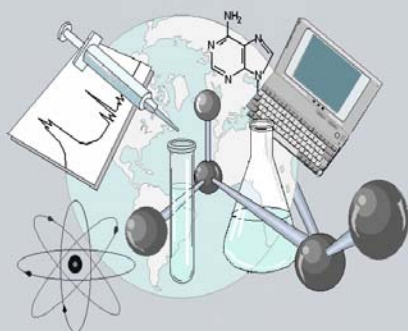
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Síntese e caracterização morfológica, óptica e elétrica do composto hidrogel/MBBA”**

Dissertação apresentada por **Keila Aparecida da Silva** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

CE



Centro de  
Ciências Exatas

MARINGÁ, MAIO/2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Síntese e caracterização morfológica, óptica e elétrica do  
compósito hidrogel/MBBA.”**

Dissertação apresentada por  
**Keila Aparecida da Silva** ao Programa  
de Pós-Graduação em Química do  
Departamento de Química do Centro de  
Ciências Exatas da Universidade Estadual  
de Maringá como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de Mestre em  
Química.

**Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz**  
**Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes**

**MARINGÁ, MAIO/2009**

*Aos meus pais Geraldo e Lia,  
por tudo que representam para mim.*

*“A mente humana tem que primeiro construir formas,  
independentemente, antes de poder encontrá-las nas coisas.”*

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

Aos professores Dr. Edvani Curti Muniz e Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes pelo apoio, compreensão, confiança e atenção dispensadas durante a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Hatsumi Mukai pela dedicação, apoio e colaboração que contribuíram no encaminhamento deste trabalho.

Ao doutorando Manoel Messias Alvino de Jesus pela colaboração e assistência no trabalho experimental.

Ao Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos do Departamento de Química.

Ao Grupo de Fluídos Complexos do Departamento de Física.

Ao CenPra (Centro de Pesquisas Renato Archer) pelo suporte experimental.

A todos os professores do Departamento de Química que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação.

Ao Claudemir e à Cristina da secretaria da pós-graduação.

Aos meus pais, pelo carinho incondicional e apoio que sempre souberam me dar em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Geraldo Jr. e Wellyngton Clayton, que me viram crescer.

Aos meus sobrinhos Sérgio Lucas e Sara Vitória, que eu pretendo vê-los crescer.

## Sumário

Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas .....	xii
Abreviaturas e Símbolos .....	xiii
Resumo.....	xiii
Abstract .....	xiv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1- Motivação, Objetivos e Apresentação do Trabalho .....	1
1.2- Cristais Líquidos .....	3
1.2.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos.....	4
1.2.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos.....	5
1.2.3 - Classificação das mesofases .....	6
1.3 – Hidrogéis.....	7
1.4 – Materiais Compósitos.....	9
1.4.1 - Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros (CLDPs) .....	10
1.4.2 – Nanopartículas de ferro em Polímeros.....	11
Capítulo 2 – Teoria .....	13
2.1– Dielétricos.....	13
2.2 - Polarização.....	14
2.3 – Relaxação Dielétrica.....	16
2.4 – Equações da Permissividade Elétrica Complexa .....	17
2.4.1 - A Equação de Debye .....	17
2.4.2 - A Equação de Davidson-Cole.....	22
2.4.3 – A Equação de Havriliak–Negami.....	23

2.5 - Diagrama de Cole-Cole .....	24
2.6 - Influência de Múltiplos Tempos de Relaxação .....	26
Capítulo 3 – Amostras e Técnicas Experimentais .....	30
3.1 - Porta-Amostra.....	30
3.2 – Sínteses das Amostras .....	31
3.3- Caracterização das Amostras.....	32
3.3.1- Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) .....	33
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
3.2.3 – Espectrofotometria de Transmitância Óptica.....	35
3.2.4 - Ângulo de contato .....	37
3.2.5- Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) .....	38
Capítulo 4 - Resultados e Discussões .....	42
4.1. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) .....	42
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.3 – Transmitância óptica .....	50
4.3 – Transmitância óptica .....	51
4.4 - Ângulo de contato .....	52
4.5 – Espectroscopia de Impedância Elétrica .....	52
4.5.1 –Medidas de Impedância em função da temperatura e concentração do compósito.....	52
4.5.2 – Permissividade elétrica e Diagramas de Cole-Cole.....	57
4.5.3 – Análise com os modelos físicos para a permissividade elétrica.....	70
Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas .....	77
Capítulo 6 – Referências .....	80

## Índice de Figuras

Figura 1 - .....	3
Esquema, em termos de ordem orientacional, mostrando a diferença entre sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.	
Figura 2 - .....	5
Representação da molécula de CLT - MBBA.	
Figura 3 - .....	6
Agregado de moléculas anfifílicas; a parte polar localiza-se na superfície da micela, com as cadeias carbônicas voltadas para o interior.	
Figura 4 - .....	7
Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos (a) Fase nemática (b) Fase esmética (c) Fase colestérica.	
Figura 5 - .....	9
a) monômero AAm; b) monômero MBAAm e c) hidrogel de PAAm reticulado com MBAAm.	
Figura 6 - .....	12
Esquema de duas liberações de droga sob aquecimento magnético. Em aquecimento magnético moderado causa o encolhimento do polímero termo-responsivo. E no aquecimento magnético intenso causa rupturas nas nanopartículas, liberando a droga.	
Figura 7 - .....	21
Parte real da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.23.	
Figura 8 - .....	21
Parte imaginária da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.24.	
Figura 9 - .....	22
Parte imaginária da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.25.	
Figura 10 - .....	24
Diagrama de Cole – Cole para $\epsilon$ no plano complexo para um único tempo de relaxação, (de Jesus, 2005).	
Figura 11 - .....	26
Diagrama de Cole – Cole para a equação de Davidson-Cole, (de Jesus, 2005).	
Figura 12 - .....	26
Diagrama de Cole – Cole para a equação de Havriliak-Negami, (de Jesus, 2005).	



Figura 13 - .....	31
(a) foto do porta-amostra litografado com SnO <sub>2</sub> ; (b) Representação esquemática do porta-amostra e do controlador de temperatura.	
Figura 14 - .....	34
Foto do microscópio DM - LP Leica com Câmera CCD – DXC – 107A Sony acoplada, e controlador de temperatura (Hotstage). Laboratório de Cristais Líquidos – DFI.	
Figura 15 - .....	35
Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan.	
Figura 16 - .....	37
Espectrofotômetro UV-Visible Cary 50 Conc com intervalo de leitura de 200 nm a 1100 nm.	
Figura 17 - .....	38
Tantec Contact Angle Meter.	
Figura 18 - .....	39
Foto do analisador de impedância Solartron SII260 acoplado a um computador - Laboratório de Cristais Líquidos – DFI.	
Figura 19- .....	40
Circuito RC paralelo.	
Figura 20 - .....	42
A = analisador; P = polarizador; S = amostra; $\theta$ = ângulo de polarização da luz incidente, $xy$ = plano cartesiano.	
Figura 21 - .....	43
Micrografias ópticas do hidrogel sem o cristal líquido em três temperaturas : (a) T = 15°C; (b) T = 23°C; (c) T = 35°C; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.	
Figura 22 - .....	45
Micrografias ópticas do hidrogel + 0,5% de cristal líquido em três diferentes temperaturas (a) T = 15°C; (b) T = 23°C; (c) T = 35°C; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.	
Figura 23 - .....	46
Micrografias ópticas do hidrogel + 1% de cristal líquido em três diferentes temperaturas: (a) T = 15°C; (b) T = 23°C; (c) T = 35°C; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.	

Figura 24 - .....	47
Micrografias ópticas do hidrogel + 3% de cristal líquido em três diferentes temperaturas: (a) $T = 15^{\circ}\text{C}$ ; (b) $T = 23^{\circ}\text{C}$ ; (c) $T = 35^{\circ}\text{C}$ ; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.	
Figura 25- .....	48
Microscopia óptica de luz polarizada da amostras em dois ângulos ( $\theta$ ) da polarização da luz incidente na temperatura de $15^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 26 - .....	49
Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de: (a) hidrogel de PAAm sintetizado com acetona; (b) hidrogel do ítem (a) com 0,5% de MBBA; (c) hidrogel do ítem (a) com 1,0% de MBBA; (d) hidrogel do ítem (a) com 3,0% de MBBA; Aumento de 500 vezes.	
Figura 27 - .....	50
Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis de PAAm sintetizado sem acetona; (a) Aumento de 400 vezes; (b) Aumento de 1000 vezes.	
Figura 28 - .....	51
Dependência da transmitância óptica com o comprimento de onda para as amostras. As medidas foram realizadas a $25^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 29 – .....	53
Comportamento da impedância do MBBA em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de $25,0\ \mu\text{m}$ ; $V = 100\text{mV}$ .	
Figura 30 – .....	54
Comportamento da impedância do hidrogel puro (2-1-0) em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de $25,0\ \mu\text{m}$ ; $V = 100\text{mV}$ .	
Figura 31 - .....	55
Comportamento da impedância do hidrogel + 0,5% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de $25,0\ \mu\text{m}$ ; $V = 100\ \text{mV}$ .	
Figura 32 - .....	55
Comportamento da impedância do hidrogel + 1% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de $25,0\ \mu\text{m}$ ; $V = 100\ \text{mV}$ .	
Figura 33 - .....	56
Comportamento da impedância do hidrogel + 3% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de $25,0\ \mu\text{m}$ ; $V = 100\ \text{mV}$ .	

Figura 34 - .....	57
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função da frequência. Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye; T = 15 °C.	
Figura 35 - .....	58
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função do logaritmo da frequência Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye; T = 23°C.	
Figura 36 - .....	58
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função da frequência. Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye; T = 35 °C.	
Figura 37 - .....	60
Diagramas de Cole-Cole dos compósitos formados de hidrogel e cristal líquido a T=15°C; (a) Hidrogel, (b) Hidrogel + 0,5% de MBBA, (c) Hidrogel + 1% de MBBA, (d) Hidrogel + 3% de MBBA. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Davidson-Cole e a linha contínua (azul) ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.	
Figura 38 - .....	61
Diagrama de Cole-Cole do CLT MBBA; T=15°C, T=23°C e T=35°C. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Debye.	
Figura 39 - .....	61
Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel; (a) T=15°C, (b) T=23°C e (c) T=35°C. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.	
Figura 40 - .....	62
Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+0,5% de MBBA; (a) T=15°C, (b) T=23°C e (c) T=35°C. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.	
Figura 41 - .....	62
Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+1% de MBBA; (a) T=15°C,(b) T =23°C e (c) T=35°C. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.	
Figura 42 - .....	62
Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+3% de MBBA; (a) T=15°C, (b) T=23°C e (c) T=35°C. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.	
Figura 43 - .....	63
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel de PAAM em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 15°C.	

Figura 44 - .....	63
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 23^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 45 - .....	64
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 35^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 46 - .....	65
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 15^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 47 - .....	65
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 23^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 48 - .....	66
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 35^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 49 - .....	67
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 15^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 50 - .....	67
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 23^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 51 - .....	68
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 35^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 52 - .....	69
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 15^{\circ}\text{C}$ .	
Figura 53 - .....	69
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; $T = 23^{\circ}\text{C}$ .	

Figura 54 - .....	70
Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 35°C.	
Figura 55 - .....	75
Tempo de relaxação versus temperatura. Hidrogel Hidrogel + 0,5 % de MBBA Hidrogel + 1% de MBBA Hidrogel + 3% de MBBA.	

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - .....	32
Concentrações de AAm, MBAAm e MBBA utilizadas nas soluções da síntese dos hidrogéis (A-M-Y).	
Tabela 2 - .....	56
Valores de impedância para as amostras de hidrogéis para $f > 2,0 \times 10^4$ Hz.	
Tabela 3 - .....	59
Valores da permissividade estática, da permissividade no infinito, da condutividade dc e o tempo de relaxação para o CLT MBBA em diferentes temperaturas.	
Tabela 4 - .....	64
Frequências de relaxação do hidrogel em função da temperatura.	
Tabela 5 - .....	71
Valores obtidos para os parâmetros ajustados a partir dos modelos para a permissividade elétrica; T= 15° C.	
Tabela 6 - .....	73
Valores obtidos para os parâmetros ajustados nas temperaturas 15, 25 e 35°C, utilizando o modelo que melhor satisfaz a medida experimental.	
Tabela 7 - .....	74
Valores obtidos para os parâmetros ajustados para o compósito formado por hidrogel e cristal líquido em diversas temperaturas utilizando o modelo Davidson-Cole.	
Tabela 8 - .....	74
Valores obtidos para os parâmetros ajustados para o compósito formado por hidrogel e cristal líquido em diversas temperaturas utilizando o modelo Havrilik-Negami.	

## Abreviaturas e Símbolos

AAm	Acrilamida
CLLs	Cristal líquido liotrópico
CLTs	Cristal líquido termotrópico
EI	Espectroscopia de Impedância Elétrica
IPN	Rede polimérica interpenetrante
MBAAm	N'-N'-Metileno-bis-acrilamida
MBBA	N-[(4-Metóxi-benzilideno)-4-(butil anilina)]
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOLP	Microscopia óptica de luz polarizada
PAAm	Poliacrilamida
PDLCs	Cristal líquido confinado em matriz polimérica
Semi-IPN	Rede polimérica semi-interpenetrante
$I/I_0$	Intensidade relativa de luz transmitida
$\epsilon^*$	Permissividade Elétrica Complexa
$\epsilon'$	Componente Real da Permissividade Elétrica Complexa
$\epsilon''$	Componente Imaginária da Permissividade Elétrica Complexa
$\epsilon_s$	Permissividade Elétrica Estática
$\epsilon_\infty$	Permissividade Elétrica em Altas Frequências
$\epsilon_r$	Permissividade Elétrica Relativa
$\epsilon_0$	Permissividade Elétrica no Vácuo
$\tau$	Tempo de relaxação

## Resumo

Os hidrogéis são materiais poliméricos baseados em redes tridimensionais (3D) hidrofílicas com vastas aplicações tecnológicas. As aplicações dos hidrogéis tem se expandido na última década devido a inserção (ou confinamento) de outros tipos de materiais na rede 3D, tal como partículas magnéticas, eletrocromicas, enzimas, cristais líquidos, partículas nanoestruturadas, entre outros, formando materiais compósitos. Tais compósitos apresentam, freqüentemente, as propriedades dos hidrogéis (hidrofilicidade, biocompatibilidade, etc.) e, ao mesmo tempo, as propriedades associadas ao material confinado na rede 3D. Nesta dissertação é estudado o comportamento eletro-óptico dos seguintes materiais: hidrogel de poliacrilamida (PAAm), cristal líquido termotrópico N-[(4-metóxi benzilideno)-4-(butil anilina)] (MBBA) e dos compósitos formados por mistura de hidrogel de PAAm/MBBA. Os hidrogéis foram sintetizados em ambiente selado por meio de polimerização fotoquímica radicalar do monômero acrilamida (AAm) na presença de MBBA e N',N'-metileno-bis-acrilamida (MBAAm). As investigações das propriedades eletro-ópticas se deram por meio das seguintes técnicas: espectroscopia de impedância elétrica (EIE), transmitância óptica, microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observado que o cristal líquido apresenta uma relaxação por momento de dipolo permanente, enquanto que o hidrogel e os compósitos hidrogel/MBBA apresentam duas relaxações, uma por relaxação dipolar e outra por movimentação iônica. Embora o tempo de relaxação do hidrogel apresente dependência com a temperatura, tal dependência desaparece no compósito hidrogel/MBBA. Esse é um fato relevante para futuras aplicações em dispositivos que não alterem a resposta eletro-óptica com a temperatura.

**Palavras-chave:** compósitos, hidrogel, cristal líquido, espectroscopia de impedância elétrica.

## Abstract

Hydrogels are materials based on hydrophilic tridimensional network (3D) with wide technological application. In the last decade the application has still more expanded due to the confinement on 3D matrix of materials such as magnetic particles, electrochromic moieties, enzymes, liquid crystals, nanostructured particles and others forming composites. Such composites present, often, the properties of hydrogels (hydrophilicity, biocompatibility, etc.) and, at same time, the properties associated to confined material on 3D network. In this dissertation, the electro-optic behaviors of following materials: polyacrylamide (PAAm) hydrogel, liquid crystal (MBBA) (N-[(4-methoxy benzilidene)-4-(buthyl aniline)]), a thermotropic liquid crystal, and composites obtained by the confinement of MBBA on PAAm 3D matrix. The hydrogels were synthesized in a sealed environment through photo-initiated radical polymerization chemical of acrylamide (AAm) monomers in presence of N',N'-methylene-bis-acrylamide (MBAAm). The investigations of electro-optical properties were performed by the use of following techniques: electrical impedance spectroscopy (EIS), optical transmittance, light polarized optical microscopy (LPOM) and scanning electron microscopy (SEM). Thus, it was observed that the MBBA liquid crystal presents relaxation through permanent dipole, and the hydrogel of PAAm and the composites, formed by mixture of hydrogel + MBBA, present two different relaxations, one by dipolar and other by ionic movement. In spite of the relaxation time of hydrogel presents temperature dependence, such dependence disappears on the composite hydrogel/MBBA. This is a relevant fact that can be considered for future application in devices that should not change the electro-optic response as the temperature is changed.

**Keywords:** composites, hydrogel, liquid crystal, electrical impedance spectroscopy.



## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1- Motivação, Objetivos e Apresentação do Trabalho

No contexto dos Fluidos Complexos, os Cristais Líquidos (CLs) são materiais curiosos que se destacam tanto do ponto de vista teórico quanto do tecnológico. Entre as aplicações tecnológicas desses materiais, os mostradores de informação (ou os chamados “displays”) são os mais conhecidos. Em relação aos sistemas poliméricos, os hidrogéis são materiais que possuem a propriedade de intumescimento e, por essa razão, também possuem um grande potencial tecnológico; especialmente em sistemas biológicos. No sentido de desenvolver um novo material, os grupos de pesquisa de Cristais Líquidos do DFI e de Polímeros e Compósitos do DQI, ambos da UEM, nos últimos quatro anos, vêm estudando a mistura de cristal líquido em hidrogel e obtendo resultados significativos. Entre estes, o de maior destaque foi a obtenção de um gel birrefringente; um fato descrito na dissertação de mestrado de Aouada (2005).

Nesse trabalho, no sentido de dar continuidade aos estudos existentes, investigou-se o comportamento elétrico do compósito formado por cristal líquido em hidrogel em função da frequência do campo elétrico externo, da temperatura e da concentração relativa de cristal líquido no compósito. A técnica experimental utilizada para atingir esse objetivo foi a Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) e as amostras utilizadas foram capacitores de vidro preenchidos com o material compósito. Além da EIE foram utilizadas outras técnicas experimentais complementares.

O presente trabalho está apresentado da seguinte forma:

No Capítulo 1, além dos objetivos, há uma breve descrição a respeito dos cristais líquidos, dos hidrogéis e de materiais compósitos.

No Capítulo 2 há uma sucinta descrição teórica a respeito de dielétricos e dos modelos teóricos: Debye, Davidson-Cole e Havriliak-Negami.

No Capítulo 3 são apresentadas as amostras, as técnicas experimentais e os procedimentos utilizados nessa investigação.

No Capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos.

No Capítulo 5 estão as conclusões.

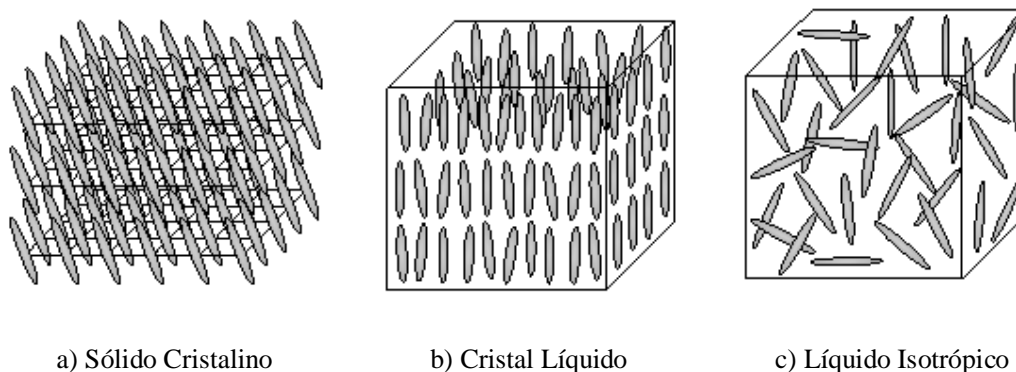
Por último são apresentadas as referências nas quais se baseiam este trabalho.

## 1.2- Cristais Líquidos

Em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer observou que um material conhecido como benzoato de colesterila apresentava dois pontos de fusão. Em seus experimentos, ao aumentar a temperatura de uma amostra sólida, observou que a mesma, numa dada temperatura, apresentava uma aparência turva e, aumentando a temperatura, o material transitava para outro estado com aparência transparente **(Reinitzer, 1888)**. Reinitzer enviou algumas amostras a Otto Lehmann, que as estudou com um microscópio equipado com um polarizador. Um ano depois, Lehmann denominou estas substâncias de cristais líquidos **(Lehmann, 1889)**

O termo cristal líquido significa um estado de agregação intermediário entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico, apresentando simultaneamente características de um líquido, como a fluidez, e propriedades anisotrópicas de um sólido **(Chandrasekhar, 1992)**.

Na Figura 1 é mostrado um esquema que representa, em termos de ordem orientacional, a diferença entre um sólido cristalino, um CL e um líquido isotrópico.



**Figura 1** - Esquema, em termos de ordem orientacional, mostrando a diferença entre sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.

Em geral, existem dois tipos de cristais líquidos: os termotrópicos e os liotrópicos (**Khoo, 1995**). Os cristais líquidos termotrópicos são de grande interesse na pesquisa básica e aplicações tecnológicas. Podemos citar como exemplo a utilização em diversos tipos de mostradores (displays) e sensores de temperatura.

Os cristais líquidos liotrópicos são sensíveis a vibrações mecânicas e, além disso, apresentam propriedades similares a membranas biológicas.

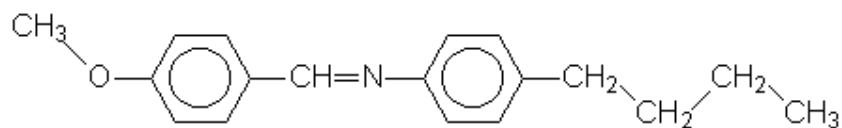
### 1.2.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são geralmente formados por moléculas alongadas (em forma de bastão) ou por moléculas discóticas (em forma de discos). Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e a pressão (**Chandrasekhar, 1992**). Estes cristais líquidos possuem uma ou mais fases dependendo da temperatura. Tal classificação é dividida em: nemática, esmética e colestérica (**de Gennes, 1974; Khoo, 1995**).

Apesar da grande maioria dos cristais líquidos termotrópicos serem constituída por moléculas em forma de bastões, em 1977 foi identificada outra variedade dessas substâncias, formadas por moléculas em forma de disco (cristais líquidos discóticos) (**Chandrasekhar, 1992**).

A maioria dos cristais líquidos discóticos pertence a duas categorias distintas: a colunar e a nemática. A fase colunar consiste num empilhamento aperiódico de discos; já a fase nemática apresenta um arranjo de discos orientacionalmente organizados.

O CLT apresentado nesse trabalho foi o N-[(4-metóxi benzilideno)-4-(butilanilina)], MBBA, cuja estrutura molecular em forma de bastão é representada na Figura 2.



**Figura 2** - Representação da molécula de CLT - MBBA.

As temperaturas de transição de fase do MBBA de sólido para nemático e nemático para isotrópico são 20°C e 43°C, respectivamente (**Nishizawa et al., 2005**).

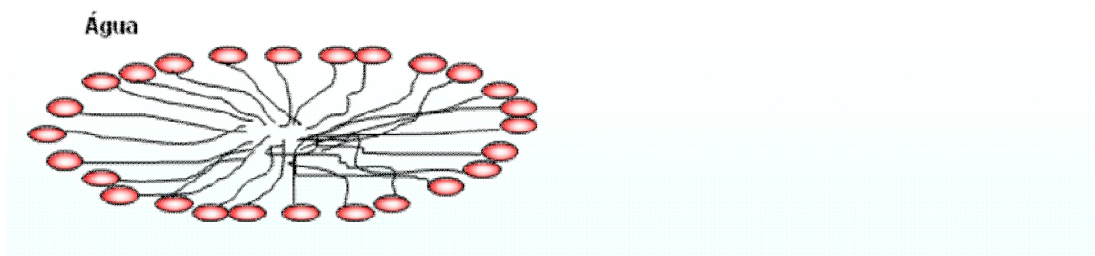
### 1.2.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são substâncias homogêneas obtidas a partir de misturas de moléculas anfifílicas e um solvente, que geralmente é a água. Diferentes fases e arranjos são formados com a variação da concentração dessas moléculas numa solução (**Khoo, 1995**).

As transições de fase neste sistema são obtidas em função das concentrações relativas dos componentes da mistura, além da pressão e da temperatura (**Petrov, 1974**).

Apesar de serem diferentes dos termotrópicos, quanto à natureza e aos processos de obtenção, os cristais líquidos liotrópicos apresentam algumas similaridades em suas propriedades e a classificação das mesofases para estes materiais é semelhantemente à dos termotrópicos (**Chandrasekhar, 1992**).

Na Figura 3 é mostrada a representação da estrutura de um corte de uma micela.



**Figura 3** - Agregado de moléculas anfifílicas; a parte polar localiza-se na superfície da micela, com as cadeias carbônicas voltadas para o interior.

### 1.2.3 - Classificação das mesofases

#### 1.2.3.1 - Fase Nemática

Na fase nemática as moléculas apresentam ordem orientacional, ou seja, seus eixos maiores se alinham preferencialmente ao longo de uma dada direção definida por um vetor  $\vec{n}$ , que é chamado de diretor.

#### 1.2.3.2 - Fase Esmética

A fase esmética é caracterizada por apresentar uma distribuição espacial com ordem superior à dos nemáticos e colestéricos. As moléculas apresentam forma de bastão e encontram-se compactadas em camadas empilhadas umas sobre as outras.

#### 1.2.3.3 - Fase Colestérica

Na mesofase colestérica, as moléculas se organizam em camadas e, similarmente aos nemáticos, apresentam uma direção preferencial média de orientação especificada pelo vetor diretor. As moléculas estão dispostas em camadas e ordenadas em direções ligeiramente diferentes (**de Gennes, 1974**).

Na Figura 4 é mostrado um esquema que representa, em termos de ordem orientacional, a diferença entre a fase nemática, fase esmética e fase colestérica dos cristais líquidos.



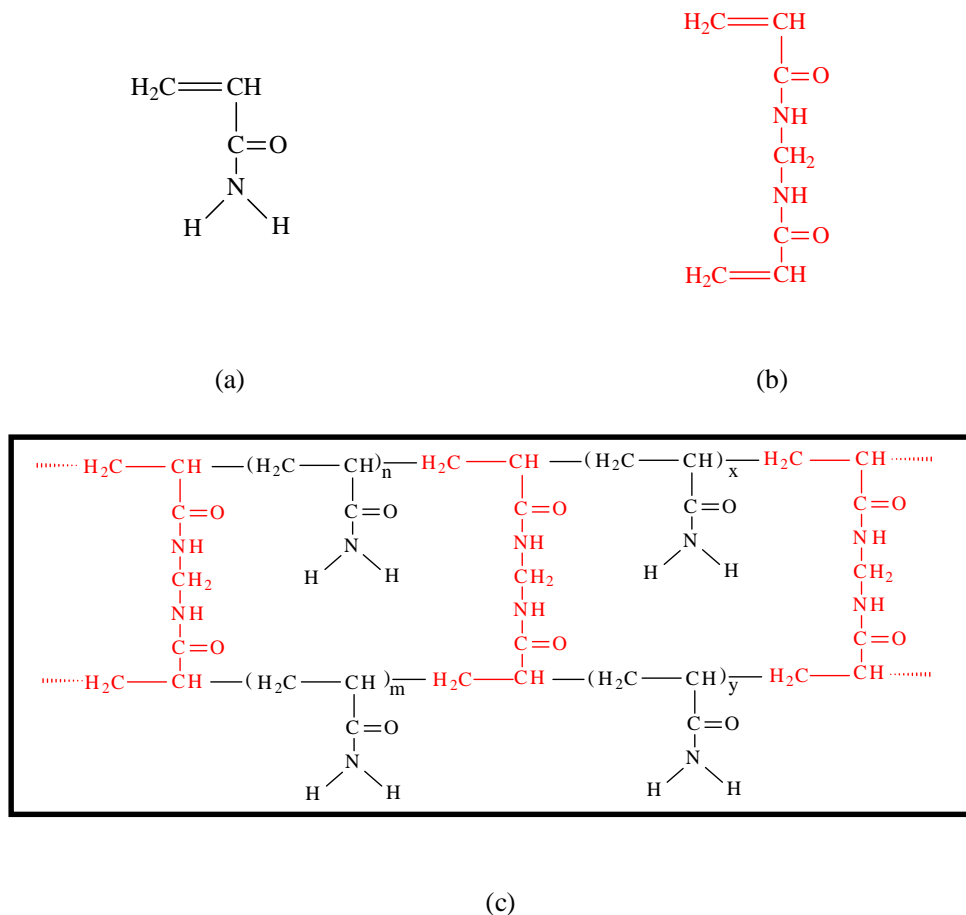
Por causa do caráter hidrofílico e biocompatibilidade, esta classe de materiais tem também uma vasta aplicação no campo biomédico e farmacêutico como sistemas de liberação controlada de fármacos, implantes de tecidos artificiais, lentes de contato, biossensores, imobilização de enzimas entre outras **(Kumaresh e Tejraj, 2002; Reis, 2003; Shapiro e Cohen 1997; Young et al., 1996)**.

Os hidrogéis, em geral, apresentam propriedades mecânicas pobres, quando comparados aos demais materiais poliméricos **(Muniz e Geuskens, 2001)**. Porém, a combinação de polímeros sintéticos por meio de redes interpenetradas ou redes semi-interpenetradas pode melhorar as propriedades físicas dos hidrogéis obtidos **(Zhang et al., 2004)**. Os polímeros de cadeias interpenetradas, ou IPN, são hidrogéis formados pela combinação de duas ou mais redes poliméricas em que, pelo menos, uma das redes é sintetizada na presença da outra. Se um só polímero está na forma reticulada e o outro em forma linear, o sistema é denominado semi-IPN **(Gangopadhyay, 2002)**.

Neste trabalho, os hidrogéis semi-IPN foram preparados através da copolimerização do monômero acrilamida (AAm) com o monômero N, N'-metileno-bis-acrilamida (MBAAm) usando o periodato de potássio como iniciador da reação na presença de cristal líquido MBBA.

Na Figura 5 são mostradas as estruturas dos monômeros AAm, MBAAm, bem como a estrutura química do hidrogel de PAAm reticulado com MBAAm **(Aouada, 2005)**.





**Figura 5** - a) monômero AAm; b) monômero MBAAm e c) hidrogel de PAAm reticulado com MBAAm.

#### 1.4 – Materiais Compósitos

Um compósito é um material formado pela combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes, diferentes na forma e na composição química, além de serem, na maioria dos casos, insolúveis um no outro. Geralmente, um compósito é formado por uma fase contínua, a matriz, e por uma fase dispersa, o reforço. As propriedades dos compósitos dependem da natureza dos materiais utilizados e do grau de ligação entre eles. Podem ser obtidos por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros.

O importante num material compósito é o efeito sinérgico que se observa no sistema, em que as suas propriedades finais são uma mistura melhorada das propriedades de seus componentes individualmente (**Callister, 2002**).

A contribuição de novos materiais, envolvendo os compósitos tem atingido os mais variados campos, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Uma das aplicações tecnológicas são os CLDP's (Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros) utilizados em “displays”.

#### **1.4.1 - Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros (CLDPs)**

O confinamento de cristais líquidos em matrizes poliméricas tem despertado um especial interesse devido às suas aplicações tecnológicas. Uma das aplicações mais conhecidas são os PDLC's (Polymer Dispersed Liquid Crystals) (**Liu et al., 2003; Drevensek-Olenik et al., 2006; Mucha, 2002**). Os PDLC's são materiais compósitos formados pela dispersão de micro gotas de CL em uma matriz polimérica e são utilizados em “displays” e em “cortinas eletrônicas”. Um filme de PDLC pode transitar da total transparência à opacidade com a aplicação de uma tensão elétrica (**Mucha, 2002**). Devido a isso, esses materiais são aplicados em displays para exibição de informações, conferindo-lhes a vantagem de dispensar o uso de polarizadores.

O mostrador consiste numa película muito fina, com algumas dezenas de micrometros de espessura de PDLC, entre duas camadas de um material transparente, cujas faces contém um filme metálico transparente, podendo ser ITO (Indium-Tin-Oxide) ou SnO<sub>2</sub> (dióxido de estanho) (**de Jesus, 2005**).

Outra forma de confinamento de materiais eletro-ópticos consiste em introduzi-los no interior de hidrogéis, o que resulta em diferentes propriedades com relação aos componentes puros. **Aouada et al (2005)** demonstrou que compósitos formados de

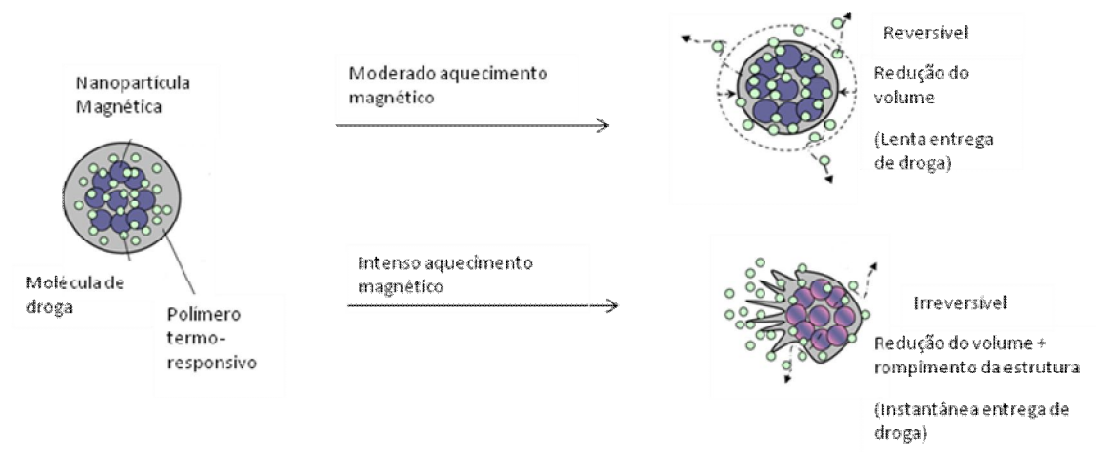
hidrogel de poliacrilamida e cristal líquido possuem birrefringência e uma dinâmica própria de ordenação.

#### 1.4.2 – Nanopartículas de ferro em Polímeros

Outro tipo de compósito a base de polímeros são os materiais compósitos formados de nanopartículas de ferro e hidrogéis poliméricos biocompatíveis. Estes sistemas podem ser utilizados em vários tipos de aplicações, tendo como exemplo, sua utilização como sensores e dispositivos para liberação controlada de fármacos. A interação entre hidrogéis poliméricos biocompatíveis e partículas magnéticas está sendo muito discutido na ciência de materiais e vários artigos foram publicados sobre esse assunto (**Satarkar e Hilt, 2008; Zhu et al., 2008; Hu, 2007 et al.; Yang et al., 2009**). Recentes estudos mostraram que nanocompósitos formados de hidrogéis termo-responsivos e óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) podem ser ativados através de estímulos externos como luz ou campo magnético e podem ser usados como sistemas de liberação de fármacos. Estes tipos de nanocompósitos são atualmente usados para várias aplicações médicas como, agente de contraste para ressonância magnética, liberação direcionada de drogas, tratamento de hipertermia e sensores de ambiente.

As nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) possuem propriedades multifuncionais como tamanho pequeno, superparamagnetismo e baixa toxicidade, etc. Porém estas nanopartículas tendem a se agregar devido às fortes atrações de dipolo-dipolo magnéticas entre as partículas. Assim, estabilizadores como surfactantes, óxidos ou combinações poliméricas com alguns grupos funcionais específicos são usados para modificar estas partículas e aumentar a estabilidade.

Uma possível aplicação magnética para nanomateriais a base de hidrogel responsivo é ilustrado na Figura 6 (**Liu et al., 2009**), para liberação controlada de fármacos (ou drogas)



**Figura 6** – Esquema de duas liberações de droga sob aquecimento magnético (Liu et al., 2009). Em aquecimento magnético moderado causa o encolhimento do polímero termo-responsivo. E no aquecimento magnético intenso causa rupturas nas nanopartículas, liberando a droga.

## Capítulo 2 – Teoria

### 2.1– Dielétricos

Os dielétricos, também chamados de isolantes, são os materiais que fazem oposição à passagem da corrente elétrica e podem exibir uma estrutura dipolar. Isto é, fazem uma separação das cargas elétricas positivas e negativas dentro da molécula. Como resultado, os materiais dielétricos são usados em isolamentos elétricos e em capacitores.

A aplicação do campo elétrico sobre o material dielétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, formando no material uma polarização elétrica. A polarização elétrica é estudada em função do campo elétrico que varia harmonicamente no tempo, através de sua função de transferência que no caso é a constante dielétrica (**Macdonald, 1987**). A resposta do material depende fortemente do campo elétrico aplicado.

A polarização de um material dielétrico pode ser induzida por (**Coelho, 1979**):

- polarização eletrônica: ocorre devido ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo, o tempo de resposta desse processo é da ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-16}$  s.
- polarização atômica: é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula. O tempo de resposta é da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-13}$  s.
- polarização dipolar: deve-se à orientação dos dipolos ao longo da direção do campo elétrico. O tempo de resposta desse processo é da ordem de  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  s (**Reitz e Milford, 1982**).

- polarização iônica: ocorre em materiais que contém cargas iônicas e respondem a um campo de baixa frequência. O tempo de resposta desse processo é da ordem de  $10^1$  a  $10^2$  s

A relaxação dielétrica de um sistema pode ser descrita através das equações de Debye. Na relaxação de Debye temos uma relaxação com apenas um tempo de relaxação, mas vários dielétricos apresentam relaxações diferentes da relaxação de Debye. Uma forma de descrevê-las é através do princípio da superposição, onde consideramos que a relaxação do sistema é formada por infinitas relaxações de Debye, de forma que existam infinitos tempos de relaxação **(Coelho, 1979)**.

## 2.2 - Polarização

Quando submetemos um material dielétrico à ação de um campo elétrico uniforme, o dielétrico se polariza. Os íons experimentam a influência combinada do campo que tende a acumular as cargas nos eletrodos, e a difusão térmica, que tende a se opor a esta acumulação.

O material contém uma densidade de carga  $\rho(x)$  que só depende da largura  $x$ , sendo equivalente a um grande dipolo **(Coelho, 1979)**.

$$\mu = \int x \rho(x) dx \quad (2.1)$$

Se a direção de polarização é invertida, a distribuição de carga é direcionada lentamente a um novo estado fixo e a amostra se torna equivalente a um dipolo oposto ( $-\mu$ ). A lenta mudança de dipolo é um relaxamento, o qual será investigado matematicamente, usando algumas suposições.

Suposições:

(a) Só um tipo de íon pode se mover em um contínuo de permissividade  $\epsilon$ .

(b) A intensidade do campo aplicado é tão fraca que o sistema permanece linear, e espaço e variáveis de tempo podem ser separados.

Cargas de ambos os sinais são normalmente móveis e com mobilidades diferentes. Elas se recombinaem de certa forma nos eletrodos e entre elas. Os resultados respondem quantitativamente por estas mudanças, mas não altera os passos principais da derivação seguinte que é determinado aqui como um exemplo.

Consideraremos  $n_0$  a concentração uniforme de cargas móveis (com a mesma densidade de cargas negativas) na ausência de um campo aplicado, e  $\mu$  seja a mobilidade destas cargas positivas.

A placa do material localizada entre os planos  $x = -d$  e  $x = +d$  responde a um campo elétrico alternado da seguinte forma:

$$E_a = E_a e^{j\omega t}, \quad (2.2)$$

onde  $E_a$  satisfaz suposição (b) acima.

Sob a ação combinada do campo aplicado e de difusão, a concentração de carga em  $x$  é pouco diferente de  $n_0$ , de forma que, no estado de corrente alternada, a diferença  $n - n_0$  oscila à mesma frequência com o campo aplicado, onde:

$$n(x, \tau) = n_0 + v(x) e^{j\omega t} \quad (2.3)$$

Da mesma maneira, o potencial  $V(x, t)$  e o campo  $E(x, t)$  possuem as respectivas formas:

$$V(x, t) = \varphi(x) e^{j\omega t} \quad (2.4)$$

e

$$E(x, t) = E_a(x)e^{j\omega t} \quad (2.5)$$

Claro que os fatores  $v(x)$ ,  $\varphi(x)$  e  $E(x)$  são quantidades complexas, por causa das trocas de fase.

Para calcular a permissividade complexa efetiva  $\varepsilon^*$  do material, primeiro deriva-se a equação de conservação de carga. Esta equação reduz a uma equação diferencial de segunda-ordem simples para  $v(x)$ , que pode ser resolvida. De  $v(x)$ , a densidade de carga, e subseqüentemente a amplitude de polarização  $P(\omega)$  pode ser obtida calculando o momento de dipolo efetivo por volume de unidade. Finalmente, para isto pode ser mostrado dos teoremas mencionados acima que:

$$\varepsilon^* = \varepsilon + \frac{P(\omega)}{E_a} \quad (2.6)$$

### 2.3 – Relaxação Dielétrica

A espectroscopia dielétrica mede a permissividade complexa relativa de materiais em uma grande faixa de freqüências. A permissividade complexa relativa  $\varepsilon^*$  é definida conforme:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon + \frac{k}{j\varepsilon_0} \quad (2.7)$$

Onde  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são, respectivamente, a parte real e imaginária de  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon$  é a permissividade relativa  $\varepsilon = \varepsilon'$ ,  $k$  é a condutividade (ac),  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $\omega$  é a freqüência angular do campo externo ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  é a freqüência), e  $j = (-1)^{1/2}$ .



Uma única relaxação dielétrica é caracterizada por um grupo de parâmetros (chamados parâmetros de relaxação):  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_\infty$  que são as permissividades relativas em alta e baixa frequência, respectivamente,  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  a intensidade da relaxação (ou a magnitude da relaxação),  $f_0$  a frequência característica,  $\tau$  ( $\tau = (2\pi f_0)^{-1}$ ) é o tempo de relaxação (Asami, 2002).

## 2.4 – Equações da Permissividade Elétrica Complexa

A seguir serão apresentados três modelos teóricos utilizados no estudo da relaxação dielétrica. O modelo de Debye foi o primeiro modelo a propor uma análise teórica para o comportamento dos materiais contendo moléculas com dipolo permanente. Outros modelos empíricos foram construídos a partir das correções do modelo de Debye como o modelo de Davidson-Cole e Havriliak-Negami.

### 2.4.1 - A Equação de Debye

As equações de Debye descrevem as propriedades de um material dielétrico em campos elétricos alternados e podem ser utilizadas em soluções líquidas ou sólidas que possuam dipolos elétricos. Considerando que a constante de equilíbrio de um campo elétrico externo é atingida exponencialmente com o tempo e assumindo que a função de decaimento é  $\alpha(t)$ ,

$$\alpha(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (2.8)$$

Onde  $\tau$  é o tempo de relaxação. Esta hipótese pode ser demonstrada pela equação 2.9 onde  $E(t)$  é o campo elétrico e  $D(t)$  é o deslocamento

$$D(t) = \varepsilon_{\infty}E(t) + \int_{-\infty}^t E(u)\alpha(t-u)du \quad (2.9)$$

A equação 2.8 pode ser transformada em uma equação diferencial com relação ao tempo.

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\alpha(t), \quad (2.10)$$

Integrando e multiplicando a equação 2.9 por  $\tau$  temos

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} = \varepsilon_{\infty}\tau \frac{dE(t)}{dt} + \tau\alpha(0)E(t) - \int_{-\infty}^t E(u)\alpha(t-u)du \quad (2.11)$$

Somando as equações 2.9 e 2.11 obtemos

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \varepsilon_{\infty}E) + (D - \varepsilon_{\infty}E) = \tau\alpha(0)E \quad (2.12)$$

Para determinar a constante  $\alpha(0)$  considerou-se um campo elétrico constante em equilíbrio. Isto significa que:

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \varepsilon_{\infty}E) = 0, \quad D = \varepsilon_s E,$$

Da equação 2.12 temos que:

$$\tau\alpha(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad (2.13)$$

Inserindo a equação 2.13 na equação 2.12 obtemos:

$$\tau \frac{d}{dt}(D - \varepsilon_{\infty}E) + (D - \varepsilon_{\infty}E) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})E \quad (2.14)$$

Somando-se  $D(t)$  com  $E(t)$  encontra-se uma equação diferencial sobre a hipótese de que a função de decaimento  $\alpha(t)$  é dada pelas equações 2.8 e 2.13.

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2.15)$$

Ao utilizar a equação 2.14 na aproximação do equilíbrio de um capacitor, dois casos são considerados:

(a) Cargas constantes sobre as placas do capacitor, onde:

$$\frac{dD}{dt} = 0, \quad D = D_0$$

E da equação 2.14, temos

$$\tau' \frac{dE}{dt} + E = \frac{D_0}{\varepsilon_s}, \quad D_0 - \varepsilon_s E \propto e^{-t/\tau'} \quad (2.16)$$

Onde

$$\tau' = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau \quad (2.17)$$

(b) Tensão constante nas placas do capacitor, onde:

$$\frac{dE}{dt} = 0, \quad E = E_0$$

A equação 2.14 resulta em

$$\tau \frac{d}{dt} + D = \varepsilon_s E_0, \quad D_0 - \varepsilon_s E_0 \propto e^{-t/\tau} \quad (2.18)$$

Ambos os casos levam a uma aproximação exponencial do equilíbrio. Em campos periódicos assume-se que  $E$  é representado pela equação

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.19)$$

Introduzindo a permissividade dielétrica complexa  $\varepsilon^*$  (equação 2.20), em que  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  correspondem, respectivamente, a parte real e a parte imaginária da permissividade complexa.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.20)$$

Encontramos que

$$\frac{dE}{dt} = -i\omega E, \quad D = \varepsilon(\omega)E, \quad \frac{dD}{dt} = -i\omega\varepsilon(\omega)E \quad (2.21)$$

Introduzindo a equação 2.14 temos

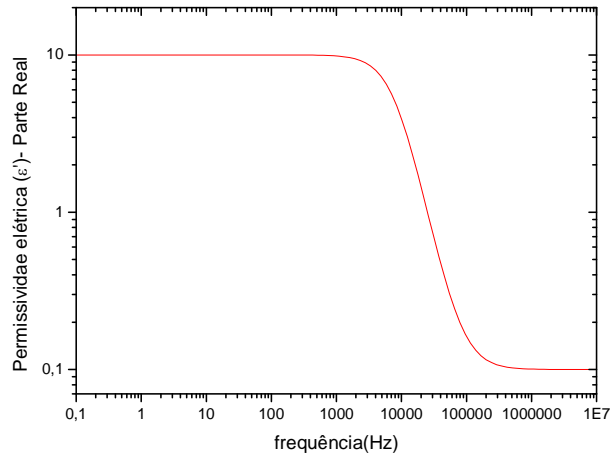
$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (2.22)$$

Separando a equação 2.22 nas partes real e imaginária de acordo com a equação 2.20 obtemos as equações de Debye para a permissividade elétrica complexa onde  $\tau$  é o tempo de relaxação

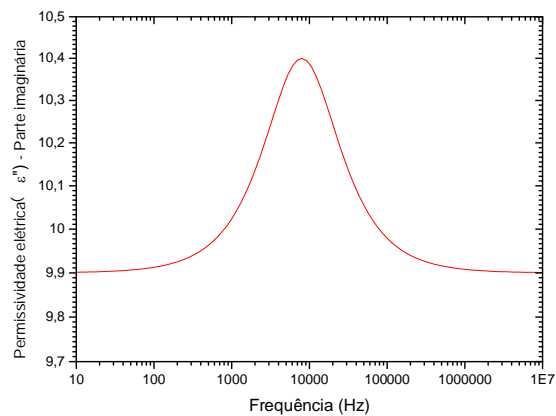
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.24)$$

Os gráficos das equações 2.23 e 2.24 podem ser representados através das Figuras 7 e 8 onde obtemos as curvas das permissividades real e imaginária da permissividade elétrica complexa.



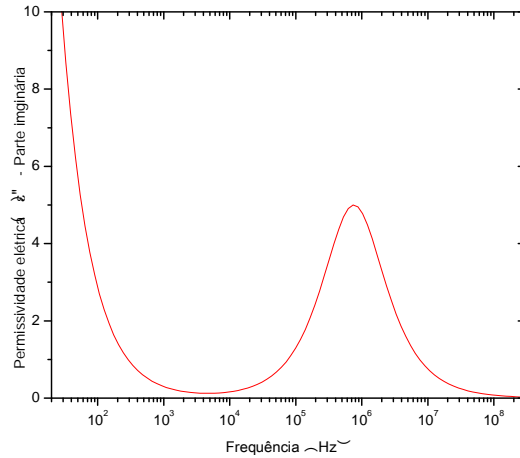
**Figura 7** – Parte real da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.23.



**Figura 8** – Parte imaginária da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.24.

A componente imaginária da permissividade elétrica com a adição do termo de condutividade  $k$  (Figura 9) é dada por:

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} + \frac{k}{\omega} \quad (2.25)$$



**Figura 9** – Parte imaginária da permissividade elétrica de um sistema hipotético em função da frequência; modelo de Debye; Equação 2.25.

#### 2.4.2 - A Equação de Davidson-Cole

A partir da equação de Debye, Cole e Davidson generalizaram  $\varepsilon^*(\omega)$  obtendo a seguinte expressão:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+j\omega\tau)^\beta} \quad (2.26)$$

onde:

$$0 < \beta < 1$$

Separando-se as partes real e imaginária da equação (2.26), obtêm-se:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\Delta\varepsilon) \cos(\beta\theta) \cos^\beta \theta \quad (2.27)$$

$$\varepsilon'' = (\Delta\varepsilon) \operatorname{sen}(\beta\theta) \cos^\beta\theta \quad (2.28)$$

$$\text{Sendo } \theta = \tan^{-1}(\omega\tau)$$

### 2.4.3 – A Equação de Havriliak–Negami

Havriliak e Negami propuseram o seguinte modelo para a permissividade elétrica

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(j\omega\tau)^{(1-\alpha)}]^\beta} \quad (2.29)$$

$$\text{Onde: } 0 < \alpha < 1, \quad 0 < \beta < 1$$

O modelo proposto pela equação (2.29) é claramente uma generalização dos modelos de Cole–Cole e Cole–Davidson, quando  $\alpha = 1$  e  $\beta = 1$ , respectivamente.

Se separarmos as partes real e complexa da equação (2.29), teremos:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + r^{-\beta/2}(\Delta\varepsilon) \cos(\beta\theta) \quad (2.30)$$

e

$$\varepsilon'' = r^{-\beta/2}(\Delta\varepsilon) \operatorname{sen}(\beta\theta) \quad (2.31)$$

Onde:

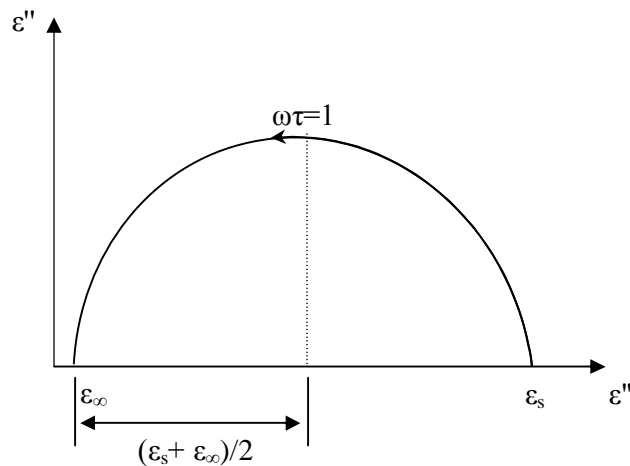
$$r = [1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}(\alpha\pi/2)]^2 + [(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\alpha\pi/2)]^2$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}(\alpha\pi/2)}$$

Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  das equações de Havriliak-Negami e Davidson-Cole são parâmetros de ajuste relacionados aos vários tempos de relaxação.

## 2.5 - Diagrama de Cole-Cole

O diagrama de Cole–Cole consiste em representar a parte imaginária da permissividade elétrica ( $\epsilon''$ ), complexa em função da parte real ( $\epsilon'$ ). Se o comportamento da permissividade elétrica segue as equações de Debye, na representação de Cole–Cole, obtém-se um semicírculo como ilustrado na Figura 10.



**Figura 10** - Diagrama de Cole – Cole para  $\epsilon$  no plano complexo para um único tempo de relaxação, (de Jesus, 2005).

O diagrama de Cole–Cole permite uma análise relativamente rápida das propriedades elétricas do material. Nos pontos onde o arco cruza o eixo de  $\epsilon'$  obtemos os valores de  $\epsilon_\infty$  e  $\epsilon_s$ . O ponto de máximo corresponde ao ponto onde  $\omega\tau = 1$ .

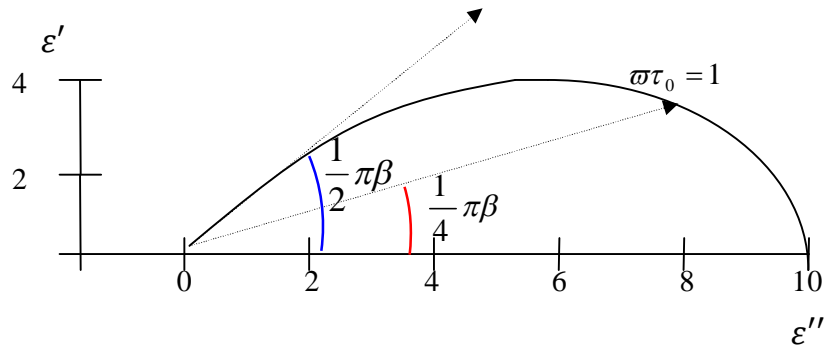


Alguns efeitos podem alterar o formato do diagrama de Cole–Cole, resultando em arcos circulares com o centro localizado abaixo do eixo horizontal ou arcos distorcidos.

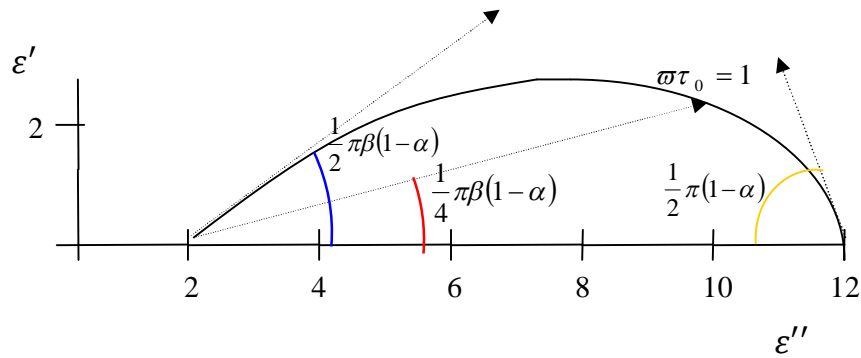
Algumas propriedades elétricas do material estão relacionadas com o diagrama de Cole–Cole da seguinte maneira:

- a) O arco não passa pela origem, ou porque existem outros arcos em regiões de frequências maiores e/ou porque  $\epsilon_{\infty} > 0$ .
- b) O centro de um semicírculo frequentemente desloca-se para baixo do eixo horizontal, devido a não homogeneidade na distribuição dos elementos constituintes do material. Conseqüentemente, haverá uma distribuição de tempos de relaxação, representada por um valor médio, e não devido a um único valor de  $\tau$ .
- c) Os arcos podem estar substancialmente distorcidos por outras relaxações cujas constantes de tempo médio estão dentro de duas ordens de grandeza ou menos **(Macdonald, 1987)**.

Nas Figuras 11 e 12 são ilustrados os diagramas de Cole-Cole para as equações de Davidson-Cole e Havriliak-Negami.



**Figura 11-** Diagrama de Cole – Cole para a equação de Davidson-Cole, (de Jesus, 2005).



**12 -** Diagrama de Cole – Cole para a equação de Havriliak-Negami, (de Jesus, 2005).

## 2.6 - Influência de Múltiplos Tempos de Relaxação

O diagrama  $\varepsilon''(\varepsilon')$  de muitas moléculas polares na fase líquida é de fato um semicírculo do tipo de Cole-Cole. Isto é verdade para a maioria dos alcoóis desidratados, e de soluções de moléculas polares simétricas, como clorobenzeno, em um solvente não polar (benzeno, alcanos, etc.).

Muitos espectros  $\epsilon''(\epsilon')$  divergem, porém, de um semicírculo de Cole-Cole. O valor de máximo de  $\epsilon''$  é  $\epsilon'' < \frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  e o diagrama pode ou não ter um eixo de simetria.

Esta divergência de um semicírculo de Cole-Cole normalmente é explicada assumindo que não há somente um tempo de relaxação, mas uma distribuição contínua. Isto acontece quando há diferentes tipos de dipolos, cada um com seu tempo de relaxação característico. Este também é o caso com moléculas longas idênticas nas quais o momento de dipolo permanente não está alinhado com o eixo molecular longo. Por exemplo, se a molécula está alinhada com o campo, só a componente longitudinal do momento de dipolo é ativa no relaxamento, e a molécula tende a girar sobre um eixo molecular curto, com um tempo de relaxamento longo, devido a forças inerciais e viscosas. Reciprocamente, se a molécula é perpendicular ao campo, a componente transversal  $\mu_1$  do dipolo é ativa, de forma que a molécula relaxa girando bastante depressa sobre seu eixo longo, desde que forças inerciais e viscosas sejam menores nesta configuração.

Considerando que as moléculas são orientadas ao acaso em relação ao campo, o tempo de relaxação em uma grande quantidade de moléculas é distribuído entre esses dois casos extremos que há pouco foram considerados. Se nós chamamos  $f(\tau)$  número relativo de moléculas que têm um tempo de relaxação entre  $(\tau)$ , e  $\tau + d\tau f(\tau)$  é a função de distribuição normalizada do tempo de relaxação.

Para uma determinada função de distribuição, há uma permissividade complexa correspondente:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \left( \frac{f(\tau)}{1+j\omega\tau} \right) \quad (2.18)$$

Os limites da integral não têm nenhum significado físico que poderia ser entre  $\tau_{min}$  e  $\tau_{max}$ , mas usando zero a  $\infty$  o tratamento matemático é mais simples.

Reciprocamente, determinado o diagrama de Cole-Cole, é possível, em princípio, achar a função de distribuição correspondente  $f(\tau)$  pela integral de Taylor e da função de distribuição  $f(\tau)$ , é possível derivar a razão entre os eixos moleculares principais.

Porém, a complexidade deste cálculo não é justificada pelo significado físico dos resultados que negligenciam as interações multipolares entre uma molécula e sua vizinhança e as possíveis interações dentro de uma determinada molécula.

Outro teste que pode ser feito em um diagrama de Cole-Cole em baixa e alta frequência é tentar descrever a relaxação em termos de um número finito de processos de relaxações de Debye. Considerando o exemplo mais simples de duas relaxações de Debye:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_1}{1+j\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_2}{1+j\omega\tau_2}, \quad (2.19)$$

onde  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  obedecem à condição para frequências muito baixas:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2.20)$$

O diagrama completo que corresponde à equação (2.13) é construído ponto a ponto usando:

$$\tan \alpha_1 = \omega\tau_1 \text{ e } \tan \alpha_2 = \omega\tau_2 \quad (2.21)$$

Reformulando temos:

$$\frac{\tan \alpha_2}{\tan \alpha_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (2.22)$$

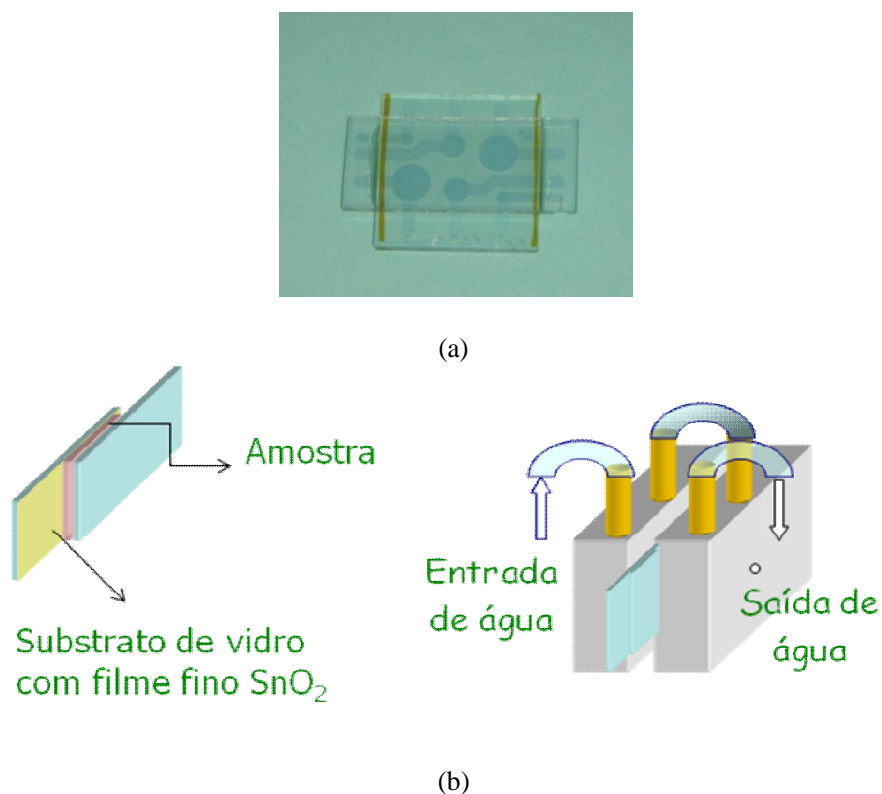
O diagrama difere significativamente de um semicírculo se os dois tempos de relaxação forem muito diferentes um do outro (**Coelho, 1979**).

## Capítulo 3 – Amostras e Técnicas Experimentais

### 3.1 - Porta-Amostra

O porta-amostras consiste de um capacitor de placas planas de vidro recoberto com filme de  $\text{SnO}_2$  com espaçador de  $25 \mu\text{m}$ . Os capacitores são fabricados pelo CenPRA ( Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Campinas - SP). Nestes capacitores, a área e a espessura foram sistematicamente controladas por métodos industriais desenvolvidos pelo CenPRA. A espessura foi determinada utilizando-se duas técnicas básicas, interferometria e microscopia óptica. O  $\text{SnO}_2$  é depositado sobre os substratos de vidro pela técnica de decomposição de vapores. Em um dos substratos foram gravados, através do processo de litografia, capacitores com geometrias circulares de áreas diferentes.

A área circular maior é  $\sim 33\text{mm}^2$ . A temperatura da amostra foi controlada utilizando-se uma câmara de alumínio, com abertura para o encaixe do capacitor. A essa câmara conectou-se, através de mangueiras, um banho de água termostaticada. Toda a câmara de alumínio é recoberta com isolante térmico (teflon) para garantir a estabilidade térmica desejada. Na Figura 13 é mostrada a foto do porta-amostras litografado com  $\text{SnO}_2$  e a representação esquemática do dispositivo para o controle de temperatura.



**Figura 13** - (a) foto do porta-amostras litografado com SnO<sub>2</sub>; (b) Representação esquemática do porta-amostras e do controlador de temperatura.

### 3.2 – Sínteses das Amostras

Para a síntese do hidrogel foi preparada uma solução aquosa (20% de água e 80% de acetona) de KIO<sub>4</sub> ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ). À solução foi adicionado o monômero acrilamida (AAm), o agente reticulante MBAAm, e para o compósito foi adicionado ao hidrogel o cristal líquido (MBBA). As concentrações estão apresentadas na Tabela 1. Esta solução foi mantida sob agitação (~15 minutos) e após a homogeneização borbulhou-se N<sub>2</sub> durante 15 minutos para desoxigenação. A mistura foi inserida em um capacitor de vidro recoberto com filme de SnO<sub>2</sub> (CenPRA) com espessador de 25  $\mu\text{m}$ .. Após o preenchimento do capacitor, a amostra foi selada e exposta por 40 minutos em lâmpada de vapor de Hg ( $\lambda(= 254 - 580 \text{ nm})$ ) para promover a reticulação do hidrogel.

Durante a exposição a amostra foi fixada a 20cm da lâmpada. Para a caracterização das amostras foi adotada a notação (A-M-X), onde A é a concentração molar de AAm, M é a concentração de MBAAm (% molar em relação a AAm) e X é a quantidade de MBBA (em % v/v).

**Tabela 1** - Concentrações de AAm, MBAAm e MBBA utilizadas nas soluções da síntese dos hidrogéis (A-M-X).

Hidrogel (2-1-X)	AAm (mol L <sup>-1</sup> )	MBAAm (mol L <sup>-1</sup> )	MBBA (% v/v)
(2-1-0,0)	2,0	0,02	0,0
(2-1-0,5)	2,0	0,02	0,5
(2-1-1,0)	2,0	0,02	1,0
(2-1-3,0)	2,0	0,02	3,0

Em uma síntese anterior foi utilizado apenas a água como solvente na síntese das amostras. Porém, devido à falta de homogeneidade do cristal líquido no hidrogel foi necessário adicionar a acetona para melhorar a solubilidade do cristal líquido. A adição da acetona melhorou a solubilidade do material e também reduziu o tempo de estabilização da amostra de aproximadamente 27 dias para aproximadamente 7 dias.

### 3.3- Caracterização das Amostras

A seguir, serão descritas, resumidamente, as técnicas utilizadas neste trabalho: Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrofotometria de Transmitância Óptica (ETO), Ângulo de contato e Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE).



### 3.3.1- Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) é a técnica mais utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas e está relacionada à observação das diferentes texturas que estas substâncias podem exibir em cada uma de suas fases, fornecendo assim a caracterização óptica das amostras.

O microscópio utilizado neste trabalho (Microscópio DM - LP Leica com Câmera CCD – DXC – 107A Sony acoplada, do Laboratório de Cristais Líquidos – DFI (Figura 14) possui um prato graduado giratório circular e dois polarizadores. Um polarizador fica situado na base do microscópio, e o outro que fica localizado acima da lente objetiva, é denominado analisador. O porta-amostra é colocado entre os dois polarizadores. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. Ao passar pela amostra, a luz sofre modificações no seu plano de polarização em virtude da anisotropia óptica do material, revelando texturas típicas de cada fase do material. O microscópio utilizado também possui um controlador de temperatura (Hotstage), que foi fixada em: 15°C, 23°C e 35°C. As texturas das amostras foram obtidas com uma ampliação de 200 vezes.



**Figura 14** – Foto do microscópio DM - LP Leica com Câmera CCD – DXC – 107A Sony acoplada, e controlador de temperatura (Hotstage). Laboratório de Cristais Líquidos – DFI.

### 3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. O material a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Nesse trabalho as imagens das superfícies das amostras foram obtidas através de elétrons retroespalhados (**Murr, 2008**), e estas imagens permitiram efetuar as análises das propriedades morfológicas das superfícies. Para efetuar as análises das propriedades morfológicas da superfícies do hidrogel e dos compósitos, as amostras foram inseridas em porta-amostras de vidro com espaçamento

de aproximadamente 0,5mm. Após o preenchimento, retirou-se uma das placas e, com uma pinça, descolou-se cuidadosamente o filme do hidrogel/compósito. Para a realização das análises, tanto os filmes de hidrogel quanto dos compósitos foram congelados por imersão em nitrogênio líquido. Posteriormente, foram liofilizadas utilizando o equipamento Christ gefriertrocknungsanlagen. Durante a liofilização, a temperatura foi mantida em  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  e este processo permaneceu por aproximadamente 4 horas. Após a liofilização, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las eletricamente condutoras. As micrografias dos hidrogéis foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan (Figura 15).



**Figura 15** - Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo SS-550 Superscan.

### **3.2.3 – Espectrofotometria de Transmitância Óptica**

Espectrofotometria na região UV-VIS é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas.

Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. Além disso, constitui-se em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e a velocidade de reações (**Rocha e Teixeira, 2004**).

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem se:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = Ebc \quad (3.1)$$

onde **A** é a absorvância, **I<sub>0</sub>** é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar (**E**) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

Neste trabalho as medidas de transmitância óptica nas amostras (hidrogel, cristal líquido MBBA e compósitos) foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C), utilizando um espectrofotômetro UV-Visible Cary 50 Conc com intervalo de leitura de 200 nm a 1100 nm (Figura 16). Assim, obtivemos os espectros de transmitância da amostra em função do comprimento de onda para toda a região do visível.



**Figura 16** - Espectrofotômetro UV-Visible Cary 50 Conc com intervalo de leitura de 200 nm a 1100 nm.

### 3.2.4 - Ângulo de contato

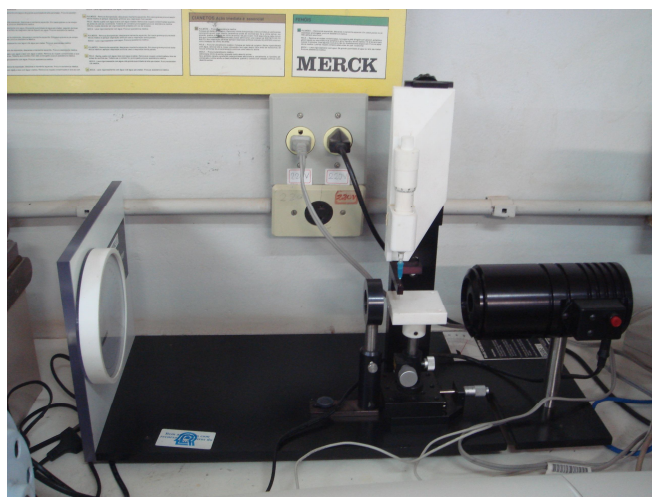
Quando a gota de um líquido é colocada sobre uma superfície, forças de atração entre sólido e líquido tendem a aumentar a área de contato e esta tendência é contrabalanceada pela tensão superficial que tende a manter a área superficial mínima, pelas forças de atração entre as moléculas líquido-gás. O ângulo formado entre a interface esférica líquido-gás e a interface sólido-líquido é denominado ângulo de contato.

Para ângulos de contato com gotas de água com valores próximos de zero a superfície pode ser denominada hidrofílica e para ângulos próximos e acima de  $90^\circ$ , hidrofóbica.

Neste trabalho o hidrogel (2-1-0,0), e os compósitos (2-1-0,5), (2-1-1,0) e (2-1-3,0) foram intumescidos por 24 horas. Após esse período, foi retirado o excesso de água com um lenço de papel e foi medido o ângulo de contato destas amostras através da deposição de uma gota de água destilada sobre a superfície. Após depositar uma gota de 1 ml, aguardou-se o tempo de 5 minutos para realizar a medida do ângulo de contato.

Para tal medida, utilizou-se o aparelho Tantec Contact Angle Meter, ilustrado na Figura 17.

Esta técnica foi utilizada somente como um complemento para saber se a introdução do cristal líquido MBBA altera o sistema que foi sintetizado com a acetona.



**Figura 17** - Tantec Contact Angle Meter.

### **3.2.5- Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE)**

A EIE tem se destacado como uma excelente técnica em aplicações na eletroquímica e na ciência de materiais (Macdonald, 1987; Oliveira et al., 2009; Hoetink et al., 2002; Ayliffe et al., 1999). É um método relativamente novo e poderoso de caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores (Sun et al., 2007). Ela pode ser usada para investigar as dinâmicas de ligações ou mobilidade de carga no volume ou na superfície de alguns tipos de materiais líquidos ou sólidos: iônicos, semicondutores, “blendas” iônicas ou eletrônicas, e também isolantes (dielétricos). A técnica de EIE baseia-se na análise da resistência que materiais sólidos ou líquidos apresentam à

passagem de corrente ( $I$ ) ao serem submetidos a um potencial ( $V$ ), aplicado em uma larga faixa de frequências, geralmente entre  $10^{-2}$  e  $10^7$  Hz (Macdonald, 1987).

Em muitos materiais, principalmente aqueles tidos como isolantes, a impedância varia com a frequência da tensão aplicada e com a temperatura. Além dessas variáveis, há outras envolvendo, inclusive, as características estruturais do material. A análise do comportamento da impedância de um dado material em função da frequência é denominada espectroscopia de impedância (Macdonald, 1987).

Se conhecermos a impedância de um sistema, podemos então determinar suas componentes real e imaginária, representadas por  $Z'$  e  $Z''$ . Também, de posse dos valores da impedância podemos determinar o valor da permissividade elétrica complexa.

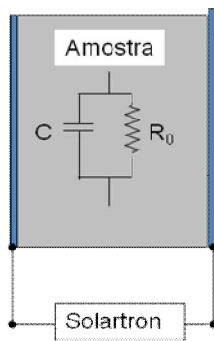
Com o intuito de se obter respostas quanto às propriedades elétricas das amostras estudadas nesse trabalho, realizamos medidas de impedância elétrica (EI) em função da frequência e da temperatura. Utilizamos um analisador de impedância Solartron SI1260 do Laboratório de Cristais Líquidos – DFI (Figura 18).



**Figura 18** – Foto do analisador de impedância Solartron SI1260 acoplado a um computador - Laboratório de Cristais Líquidos – DFI.

Lembrando que as amostras foram inseridas em um capacitor de vidro recoberto com SnO<sub>2</sub>. A espessura do capacitor foi de 25 μm. Aplicamos uma tensão de 100 mV nos terminais do capacitor e a frequência da tensão variou de 0,01 Hz a 32 MHz. A temperatura foi fixada em 15, 23 e 35 °C.

O capacitor preenchido com a amostra funciona como um circuito RC em paralelo, descrito pela Figura 19.



**Figura 19-** Circuito RC paralelo.

O analisador de impedância Solartron SI1260 mede os parâmetros da resistência  $R_0(\omega)$  e da capacitância  $C(\omega)$ . Através destas medidas o analisador calcula a admitância  $Y$  e a impedância  $Z$ , onde:

$$Y = \frac{1}{R_0(\omega)} + j\omega C(\omega) \quad (3.2)$$

e

$$Z = \frac{1}{Y} \quad (3.3)$$



A admitância fornece também as permissividades real e imaginária:

Sendo  $Y$  representada da seguinte forma:

$$Y = [\varepsilon''(\omega) + j\varepsilon'(\omega)]\omega C_0 \quad (3.4)$$

e:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3.5)$$

Os capacitores (porta amostras) utilizados neste trabalho foram confeccionados com área ( $A$ ) e largura ( $d$ ) controladas, como visto na seção 3.1. Sendo  $A$  a área do capacitor e  $d$  a distância entre as placas e  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo

$$(\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}).$$

As permissividades real relativa  $\varepsilon'_r$  e imaginária relativas  $\varepsilon''_r$  são dadas por:

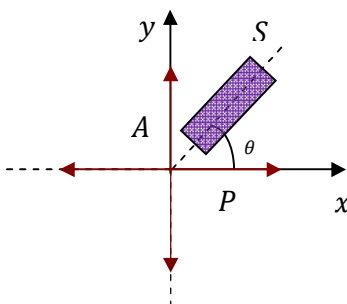
$$\varepsilon'_r = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{1}{\omega C_0 R_0(\omega)} \quad (3.7)$$

## Capítulo 4 - Resultados e Discussões

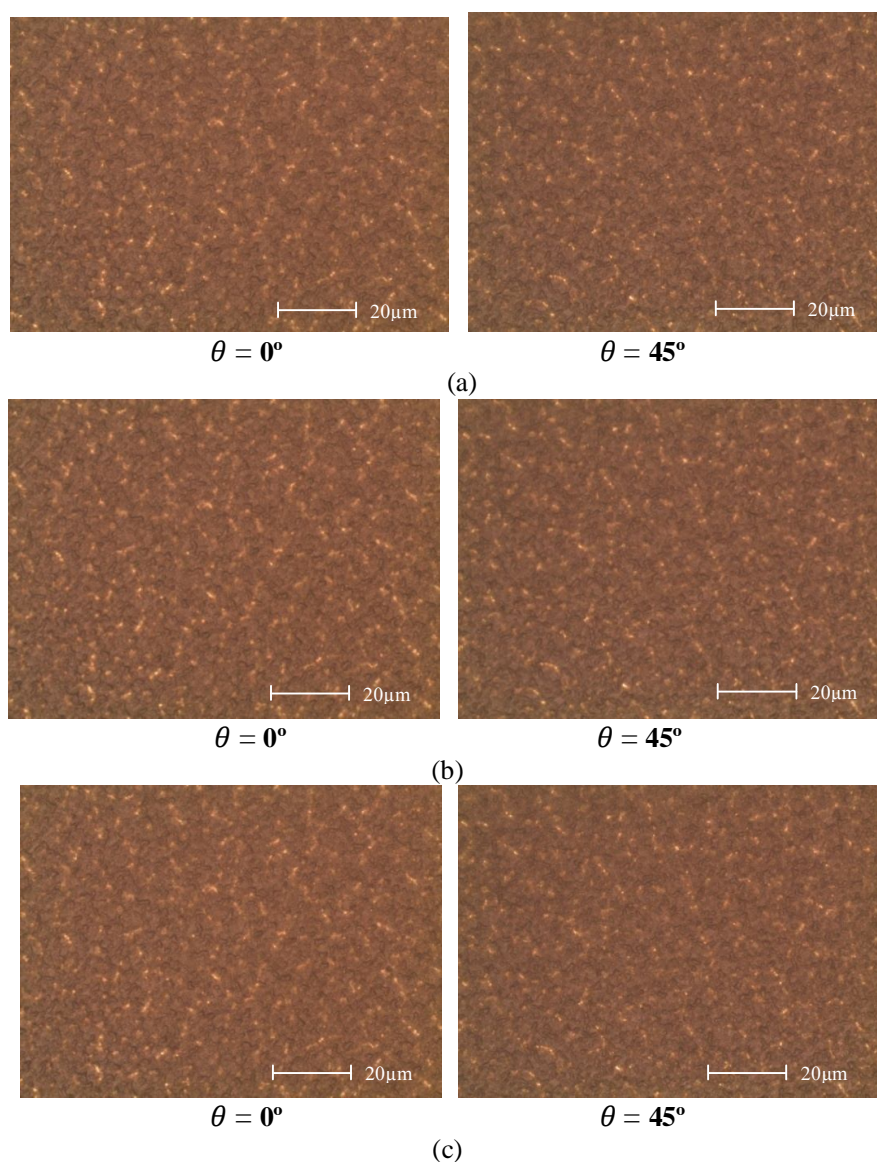
### 4.1. Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

A técnica MOLP foi utilizada para identificar a presença do cristal líquido nos compósitos utilizados. As amostras de hidrogel e dos compósitos constituídos por Hidrogel e Cristal Líquido (CL) ficavam entre as placas do capacitor, conforme foi descrito na seção 3.1. O capacitor de vidro com dimensões  $a = 2,0 \text{ cm} \times b = 2,0 \text{ cm}$  foi colocado sobre a platina giratória do microscópio óptico mantendo, inicialmente, os lados  $a$  e  $b$ , respectivamente, paralelos aos eixos  $x$  e  $y$  do sistema de referência do laboratório. A fim de constatar a presença de cristal líquido nos compósitos hidrogel/CL, utilizamos dois ângulos ( $\theta$ ) da polarização da luz incidente sobre a amostra. Numa eventual orientação da amostra numa única direção, notaríamos uma alteração na textura da mesma quando a amostra é observada nos ângulos  $0^\circ$  e  $45^\circ$  em relação ao sistema de referência do laboratório definido pelo gráfico da Figura 20; caso contrário, teríamos a textura de uma amostra isotrópica. Com esse procedimento analisamos as texturas ópticas das amostras de hidrogel puro e de hidrogel com, respectivamente, 0,5%, 1% e 3% do cristal líquido MBBA.



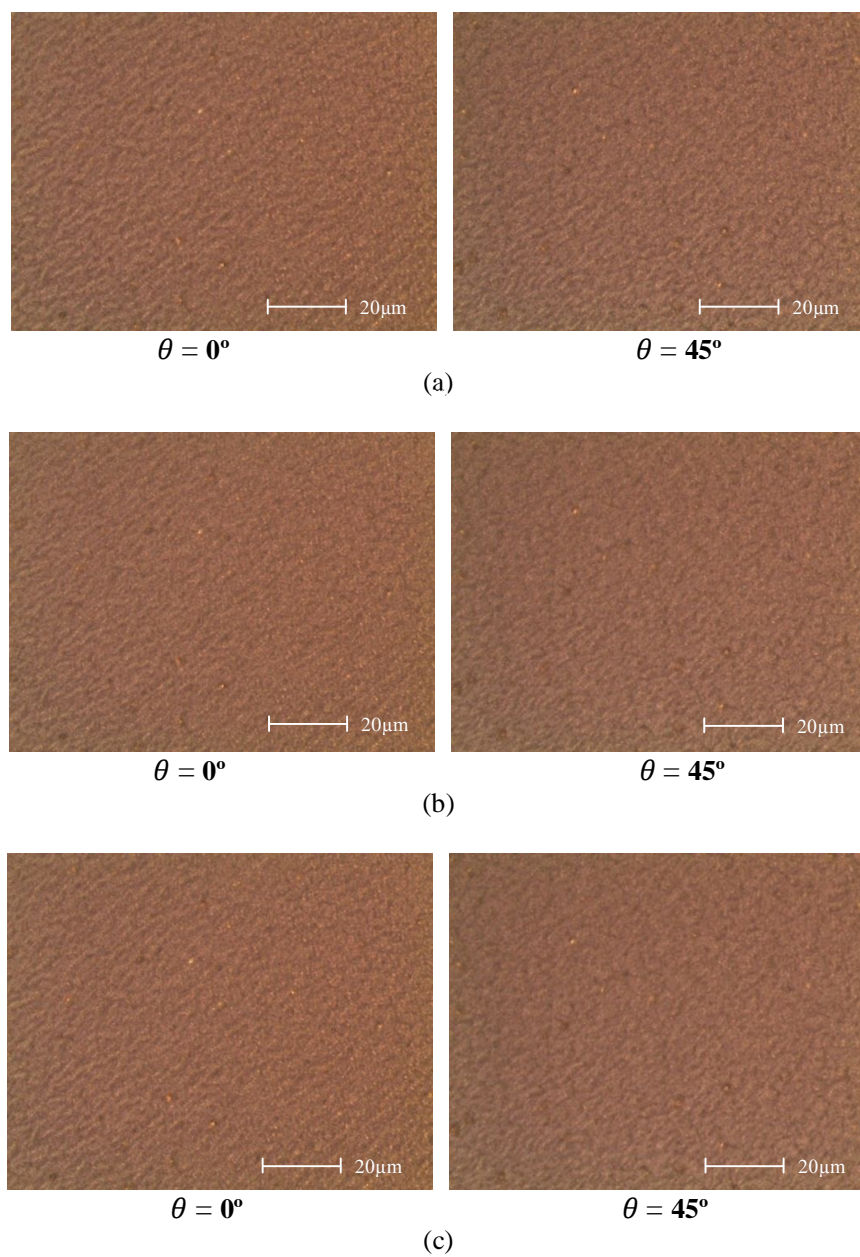
**Figura 20** – A = analisador; P = polarizador; S = amostra;  $\theta$  = ângulo de polarização da luz incidente,  $xy$ = plano cartesiano.

Na Figura 21 são apresentadas as micrografias ópticas do hidrogel sem cristal líquido em dois diferentes ângulos ( $\theta$ ) de polarização e nas temperaturas: 15 23 e 35 °C. Como pode ser observado, não há alteração nas texturas ópticas do hidrogel quando alteramos a direção de polarização da luz incidente, consistindo, portanto, um material opticamente isotrópico. Percebe-se também que o comportamento óptico do hidrogel independe da temperatura, como era de se esperar.

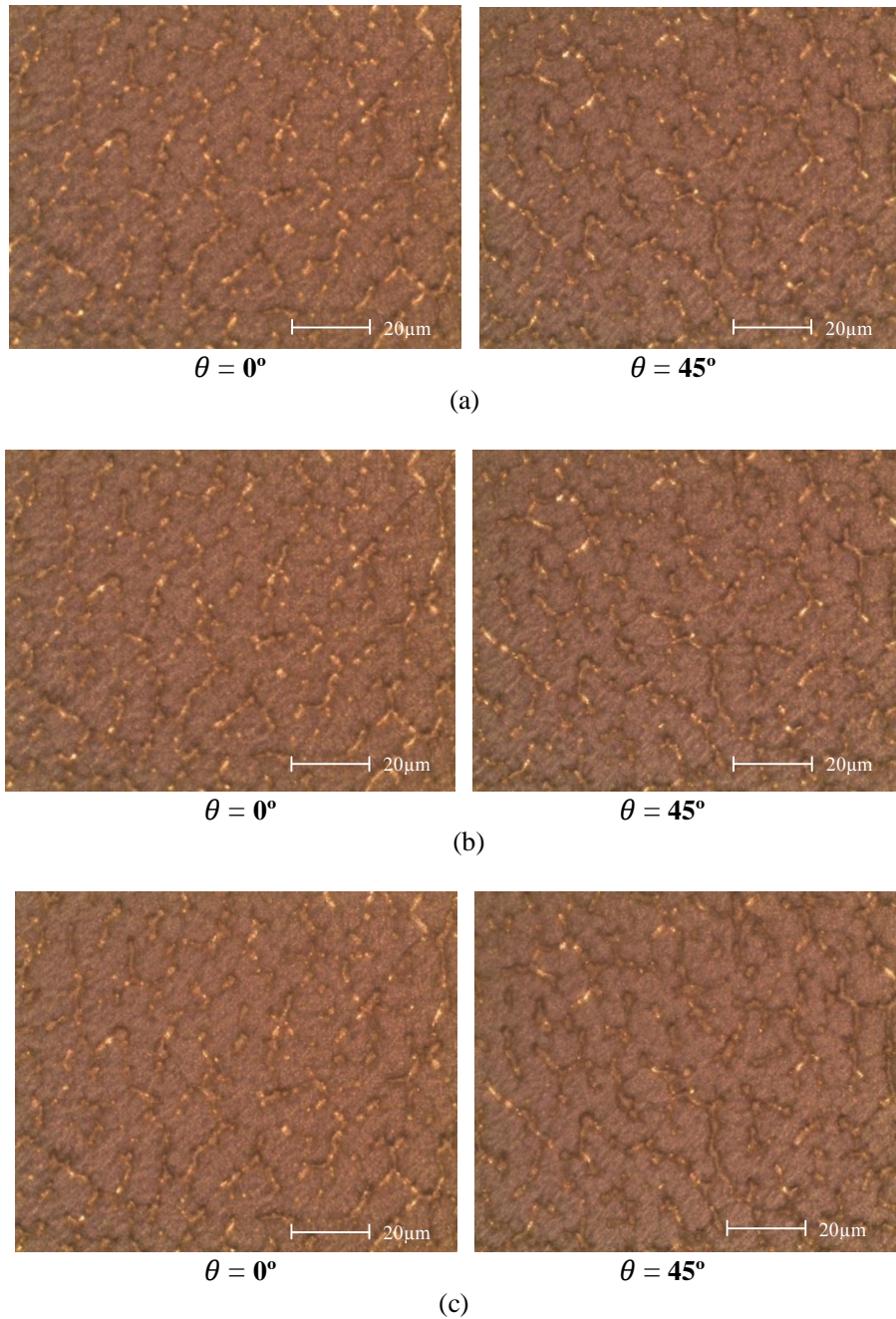


**Figura 21** - Micrografias ópticas do hidrogel sem o cristal líquido em três temperaturas : (a) T = 15°C; (b) T = 23°C; (c) T = 35°C; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.

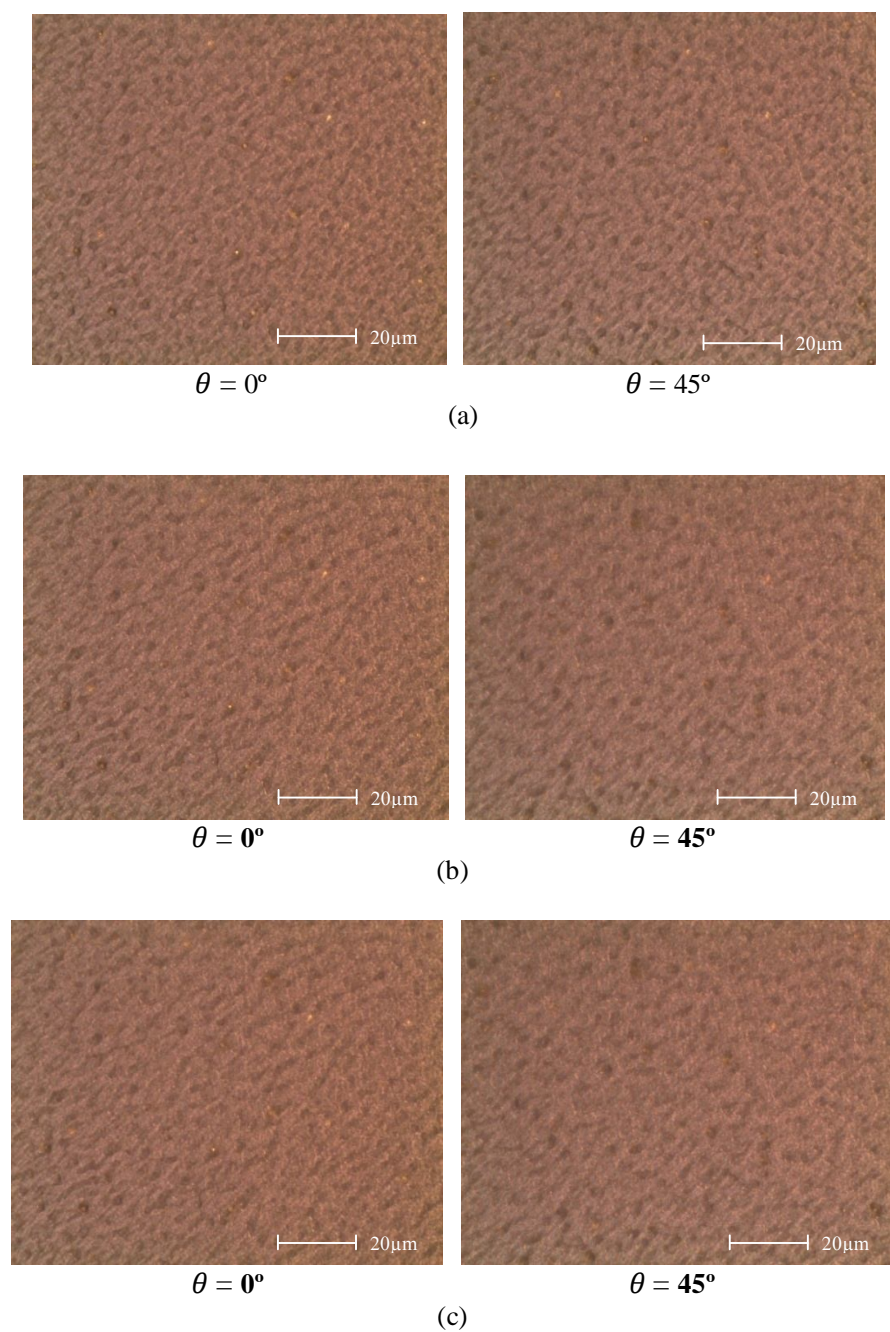
Nas Figuras 22, 23 e 24 são apresentadas as micrografias ópticas dos hidrogéis com as concentrações de 0,5%, 1% e 3% do cristal líquido MBBA, respectivamente. Para analisar o comportamento óptico desses compósitos, foi utilizado o mesmo procedimento adotado na análise do hidrogel puro, nas mesmas temperaturas (15, 23 e 35°C) e nos mesmos ângulos de polarização (0° e 45°) da luz incidente. Percebe-se que a textura formada é mais homogênea quando comparada à do hidrogel puro. Além disso, nas texturas dos compósitos observa-se a presença de pequenos pontos luminosos quando a amostra está com seus lados paralelos ao sistema de referência do laboratório (SRL). Esses pontos, por sua vez, somem quando giramos a amostra de 45° em relação ao SRL. A alteração na textura observada com MOLP garante a presença do cristal líquido no interior da rede 3D do material compósito.



**Figura 22** - Micrografias ópticas do hidrogel + 0,5% de cristal líquido em três diferentes temperaturas (a)  $T = 15^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 23^\circ\text{C}$ ; (c)  $T = 35^\circ\text{C}$ ; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.

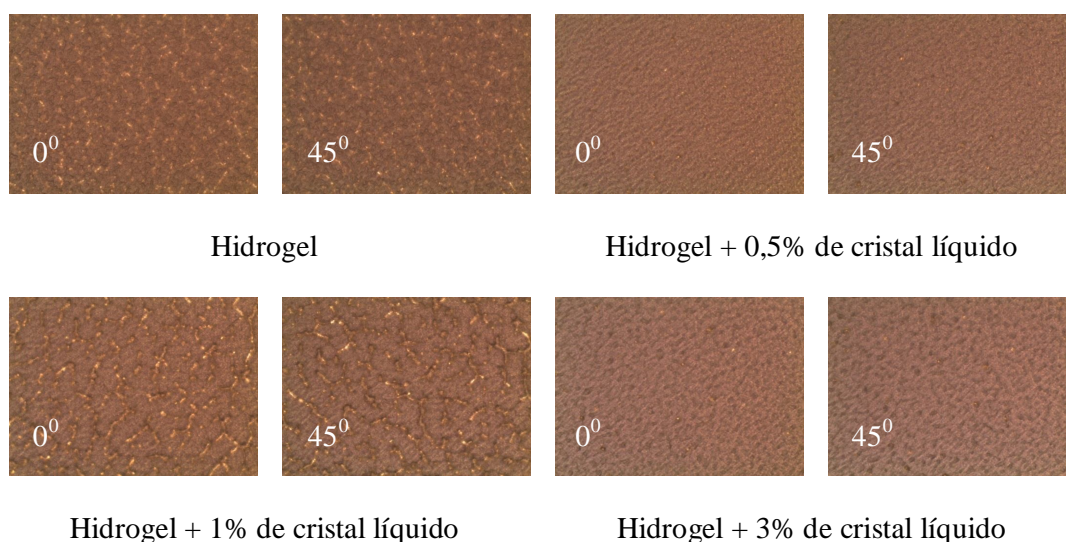


**Figura 23** - Micrografias ópticas do hidrogel + 1% de cristal líquido em três diferentes temperaturas: (a)  $T = 15^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 23^\circ\text{C}$ ; (c)  $T = 35^\circ\text{C}$ ; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.



**Figura 24** - Micrografias ópticas do hidrogel + 3% de cristal líquido em três diferentes temperaturas: (a)  $T = 15^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 23^\circ\text{C}$ ; (c)  $T = 35^\circ\text{C}$ ; Texturas obtidas entre polarizadores cruzados e ampliação de 200 vezes.

No entanto, um fato inusitado chama a atenção: os compósitos com 1% de cristal líquido apresentaram uma textura óptica muito similar à do hidrogel puro com a presença de inúmeras regiões luminosas que são fracamente alteradas quando se gira a amostra em relação ao SRL; no ângulo de  $45^\circ$  a textura fica sutilmente mais escura quando comparada com àquela obtida no ângulo de  $0^\circ$  em relação ao SRL. Essa sutil alteração na textura também é constatada nos demais compósitos formados com as outras duas concentrações de MBBA (0,5 e 3,0 %). No entanto, a textura homogênea que é observada quando a concentração do cristal líquido MBBA é de 0,5% e de 3% não é observada com concentração de 1%. Nessa concentração, a textura torna-se bastante heterogênea quando comparada às texturas dos compósitos com concentrações de MBBA 0,5 e 3,0%, como se pode observar na Figura 25.



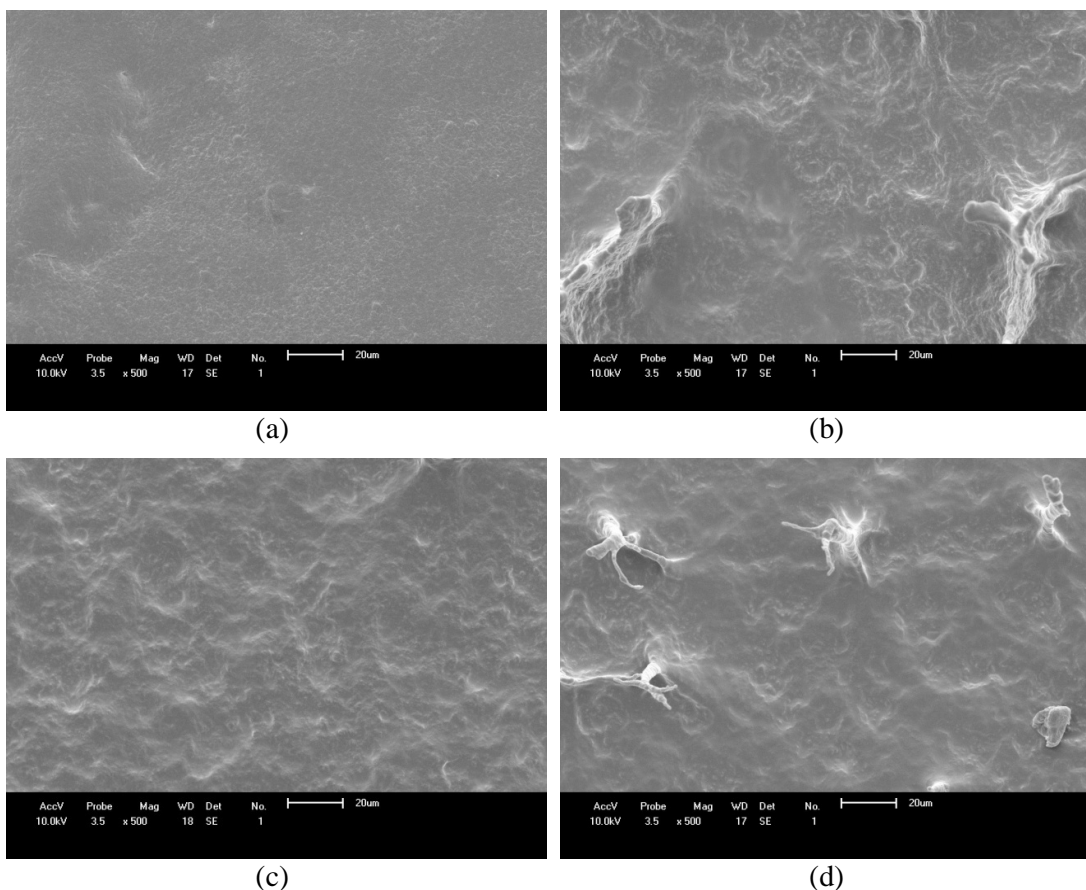
**Figura 25-** Microscopia óptica de luz polarizada da amostras em dois ângulos ( $\theta$ ) da polarização da luz incidente na temperatura de  $15^\circ\text{C}$ .

A partir da análise das texturas das micrografias dos compósitos pode ser observado que o comportamento óptico desses materiais independe da temperatura no intervalo de  $15^\circ\text{C}$  a  $35^\circ\text{C}$  e depende principalmente da concentração de cristal líquido no compósito.



## 4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

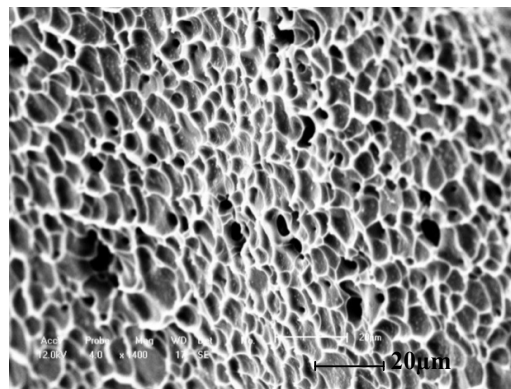
Foi utilizado o microscópio eletrônico da Central Analítica da UEM para caracterizar as amostras preparadas descrita no Capítulo 3. As micrografias obtidas estão nas Figuras 26 e 27.



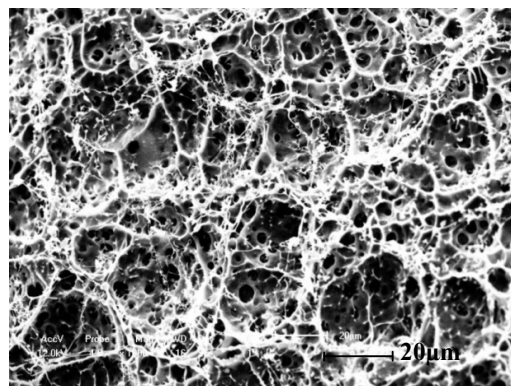
**Figura 26** - Micrografias, obtidas por MEV, das superfícies de: (a) hidrogel de PAAm sintetizado com acetona; (b) hidrogel do ítem (a) com 0,5% de MBBA; (c) hidrogel do ítem (a) com 1,0% de MBBA; (d) hidrogel do ítem (a) com 3,0% de MBBA; Aumento de 500 vezes.

Pela análise das micrografias vê-se que a superfície do hidrogel de PAAm torna-se mais rugosa à medida que se aumenta a concentração do CL MBBA no compósito. Nestas micrografias também se observa o fator de aparência entre os compósitos (Figura 18b, 18c e 18d). Ao comparar essas micrografias com aquelas obtidas com compósitos

sintetizados sem acetona (Figura 27) verificamos uma nítida diferença; as amostras que utilizam acetona em sua síntese formam uma rede com mais porosa quando comparadas com a estrutura formada nas amostras sintetizadas sem a acetona. Assim, a acetona desempenha um papel fundamental na formação da porosidade da rede do hidrogel, ou seja, os hidrogéis sintetizados com acetona possuem sua estrutura de rede com cavidades menores quando comparados com os hidrogéis sintetizados somente com água.



(a)



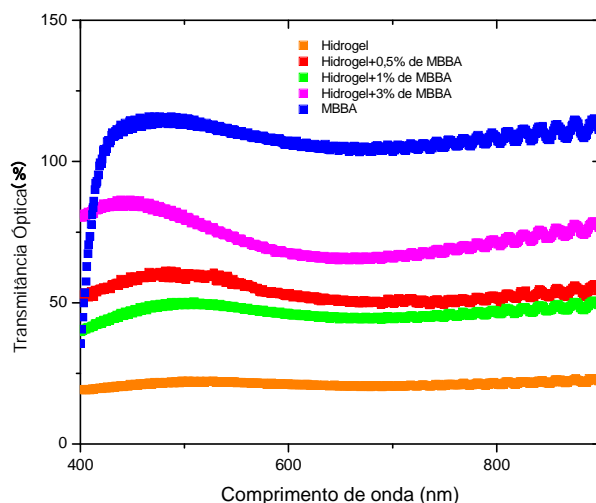
(b)

**Figura 27** - Micrografias, obtidas por MEV, da superfície de hidrogéis de PAAM sintetizado sem acetona; (a) Aumento de 400 vezes; (b) Aumento de 1000 vezes.

### 4.3 – Transmitância óptica

Na Figura 28, são mostrados os espectros de transmitância óptica entre 400 nm a 900 nm, isto é, na região do visível obtidos para o sistema (2-1-Y) e para o MBBA e para o hidrogel de PAAm.

Pode-se observar que para o hidrogel sem o cristal líquido MBBA a transmitância de luz permanece em torno de 20 a 22 %, indicando que a luz não é totalmente transmitida através da amostra, pois a amostra apresenta uma coloração esbranquiçada devido à acetona que está presente em 80% da constituição. Observa-se ainda que os valores de transmitância obtidos para o sistema (2-1-Y) decrescem quando o cristal líquido está confinado em menores quantidades nos hidrogéis de poliacrilamida. Isso se deve à absorção da luz pelo cristal líquido nos comprimentos de onda estudado. O mesmo fato observado na técnica de MOLP ocorre para a concentração de 1% de MBBA; neste caso, a transmitância é a menor entre as amostras de hidrogel contendo cristal líquido.



**Figura 28** - Dependência da transmitância óptica com o comprimento de onda para as amostras. As medidas foram realizadas a 25 °C.

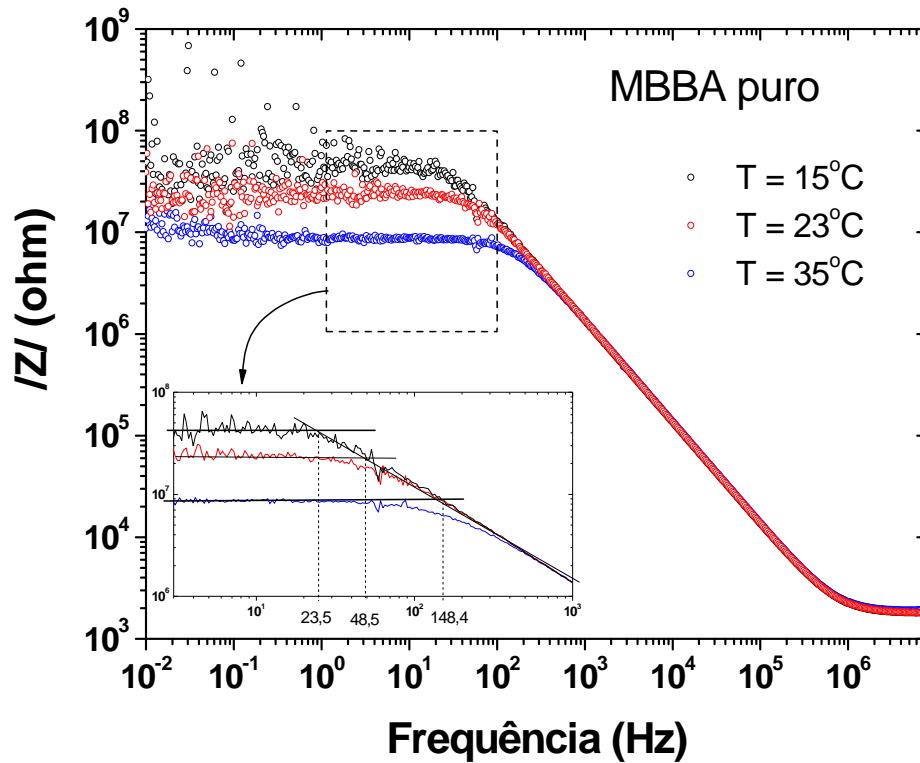
#### **4.4 - Ângulo de contato**

Os valores do ângulo de contato do hidrogel e dos compósitos constituídos de hidrogel com o cristal líquido MBBA nas concentrações 0,5%, 1% e 3% são praticamente iguais ou muito próximos de zero. Isso é um forte indicativo de que a superfície dos hidrogéis é bastante hidrofílica, independente da concentração de MBBA.

#### **4.5 – Espectroscopia de Impedância Elétrica**

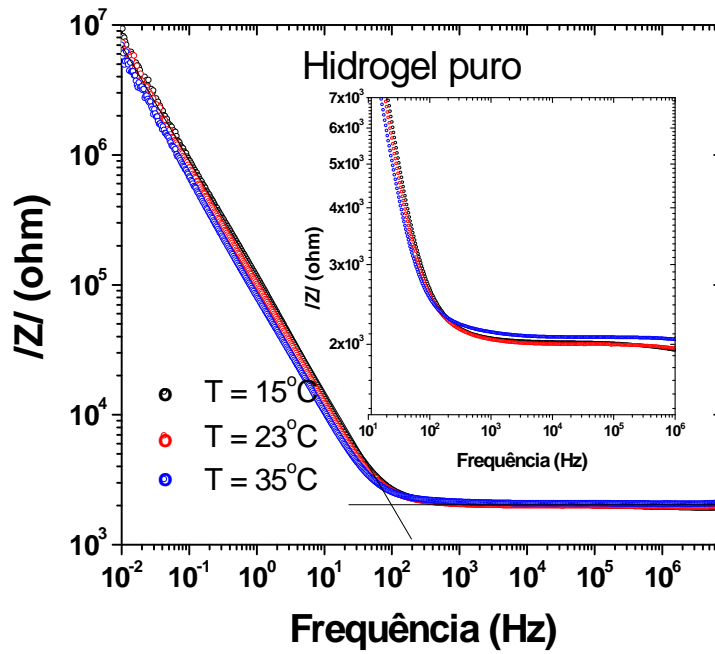
##### **4.5.1 – Medidas de Impedância em função da temperatura e concentração do compósito**

O comportamento da impedância elétrica das amostras constituídas de hidrogel e cristal líquido foram determinados a partir da técnica da espectroscopia de impedância elétrica. As amostras são aquelas descritas na seção 3.2 desse trabalho. A Figura 29 ilustra o comportamento da impedância elétrica do cristal líquido MBBA em função da temperatura e da frequência nas temperaturas  $T = 15, 23$  e  $35$  °C. Percebe-se que a impedância do MBBA, no intervalo de frequências de 0,01 Hz a 100,0 Hz, diminui com a temperatura e, para frequências acima de 300 Hz, a impedância independe da temperatura. Observando a região ampliada na Figura 29 verifica-se que um aumento de aproximadamente 1,5 vezes na temperatura (de 15 para 23 °C e de 23 para 35 °C) provoca um aumento não linear na frequência (de 23,5 para 48,5 Hz e de 48,5 para 148,4 Hz) em que o comportamento da impedância deixa de ser constante.



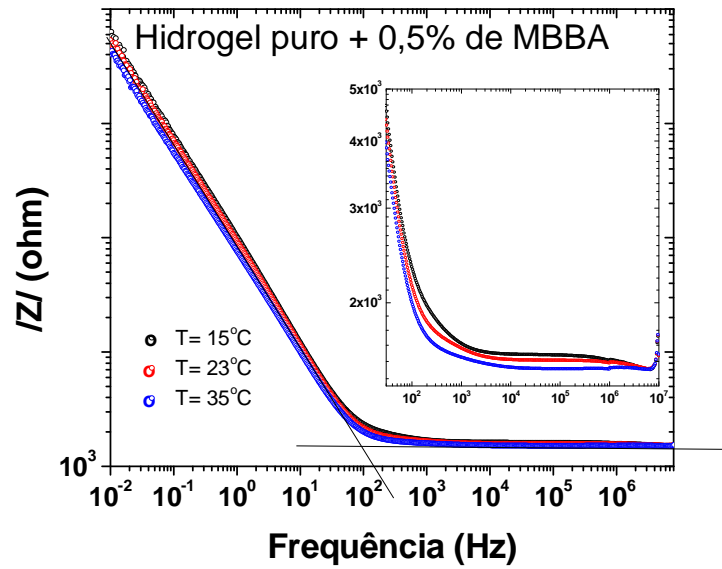
**Figura 29** – Comportamento da impedância do MBBA em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de  $25,0 \mu\text{m}$ ;  $V = 100\text{mV}$ .

Na Figura 30 é ilustrado o comportamento da impedância elétrica de uma amostra de hidrogel puro (2-1-0) nas temperaturas de 15, 23 e  $35^\circ\text{C}$ . A impedância do hidrogel é de  $5\text{M}\Omega$  em  $f = 10 \text{ mHz}$  e para  $f > 1,0 \text{ KHz}$  a impedância torna-se praticamente constante e assume um valor em torno de  $2 \text{ K}\Omega$ .

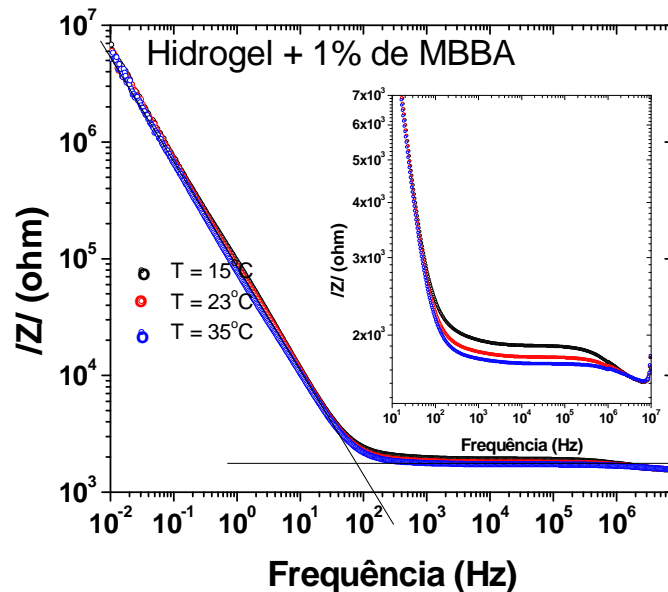


**Figura 30** – Comportamento da impedância do hidrogel puro (2-1-0) em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de  $25,0 \mu\text{m}$ ;  $V = 100\text{mV}$ .

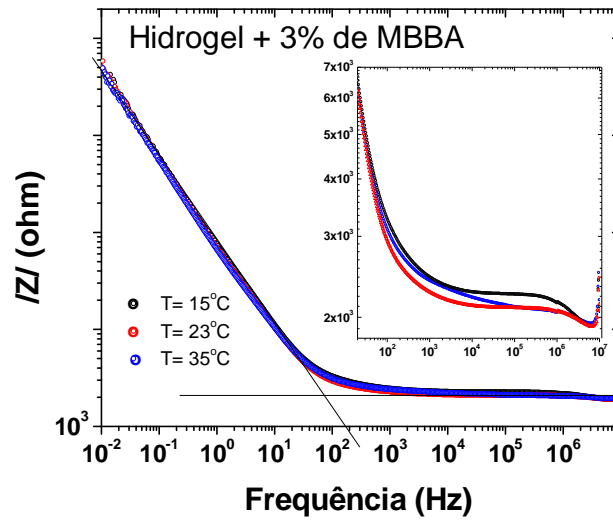
Nas Figuras 31, 32 e 33 é ilustrado o comportamento típico da impedância elétrica do compósito formado por hidrogel e cristal líquido nas temperaturas  $T = 15, 23$  e  $35^\circ\text{C}$ .



**Figura 31** - Comportamento da impedância do hidrogel + 0,5% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de 25,0  $\mu\text{m}$ ;  $V = 100$  mV.



**Figura 32** - Comportamento da impedância do hidrogel + 1% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de 25,0  $\mu\text{m}$ ;  $V = 100$  mV.



**Figura 33** - Comportamento da impedância do hidrogel + 3% cristal líquido em função da frequência e da temperatura; Capacitor de vidro com espessura de 25,0  $\mu\text{m}$ ;  $V = 100 \text{ mV}$ .

O aumento da concentração do CL na matriz polimérica alterou as propriedades elétricas do hidrogel para frequências  $f > 2,0 \times 10^4 \text{ Hz}$ , como observado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Valores de impedância para as amostras de hidrogéis para  $f > 2,0 \times 10^4 \text{ Hz}$ .

Amostra	$ Z  (K\Omega)$	$f (Hz)$
Hidrogel	$2,0 \pm 0,1$	$f > 2,0 \times 10^4$
Hidrogel + 0,5% de MBBA	$1,5 \pm 0,1$	
Hidrogel + 1% de MBBA	$1,8 \pm 0,1$	
Hidrogel + 3% de MBBA	$2,2 \pm 0,1$	

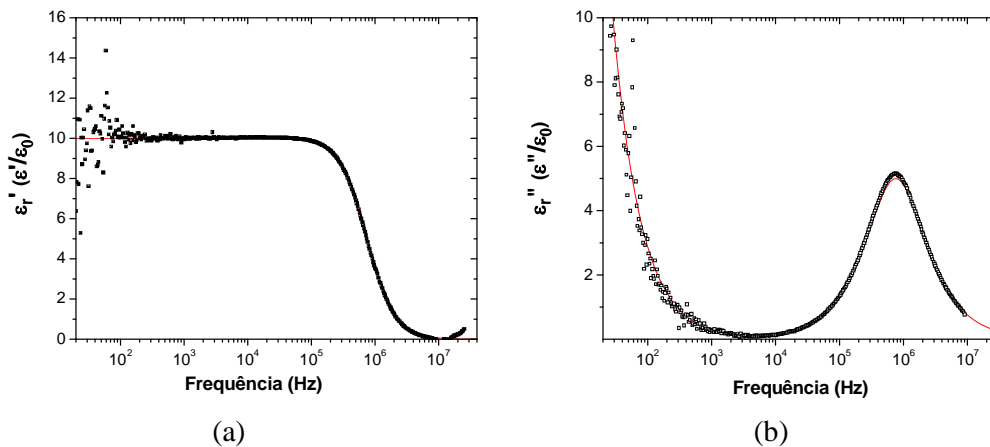
A seguir, são ilustrados alguns resultados típicos da permissividade dielétrica (parte real e imaginária) das amostras de hidrogel, do MBBA, e dos compostos hidrogel/CL. A partir deles, será discutido o comportamento dessa propriedade física



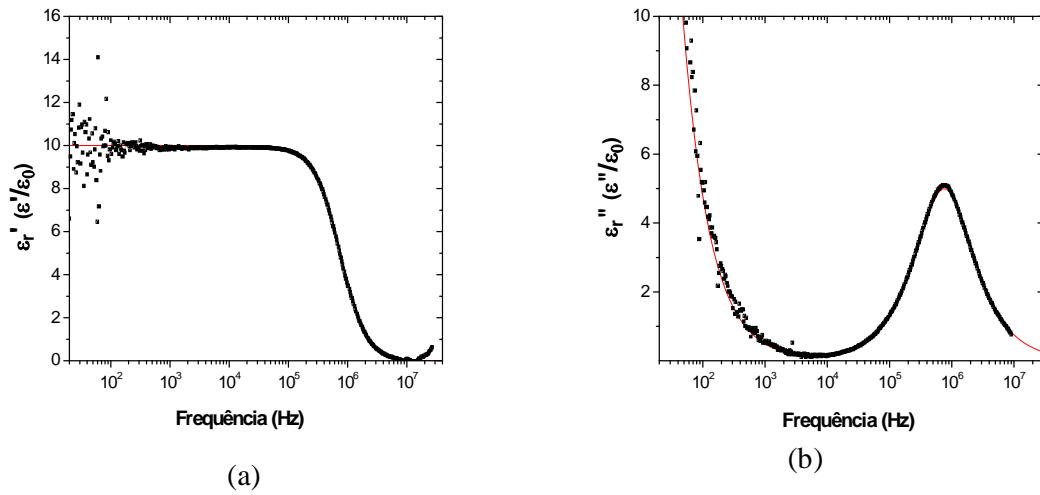
tanto em função da temperatura quanto da concentração relativa dos compostos envolvidos; a saber: cristal líquido termotrópico MBBA e hidrogel. Do ponto de vista teórico, buscaremos um modelo que se ajuste aos resultados observados.

#### 4.5.2 – Permissividade elétrica e Diagramas de Cole-Cole

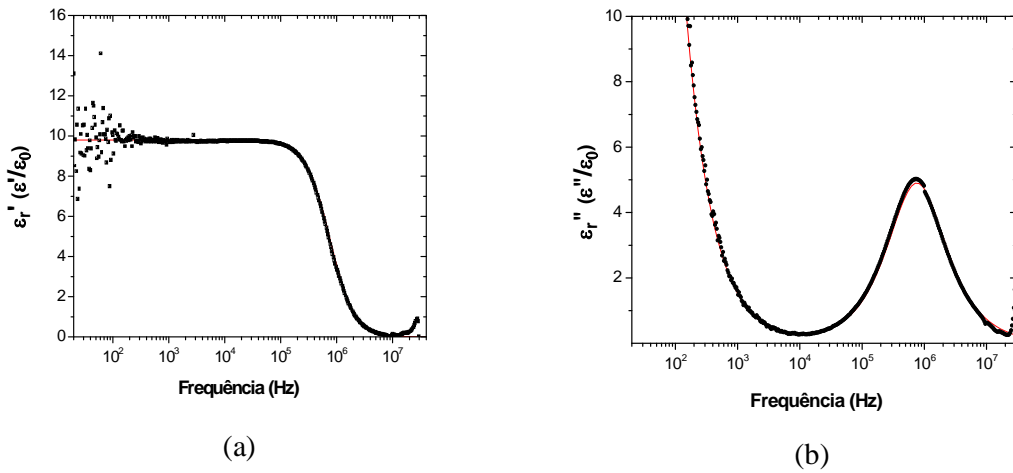
O comportamento das componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa do MBBA é representado nas Figuras 34, 35 e 36. O modelo que melhor descreve o comportamento da permissividade elétrica do MBBA é o modelo de Debye com o termo de condutividade (Asami, 2002).



**Figura 34** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função da frequência. Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye;  $T = 15^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 35** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye;  $T = 23^\circ\text{C}$ .



**Figura 36** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do CLT MBBA em função da frequência. Ajuste com o termo de condutividade usando o modelo de Debye;  $T = 35^\circ\text{C}$ .

Observa-se que para baixa frequência o valor assumido pela componente real da permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r'$ ) é da ordem de 10. Esse valor diminui com a frequência ao longo de todo o intervalo analisado. A presença de um pico na componente imaginária da permissividade elétrica relativa ( $\epsilon_r''$ ) mostra que há um único processo de perda dielétrica com tempo de relaxação  $\tau = 0,21\mu\text{s}$ , onde  $\tau = 1/\omega = 1/2\pi f$ .

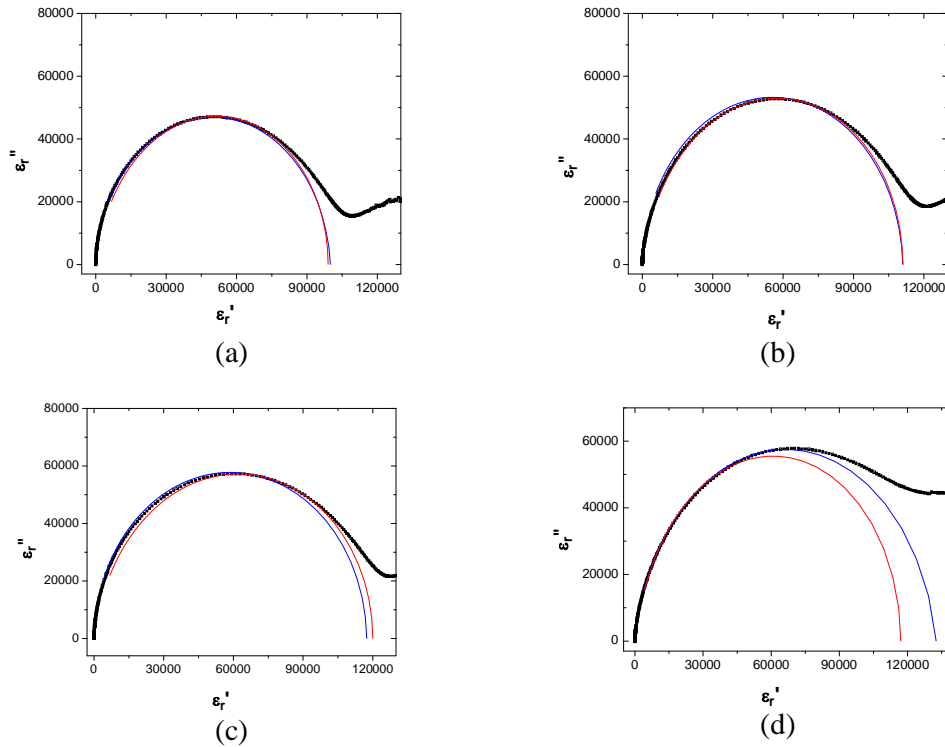
Na Tabela 3 são mostrados os valores da permissividade em baixa frequência ( $\epsilon_s$ ), da permissividade em alta frequência ( $\epsilon_\infty$ ) e o tempo de relaxação,  $\tau$ , do CLT MBBA entre  $T = 15^\circ\text{C}$  e  $T = 35^\circ\text{C}$ . Percebe-se, nitidamente, que a condutividade,  $\sigma$ , do MBBA aumenta com a temperatura, de forma não linear.

**Tabela 3** - Valores da permissividade estática, da permissividade no infinito, da condutividade dc e o tempo de relaxação para o CLT MBBA em diferentes temperaturas.

$T(^{\circ}\text{C})$	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	$k(\Omega/m)$	$\tau(\mu\text{s})$
15	$(10 \pm 0,1)$	$(1,0 \pm 0,1) 10^{-4}$	1800	$(0,21 \pm 0,01)$
23	$(10 \pm 0,1)$	$(1,0 \pm 0,1) 10^{-4}$	3000	$(0,21 \pm 0,01)$
35	$(10 \pm 0,1)$	$(1,0 \pm 0,1) 10^{-4}$	9500	$(0,21 \pm 0,01)$

Como critério de definição do melhor modelo de ajuste utilizamos os diagramas de Cole-Cole. A Figura 37 ilustra os ajustes dos modelos Davidson-Cole (DC) e Havriliak-Negami (H-N). Percebe-se que os dois modelos ajustam-se muito bem aos dados experimentais quando consideramos as frequências acima de 30 Hz. No entanto, quando o compósito possui 3% de MBBA, o modelo de HN ajusta-se melhor. Por essa razão, definimos o modelo de HN como o modelo de ajuste para o hidrogel e para todos

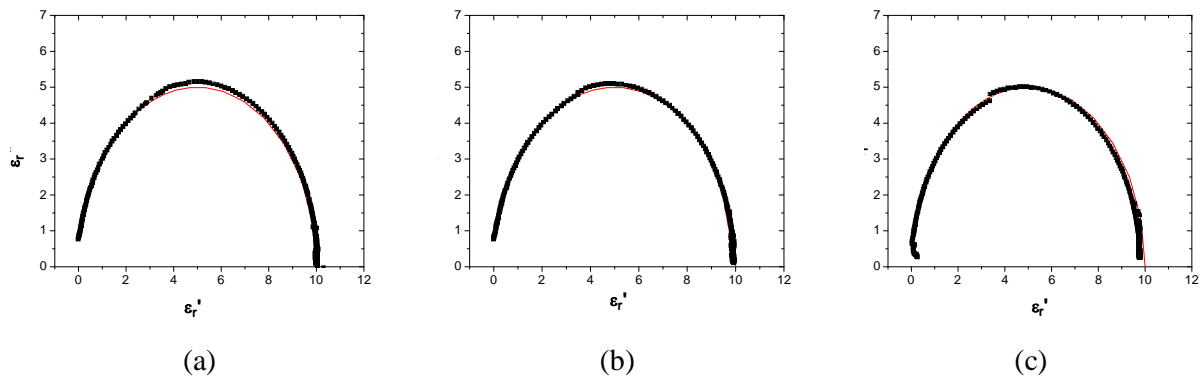
os compósitos estudados nesse trabalho. O modelo de HN é muito utilizado no estudo de polímeros (Zhang e Stevens, 2007).



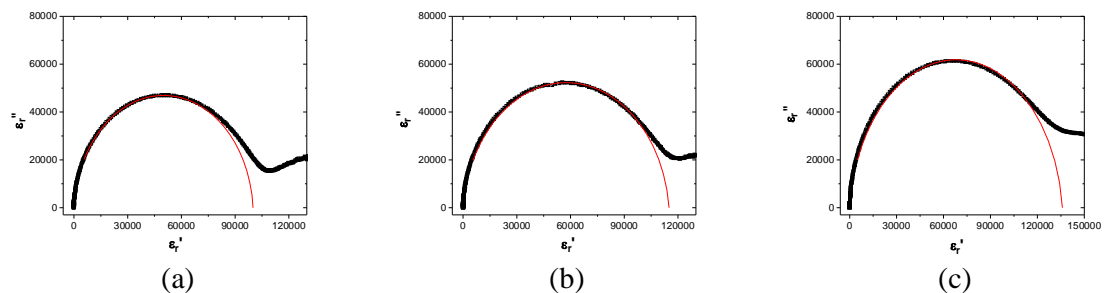
**Figura 37** - Diagramas de Cole-Cole dos compósitos formados de hidrogel e cristal líquido a  $T=15^{\circ}\text{C}$ ; (a) Hidrogel, (b) Hidrogel + 0,5% de MBBA, (c) Hidrogel + 1% de MBBA, (d) Hidrogel + 3% de MBBA. A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Davidson-Cole e a linha contínua (azul) ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.

A título de ilustração, a Figura 38 mostra os diagramas de Cole-Cole para o CLT MBBA, hidrogel e compósitos constituídos do CLT MBBA e hidrogel. No diagrama Cole-Cole do MBBA, a função de ajuste é do modelo de Debye indicando que a molécula apresenta uma relaxação dipolar por dipolo permanente. Nos demais diagramas (Figuras 39-42), utiliza-se o modelo de Havriliak-Negami no qual pressupõe a existência de vários processos de relaxação. No entanto, na região de baixas frequências ( $f < 30\text{Hz}$ ) o modelo de Havriliak-Negami não se ajustou aos dados

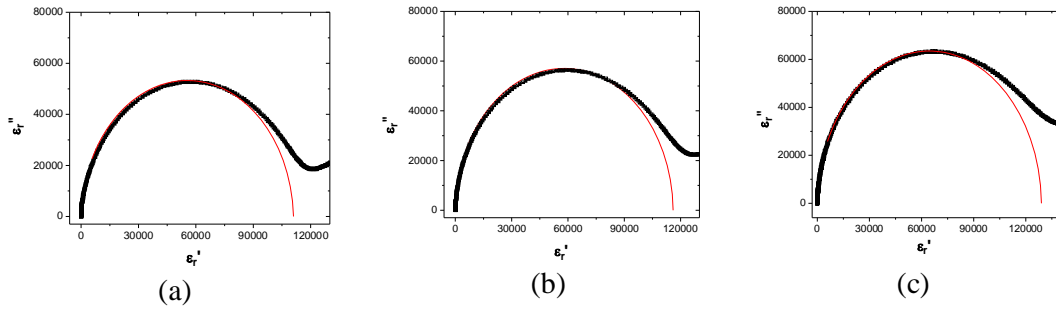
experimentais. Sendo assim, a obtenção de um modelo que se ajuste aos dados experimentais na região de frequências menores do que 30 Hz constitui uma de nossas metas futuras a fim de compreendermos melhor o comportamento elétrico dos compósitos formados com hidrogel e cristal líquido.



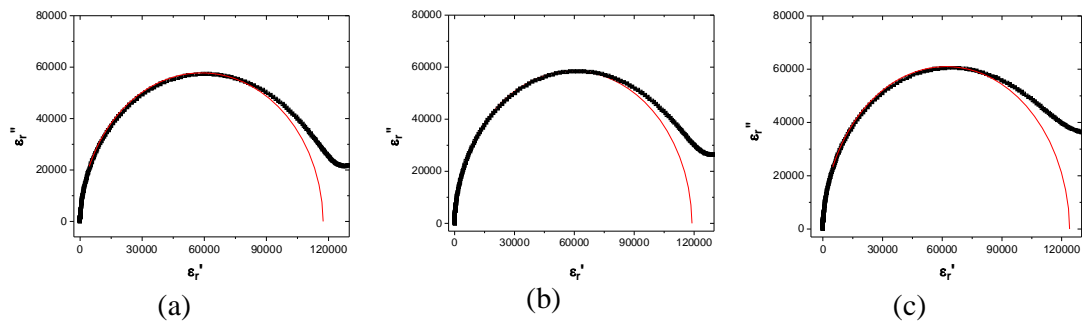
**Figura 38** - Diagrama de Cole-Cole do CLT MBBA; (a)  $T=15^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=23^{\circ}\text{C}$  e (c)  $T=35^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Debye.



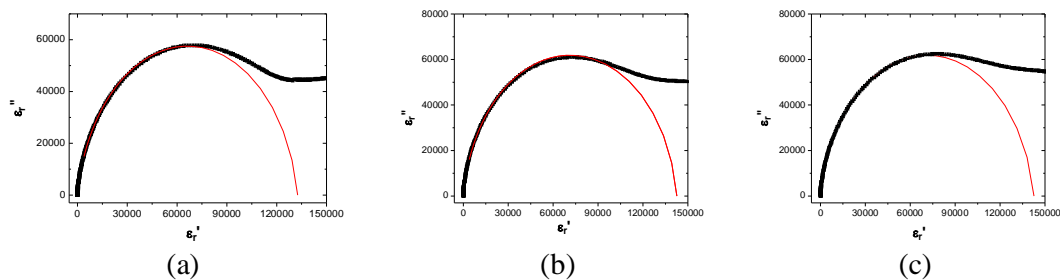
**Figura 39** - Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel; (a)  $T=15^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=23^{\circ}\text{C}$  e (c)  $T=35^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.



**Figura 40** - Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+0,5% de MBBA; (a)  $T=15^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=23^{\circ}\text{C}$  e (c)  $T=35^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.

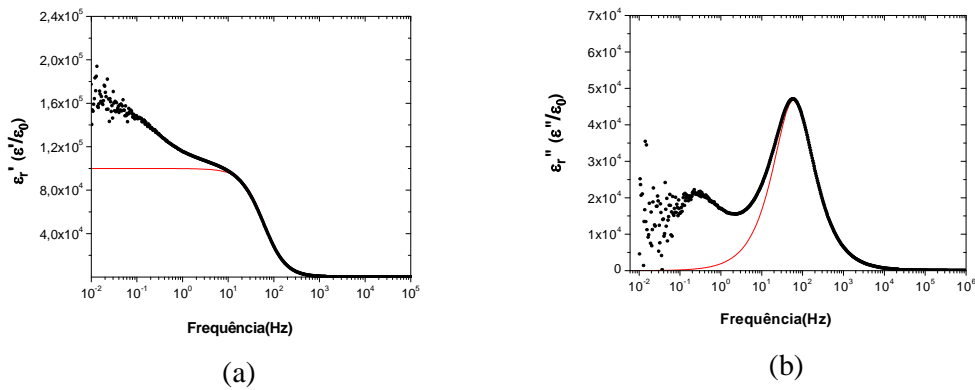


**Figura 41** - Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+1% de MBBA; (a)  $T=15^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=23^{\circ}\text{C}$  e (c)  $T=35^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.

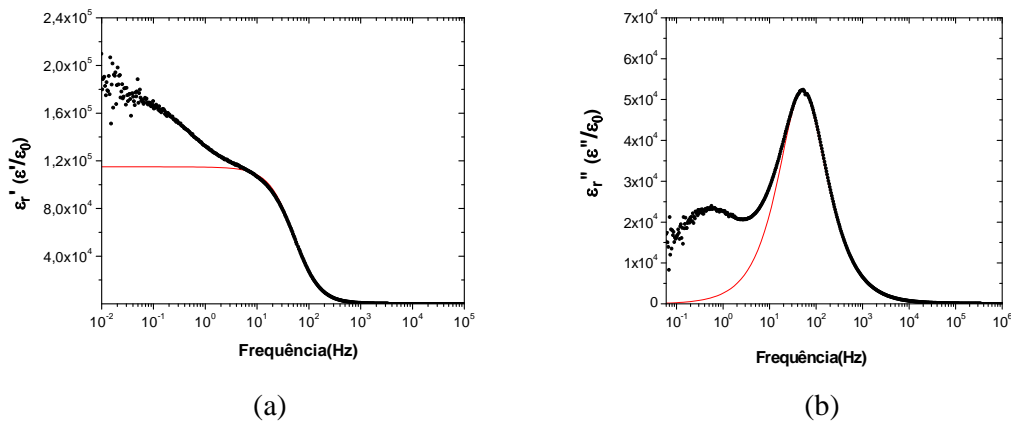


**Figura 42** - Diagrama de Cole-Cole do Hidrogel+3% de MBBA; (a)  $T=15^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T=23^{\circ}\text{C}$  e (c)  $T=35^{\circ}\text{C}$ . A linha contínua (vermelha) corresponde ao ajuste da equação de Havriliak-Negami.

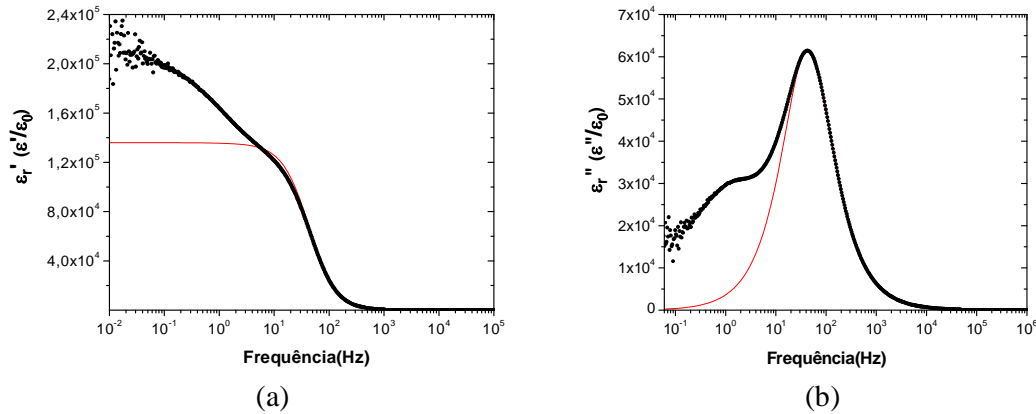
O comportamento das componentes real  $\epsilon_r'$  ( $\epsilon'/\epsilon_0$ ) e imaginária  $\epsilon_r''$  ( $\epsilon''/\epsilon_0$ ) da permissividade elétrica relativa em função da frequência do hidrogel puro é representado nas Figuras 43-45 para as temperaturas de 15, 23 e 35°C.



**Figura 43** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel de PAAm em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 15°C.



**Figura 44** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 23°C.



**Figura 45** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami;  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os valores da permissividade real (a) diminuem com a frequência ao longo de todo o intervalo analisado. O modelo ajustado foi o de Havriliak-Negami (**Zhang e Stevens, 2007**). Com o hidrogel a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , há uma relaxação dipolar em torno de 50 Hz e uma relaxação iônica em torno de 250 MHz. Nota-se que a relaxação iônica em baixa frequência é destruída com o aumento da temperatura conforme se vê na Figura 45b.

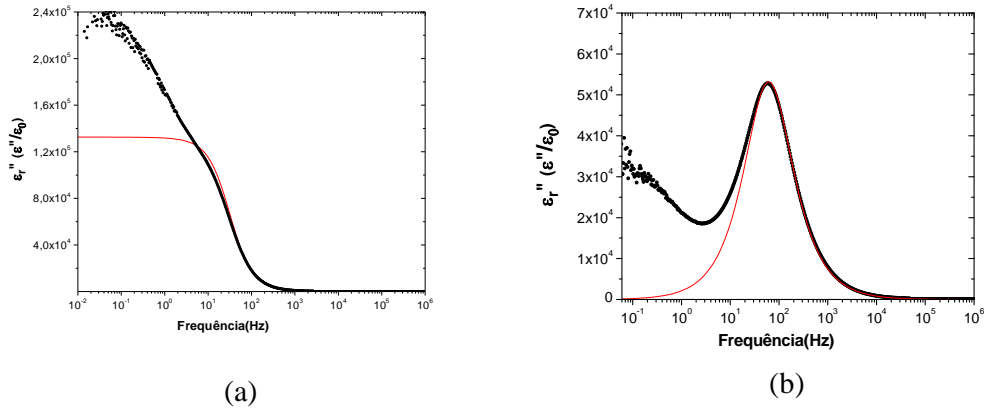
O aumento da temperatura faz com que a frequência de relaxação dipolar diminua e aumente a frequência de relaxação iônica, conforme pode ser visto na Tabela 4.

**Tabela 4** – Frequências de relaxação do hidrogel em função da temperatura.

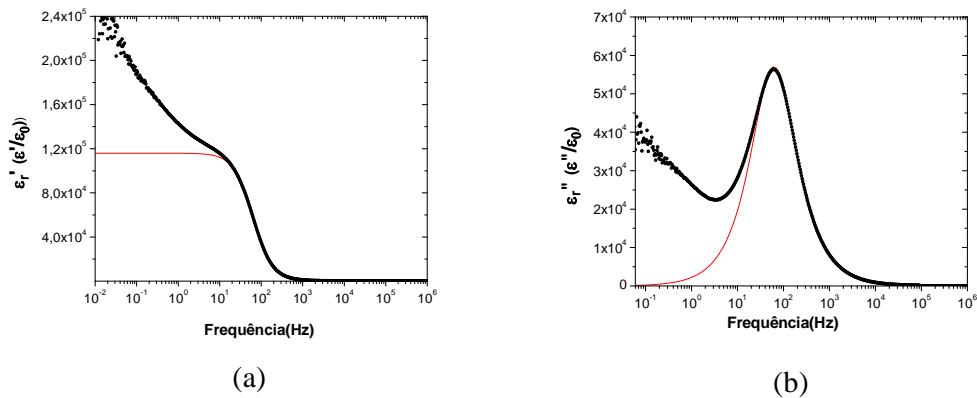
T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$f_1$ (mHz)	$f_2$ (Hz)
15	250	57
23	600	52
35	Não há	42

Analisando o hidrogel com 0,5% de MBBA (Figuras 46-48) verificamos que há somente um processo de relaxação em torno de 60 Hz.

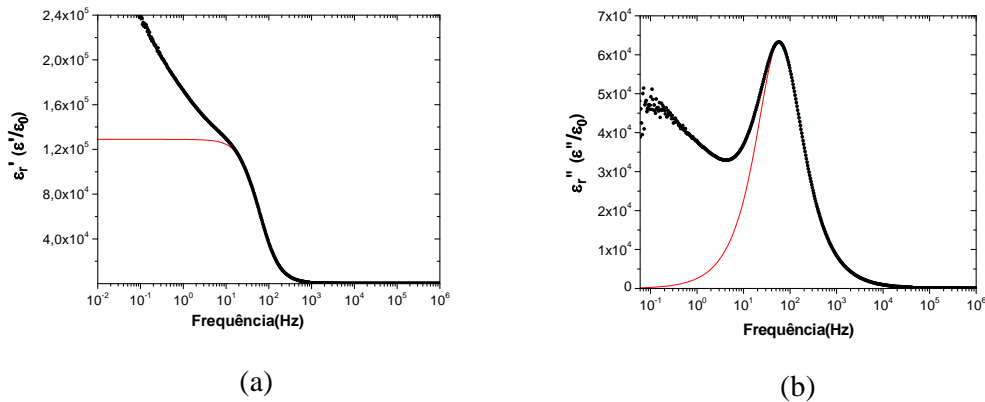




**Figura 46** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T =15°C.



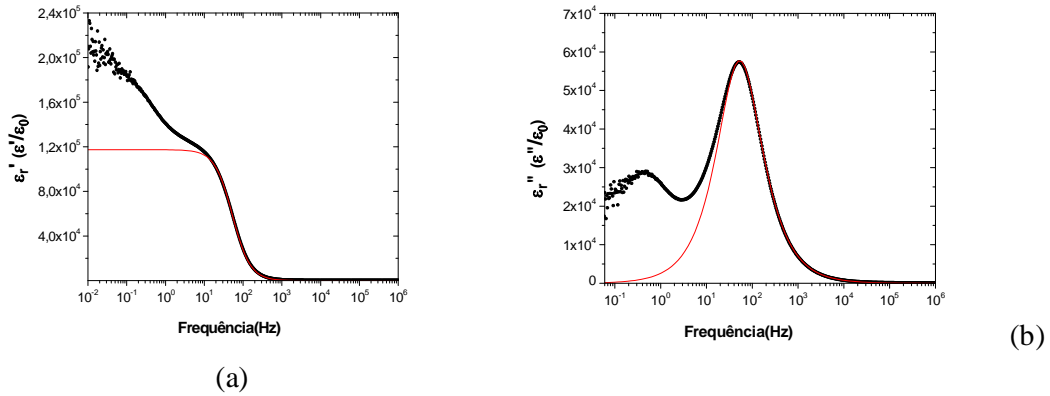
**Figura 47** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T =23°C.



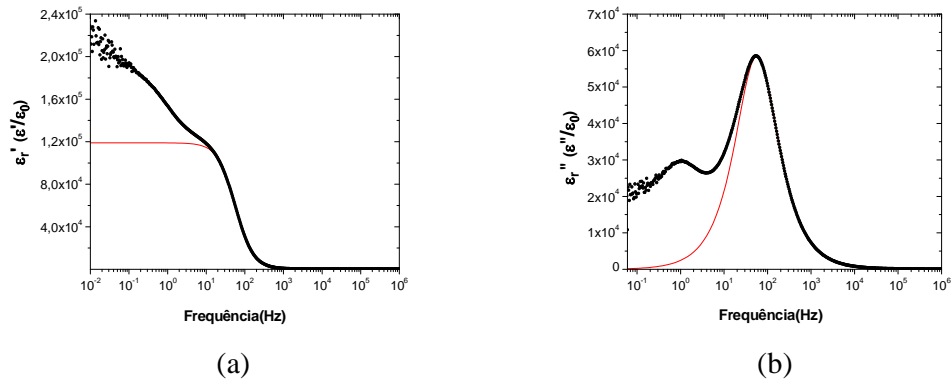
**Figura 48** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 0,5% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

No entanto, quando aumentamos a temperatura para  $35^{\circ}\text{C}$  (Figura 48b) surge um novo processo em torno de 100 mHz caracterizando um processo de relaxação iônica, além do processo, já existente, de relaxação dipolar no intervalo de  $(50 \pm 10)\text{Hz}$ , próprio do hidrogel. O modelo ajustado foi o de Havriliak-Negami. No compósito, o aumento da temperatura não altera o tempo de relaxação.

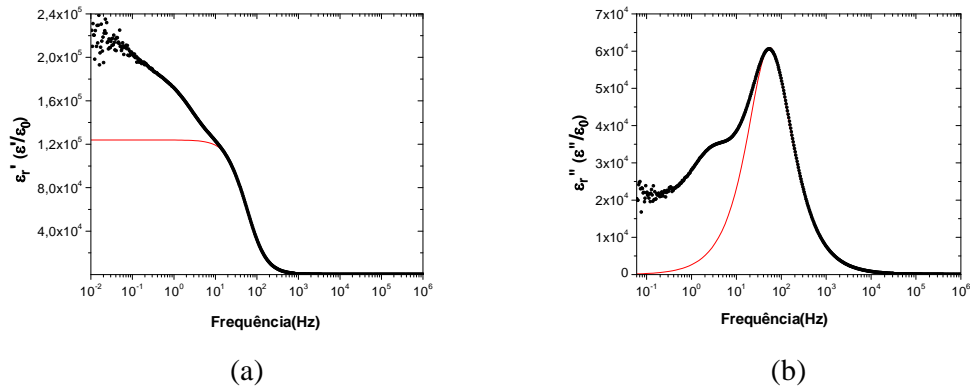
Tomando o hidrogel com 1% de cristal líquido MBBA (Figuras 49-51) nota-se a existência de dois processos de relaxação na temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$ ; um processo em torno de 60 Hz e um outro em torno de 0,4 Hz correspondendo a uma relaxação iônica.



**Figura 49** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T =15 °C.



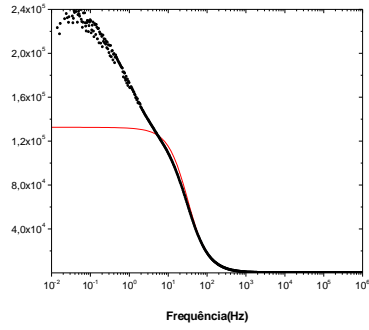
**Figura 50** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T =23°C.



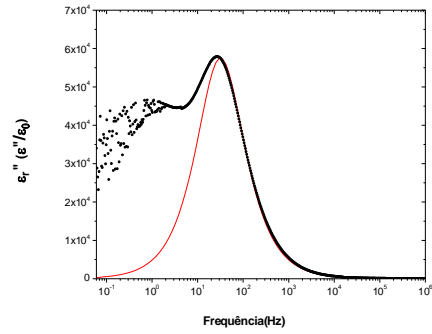
**Figura 51** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel+ 1% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 35°C.

Ressalta-se que esse tipo de relaxação, conforme se vê na Figura 49b, foi percebido no hidrogel puro na mesma temperatura. Quando a temperatura aumenta de 15° C para 23° C, percebe-se um aumento, de 0,4Hz para 1,1 Hz, na frequência da relaxação iônica do compósito. Mas, quando a temperatura aumenta de 23° C (Figura 50b) para 35° C (Figura 51b) o pico de relaxação iônica é destruído. No entanto, com 1% de MBBA no hidrogel, a frequência de relaxação dipolar independe da temperatura e fica em torno de 60 Hz. Assim, percebemos claramente uma destruição do pico de relaxação iônica com o aumento da temperatura.

Com o hidrogel contendo 3% de MBBA (Figuras 52-54) foi verificado que a frequência de relaxação dipolar fica em torno de 26 Hz. Esse valor é praticamente a metade da frequência de relaxação das amostras contendo 0,5% e 1% de MBBA.

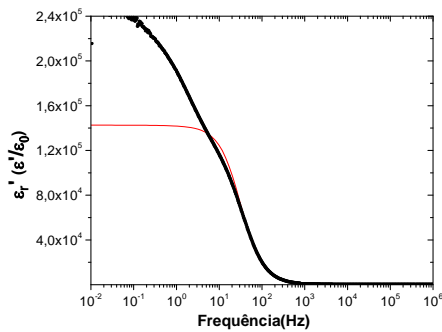


(a)

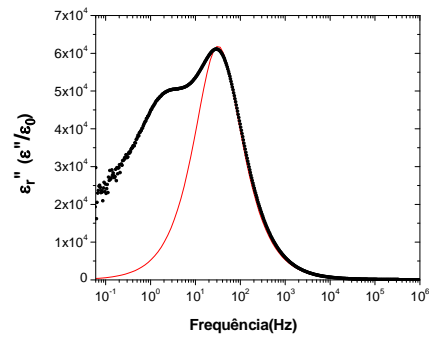


(b)

**Figura 52** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 15°C.

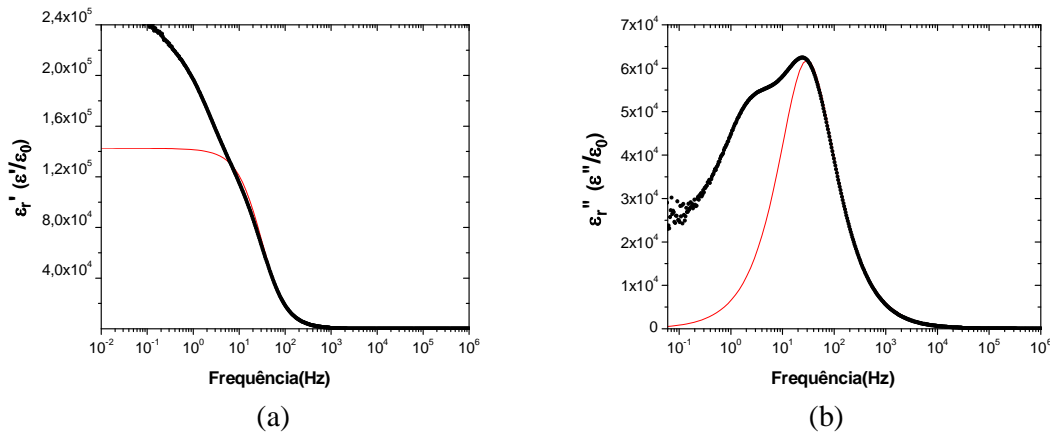


(a)



(b)

**Figura 53** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami; T = 23°C.



**Figura 54** - Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica do hidrogel + 3% de MBBA em função do logaritmo da frequência. Ajuste usando o modelo de Havriliak-Negami;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

Assim, infere-se que a resposta do compósito com 3% de MBBA é mais lenta quando comparada à relaxação dos demais compósitos.

#### 4.5.3 – Análise com os modelos físicos para a permissividade elétrica

Foi observado que nos compósitos formados por hidrogel e cristal líquido (MBBA) o comportamento das permissividades elétricas em função da frequência satisfaz, dentro de certos limites, os modelos teóricos apresentados na seção 2.2 para diferentes concentrações de MBBA. Para o cristal líquido puro a permissividade elétrica é bem descrita pelo modelo de Debye no seguinte intervalo de frequências:  $10\text{mHz} \leq f \leq 30\text{MHz}$ . Para o hidrogel puro e nos compósitos formados por hidrogel com concentrações de 0,5% e 1% e 3% de MBBA o modelo que melhor descreve a permissividade é o modelo de Havriliak-Negami quando se considera a região de alta frequência ( $30\text{Hz} \leq f \leq 5\text{KHz}$ ). Na Tabela 5, são mostrados os valores obtidos para os parâmetros ajustados a partir dos modelos descritos em função da concentração do compósito na temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 5** – Valores obtidos para os parâmetros ajustados a partir dos modelos para a permissividade elétrica; T= 15° C.

Material T = 15° C	Modelos			
Cristal Líquido (MBBA)	Parâmetros	Debye	Davidson- Cole	Havriliak- Negami
	$\tau(\mu s)$	0,210 ± 0,001		
	$\alpha$	-		
	$\beta$	-		

Hidrogel de PAAm	$\tau(ms)$	2,60 ± 0,01	2,9 ± 0,01	2,60 ± 0,01
	$\alpha$	-	0,9 ± 0,001	0,040 ± 0,001
	$\beta$	-	-	0,9991 ± 0,0001

#### Compósito

Concentração de MBBA (%)	0,5	$\tau(ms)$	2,60 ± 0,01	3,0 ± 0,01	2,60 ± 0,01
		$\alpha$	-	0,9 ± 0,001	0,040 ± 0,001
		$\beta$	-	-	0,9991 ± 0,0001
	1,0	$\tau(ms)$	3,00 ± 0,01	3,3 ± 0,01	3,00 ± 0,01
		$\alpha$	-	0,9 ± 0,001	0,040 ± 0,001
		$\beta$	-	-	0,9991 ± 0,0001
	3,0	$\tau(ms)$	5,5 0 ± 0,01	5,0 ± 0,01	5,00 ± 0,01
		$\alpha$	-	0,9 ± 0,001	0,050 ± 0,001
		$\beta$	-	-	0,9991 ± 0,0001

Na Tabela 6, são apresentados os valores obtidos para os parâmetros ajustados em função da temperatura utilizando os modelos que melhor satisfazem os resultados experimentais. O modelo de Debye, no caso do cristal líquido, e o modelo de Davidson-Cole, para o hidrogel, são os que apresentam bons ajustes aos dados experimentais. No entanto, o modelo de Havriliak-Negami (que possui o parâmetro  $\alpha$ , além do parâmetro  $\beta$  também existente no modelo de Davidson-Cole), apresentou um ajuste mais refinado quando comparado ao modelo de Davidson-Cole. No caso dos compósitos verifica-se que os ajustes dos modelos não diferem muito para concentrações de cristal líquido de 0,5 e 1%. Na concentração de 3% de MBBA verifica-se que o modelo de Havriliak-Negami apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais. Nas Tabelas 7 e 8 encontram-se os valores obtidos para os parâmetros ajustados em função da temperatura utilizando os modelos de Davidson-Cole e Havriliak-Negami nos compósitos formados por hidrogel em três diferentes concentrações de cristal líquido.



**Tabela 6** - Valores obtidos para os parâmetros ajustados nas temperaturas 15, 25 e 35°C, utilizando o modelo que melhor satisfaz a medida experimental.

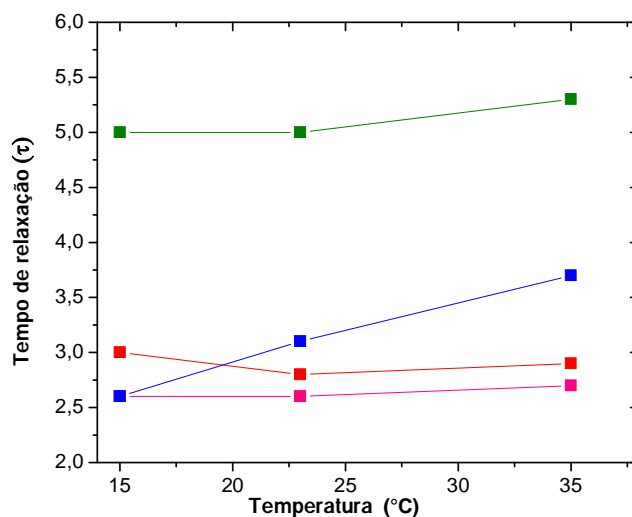
Material	Modelo	T (°C)	Parâmetros	
Cristal Líquido (MBBA)	Debye	15	$\tau(\mu s)$	$0,210 \pm 0,001$
			$\alpha$	-
			$\beta$	-
		23	$\tau(\mu s)$	$0,210 \pm 0,001$
			$\alpha$	-
			$\beta$	-
		35	$\tau(\mu s)$	$0,210 \pm 0,001$
			$\alpha$	-
			$\beta$	-
Hidrogel de PAAM	Davison - Cole	15	$\tau(ms)$	$2,90 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,900 \pm 0,001$
			$\beta$	-
		23	$\tau(ms)$	$3,20 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,9 \pm 0,001$
			$\beta$	-
		35	$\tau(ms)$	$4,00 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,900 \pm 0,001$
			$\beta$	-
Hidrogel de PAAM	Havriliak-Negami	15	$\tau(ms)$	$2,60 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,040 \pm 0,001$
			$\beta$	$0,9991 \pm 0,0001$
		23	$\tau(ms)$	$3,10 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,060 \pm 0,001$
			$\beta$	$0,9991 \pm 0,0001$
		35	$\tau(ms)$	$3,70 \pm 0,01$
			$\alpha$	$0,060 \pm 0,001$
			$\beta$	$0,9991 \pm 0,0001$

**Tabela 7** – Valores obtidos para os parâmetros ajustados para o compósito formado por hidrogel e cristal líquido em diversas temperaturas utilizando o modelo Davidson-Cole.

Modelo Davidson-Cole					
Compósito	% MBBA	Parâmetros	15 ° C	23 ° C	35 ° C
Hidrogel + MBBA	0,5	$\tau(ms)$	3,00 ± 0,01	2,80 ± 0,01	2,90 ± 0,01
		$\alpha$	0,900 ± 0,001	0,900 ± 0,001	0,9000 ± 0,001
		$\beta$	-	-	-
	1,0	$\tau(ms)$	3,30 ± 0,01	3,10 ± 0,01	3,20 ± 0,01
		$\alpha$	0,900 ± 0,001	0,900 ± 0,001	0,900 ± 0,001
		$\beta$	-	-	-
	3,0	$\tau(ms)$	5,00 ± 0,01	5,00 ± 0,01	5,50 ± 0,01
		$\alpha$	0,890 ± 0,001	0,890 ± 0,001	0,870 ± 0,001
		$\beta$	-	-	-

**Tabela 8** – Valores obtidos para os parâmetros ajustados para o compósito formado por hidrogel e cristal líquido em diversas temperaturas utilizando o modelo Havriliak-Negami.

Modelo Havriliak-Negami					
Compósito	% MBBA	Parâmetros	15 ° C	23 ° C	35 ° C
Hidrogel + MBBA	0,5	$\tau(ms)$	2,60 ± 0,01	2,60 ± 0,01	2,70 ± 0,01
		$\alpha$	0,020 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001
		$\beta$	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001
	1,0	$\tau(ms)$	3,00 ± 0,01	2,80 ± 0,01	2,90 ± 0,01
		$\alpha$	0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001	0,010 ± 0,001
		$\beta$	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001
	3,0	$\tau(ms)$	5,00 ± 0,01	5,00 ± 0,01	5,30 ± 0,01
		$\alpha$	0,090 ± 0,001	0,080 ± 0,001	0,090 ± 0,001
		$\beta$	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001	0,9991 ± 0,0001



**Figura 55** – Tempo de relaxação versus temperatura. ■ Hidrogel ■ Hidrogel + 0,5 % de MBBA ■ Hidrogel + 1% de MBBA ■ Hidrogel + 3% de MBBA.

Pela análise do gráfico da Figura 55 verifica-se um aumento no tempo de relaxação do hidrogel com o aumento da temperatura a partir dos ajustes do modelo de Havriliak-Negami aos dados experimentais. No entanto, observa-se que mantendo a concentração fixa de MBBA em: 0,5, 1,0 e 3,0% no compósito, o tempo de relaxação é praticamente constante. Para uma concentração de 3% de MBBA no compósito verifica-se um tempo de relaxação aproximadamente 1,5 vezes maior quando comparado às concentrações anteriores. Esse aumento é justificado pelo aumento do número de moléculas de cristal líquido no interior do hidrogel fazendo com que a resposta coletiva do compósito se torne mais lenta quando o mesmo é submetido a uma excitação externa. Para concentrações acima de 10% de MBBA ocorre separação de fase e o compósito torna-se extremamente heterogêneo. Ainda, para concentrações entre 3% e 10% de MBBA não houve análise. Mesmo assim, vê-se claramente que embora o tempo de relaxação do hidrogel apresente uma dependência com a temperatura, ao misturá-lo com cristal líquido essa dependência desaparece. Esse é um fato relevante para futuras

aplicações em dispositivos que não alterem a resposta eletro-óptica em função da temperatura.

## Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho foi possível chegar às seguintes conclusões:

- a) Pela análise das micrografias de MEV observou-se que as amostras que utilizam acetona em sua síntese formam uma rede com maior porosidade quando comparadas com a estrutura formada nas amostras sintetizadas sem a acetona.
- b) A análise da textura óptica do compósito formado com hidrogel + MBBA mostra que o cristal líquido está contido no hidrogel. Esse fato confirma os resultados obtidos por Auoada *et al* (2005). No entanto, observamos uma textura heterogênea somente com o compósito contendo 1% de MBBA. Tal fato, até então, não havia sido observado;
- c) Por meio de medidas de ângulo de contato para o sistema (2-1-Y) observou-se que os hidrogéis são bastante hidrofílicos; ainda, tal comportamento não é alterado pela concentração do cristal líquido.
- d) As medidas de espectroscopia de transmitância no visível mostram que a transmitância óptica aumenta consideravelmente com a adição de MBBA, em relação ao hidrogel puro, mas apresentou uma anomalia na concentração de 1%.
- e) A impedância do MBBA diminui com a temperatura, somente, para frequências abaixo de 300 Hz; acima desse valor, a impedância independe da temperatura;
- f) Pelas medidas de permissividade elétrica observou-se que o MBBA apresenta uma relaxação por momento de dipolo permanente da ordem de  $10^{-6}$ s;

- g) Através das medidas permissividade elétrica observou-se que o hidrogel e os compósitos formados da mistura hidrogel + MBBA apresentam duas relaxações: uma por movimentação iônica, da ordem de  $10^{-1}$ s, e outra por relaxação dipolar da ordem de  $10^{-3}$ s;
- h) O aumento de CL MBBA no compósito faz reduzir a frequência de relaxação. Mantendo a temperatura constante e aumentando a concentração de CL MBBA há uma redução da frequência de relaxação dipolar. Ao aumentar a temperatura do compósito, mantendo fixa a concentração em 0,5% e 1% de MBBA, verifica-se que o pico de relaxação iônica é deslocado para frequências mais altas (de 200 mHz para 400 mHz) e o pico de relaxação dipolar permanece praticamente constante (em torno de 50Hz). Para concentração de 3% de MBBA, verifica-se somente um processo de relaxação dipolar na frequência em torno de 26 Hz;
- i) O tempo de relaxação do hidrogel apresenta uma dependência com a temperatura e ao misturá-lo com cristal líquido essa dependência desaparece.
- j) Observou-se que devemos considerar o termo de condutividade nos modelos, onde este foi sugerido apenas no de Debye, e fica como trabalho futuro a introdução do mesmo nos modelos de H-N e D-C e analisar qual contribuição fornecerá os resultados.

A partir deste trabalho abrem-se perspectivas concretas de aplicações tecnológicas, tais como em dispositivos eletro-ópticos utilizando compósitos formados com materiais biocompatíveis (hidrogéis) e cristais líquidos. Esta seria uma das primeiras aplicações utilizando esses compósitos. Como perspectiva deixa-se também a

busca de um modelo teórico que satisfaça todo o intervalo de frequências ( $10 \text{ mHz} < f < 1 \text{ MHz}$ ) e não somente para frequências acima de  $30 \text{ Hz}$  como foi apresentado nesse trabalho.

## Capítulo 6 – Referências

- Aouada F. A. **Dissertação de Mestrado**, DQI, UEM. Maringá, 2005.
- Aouada F. A., Moura M. R., Fernandes P. R.G., Rubira A. F., Muniz E. C. **European Polymer Journal**, 2005; 41: 2134.
- Aouada F. A., Moura M. R., Rubira A. F., Muniz E. C., Fernandes P. R.G., Mukai H., Silveira A. C. F., Itri R. **European Polymer Journal**, 2006; 42: 2781.
- Asami K. *Progress Polymer Science*, 2002; 27: 1617.
- Ayliffe E. H., Frazier B. A., Rabbitt D. A. **IEEE Journal of Microelectromechanical Systems**, 1999;8:1.
- Chandrasekhar S., **Liquid Crystals**; 2 ed.,Cambridge University Press, New York, v. 1, 1992.
- Callister W. D. Jr., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- Coelho R. **Physics of Dielectrics**, Elsevier Scientific Publishing Company,1979.
- de Gennes P. G., **The Physics of Liquid Crystals**; Clarendon press, Oxford, 1974.
- De Jesus M. M. A. **Dissertação de Mestrado**, UEM. Maringá, 2005.
- Drevensek-Olenika I., Copic M., Sousa M. E., Crawford G. P. **Journal of Applied Physics**. **100**, 2006; 100: 033515.
- Gangopadhyay R., De A. **Synthetic Metals** 2002; 132:21.
- Hoetink E. A., Faes C. J. , Marcus T. J., Kerckamp J. J. H., Heethaar M. R. **IEEE Transactions on Medical Imaging** 2002;21:6.
- Hoffman A.S. **Adv. Drug. Deliv. Rev.** 2002;43:3.
- Hu S., Liu T., Tsai C., Chen S. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 2007; 310: 2871.
- Khoo I. C., **Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Optical Phenomena**; Wiley & Sons, inc.. New York, 1995.
- Kumaresh S., Tejraj M. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics** 2002;53: 87.
- Lehman O.Z. **Phys. Chem** 1889;462:4.



- Li G., Jiang Y., Huang K., Ding P., Chen J. **Journal of Alloys and Compounds** 2008; 466:451.
- Liu T., Hub S., Liu D., Chen S., Chen I. **Nano Today** 2009; 4:52.
- Liu Y., Zhang B., Jia Y., Xu K. **Optics Communications** 2003;218: 27.
- Macdonald, J. R. **Impedance Spectroscopy, Emphazing Solid Materials and Systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- Mucha M. **Prog. Polym. Sci.** 2003;28:837.
- Muniz E.C, Geuskens G. **Macromolecules** 2001;34:4480.
- Murr L. E. **Materials Characterization** 2009; 60:397.
- Oliveira H.P., Albuquerque J.J.F., Nogueiras C., Rieumonta J. **International Journal of Pharmaceutics** 2009; 366: 185.
- Peppas N. A., Huang Y., Torres-lugo M., Ward J. H., Zhang J. **Annu. Rev. Biomed. Eng.** 2000;02:9.
- Petrov A. G., **The Lyotropic State of Matter, Molecular Physics and Living Matter Physics**, Gordon and Breach Science Publishing Company, 1974.
- Reinitzer F. **Liq. Cryst.** 1989;5,1.
- Reis A.V., Cavalcanti O.A., Rubira A.F., Muniz E.C. **Inter. J. Pharm.** 2003;267:13.
- Reitz R. J. e Milford J. F., **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, (Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1982).
- Rocha F. R. P., Teixeira L. S. G. **Química Nova**, 2002;27: 807.
- Satarkar N. S., Hilt J. Z., **Journal of Controlled Release** 2008;130: 246.
- Shapiro L., Cohen S. **Biomaterials**, 1997;18:583.
- Young T., Yao N., Chang R., Chen L. **Biomaterials** 1996;17:2139.
- Sun Tao., Gawad S., Green N.G., Morgan H. **Journal of Physics D: Applied Physics** 2007; 40:1.
- Yang Y., Yoon K., Choi K., Lee H. **Microelectronic Engineering** 2009.
- Young T., Yao N., Chang R., Chen L. **Biomaterials** 1996; 17: 2139.
- Zhang C., Stevens G. C. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** 2008;15:2.

Zhang X., Wu D., Chu C. **Biomaterial** 2004;25:3793.

Zhu A., Yuan A., Jin W., Dai S., Wang Q., Xue Z., Qin A. **ActaBiomaterial**, 2008.