UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ALESSANDRA FIRMINO NASCIMENTO

**Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos
eletrocromicos**

São Carlos
2014

ALESSANDRA FIRMINO NASCIMENTO

**Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos
eletrocromicos
(VERSÃO CORRIGIDA)**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

**São Carlos
2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

N244d NASCIMENTO, Alessandra Firmino
Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos eletrocromicos / Alessandra Firmino NASCIMENTO; orientadora Agnieszka Joanna Pawlicka Maule Maule. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Dispositivos Eletrocromicos. 2. Eletrólitos Sólidos Poliméricos. 3. DNA. 4. Polímeros Condutores. 5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. 6. Voltametria Cíclica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **ALESSANDRA FIRMINO NASCIMENTO**.

Título da tese: "Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos eletrocromicos".

Data da defesa: 30/06/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Assoc. **Agnieszka Joanna Pawlicka Maule**
(**Orientadora**) (Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Prof. Assoc. **Jose Pedro Donoso Gonzalez**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Profa. Dra. **Ana Maria de Guzzi Pleppis**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Aprovada

Prof. Dr. **Paulo Roberto Bueno**
(Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho/UNESP)

Aprovada

Profa. Dra. **Maria Manuela da Silva Pires da Silva**
(Universidade do Minho/Portugal)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Ao meu esposo e melhor amigo José Fernando Nascimento, com extrema gratidão a sua presença, à incansável motivação e incentivo ao longo da elaboração e conclusão deste trabalho. Cada página deste trabalho contém o seu “DNA” registrado através do apoio, carinho e dedicação em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao D'us Eterno que me concedeu vida e todas as condições necessárias para que eu pudesse realizar e cumprir este trabalho. Qualquer adjetivo ou gratidão que eu manifeste será insuficiente às bênçãos concedidas a mim através dEle.

A querida Professora Dra. Agnieszka J. Pawlicka, antes de tudo pela amizade desde a minha graduação, pela sua total dedicação na orientação desse trabalho, colaboração essencial para que o mesmo pudesse ser realizado com êxito e pela sua extrema compreensão e paciência nos momentos difíceis durante a realização deste trabalho. Agradeço pela confiança dedicada a mim na elaboração deste trabalho e pelo incentivo, sem os quais não seria possível realizar o mesmo.

Aos meus queridos pais e irmão por todo apoio e amor dedicados a mim em todos os momentos, apesar da distância.

A minha querida e amada “AMIGA IRMÃ” Franciani Sentanin. Agradeço a D'us por tê-la colocado em meu caminho.

Às amigas queridas: Ritamara Mattos, Ellen Raphael, Eliene Araújo e Ana Luiza Fornazari pelo apoio e incentivo constante.

Aos colegas de laboratório: Lucas Ponez, Éder, Lucas Marinho, Rodrigo, David e Cristiano, pela colaboração em equipe, mas principalmente pela amizade.

Aos professores do IQSC, do IFSC e da Interunidades que contribuíram para a minha formação.

A todos os técnicos do IQSC/USP e IFSC/USP.

Aos secretários da Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelas orientações burocráticas prestadas.

A ASFOR-Estados Unidos entre 2009-2011 pelo auxílio financeiro ao projeto "DNA based electrochromic and photovoltaic cells" no. FA9550-09-1-0647.

Às agências de fomento Fapesp, CAPES e CNPq que de alguma maneira contribuíram financeiramente para que este projeto fosse realizado.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Tenho colocado o Eterno continuamente diante de mim.” (Jeremias 16:8)

RESUMO

NASCIMENTO, A. F. **Desenvolvimento de membranas à base de DNA para aplicação em dispositivos eletrocrômicos.** 139p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Os polímeros naturais e macromoléculas, como polissacarídeos, gelatina e DNA têm atraído recentemente a atenção significativa da comunidade científica por suas propriedades estruturais e elétricas. O ácido desoxiribonucleico (DNA) possui propriedades eletrolíticas que aumentam quando dissolvido em água, isso ocorre devido à presença de átomos facilmente ionizáveis, tais como prótons e/ou íons sódio. Membranas ionicamente condutoras à base de DNA plastificadas com glicerol/ polietileno glicol (PEG) e contendo polímeros condutores, tais como, PEDOT:PSS (poli (3,4- etilenodioxitiofeno)): poli(estireno sulfonato), POEA (poli (o - etoxianilina)) ou o corante electrocrômico Azul da Prússia (AzP) foram preparadas, caracterizadas e aplicadas em dispositivos electrocrômicos. Os resultados demonstraram que o DNA pode ser plastificado com glicerol, resultando numa membrana transparente com boa condutividade iônica. A caracterização das amostras foi realizada através de medidas de condutividade iônica em função da temperatura, análise termogravimétrica - TGA, análise estrutural por difração de raios-X, microscopia eletrônica - MEV e análise espectroscópica no UV - Vis. Os valores de condutividade iônica à temperatura ambiente foram em gama de 10^{-4} a 10^{-5} S / cm e aumentam linearmente com o aumento da temperatura, seguindo a relação de Arrhenius. Os valores de condutividade iônica para as membranas dopadas variaram, dependendo do polímero ou corante adicionado, da ordem de 10^{-5} S / cm para as amostras à base de DNA puro a 10^{-4} S / cm para as amostras contendo POEA, PEDOT ou AzP, em temperatura ambiente. Observou-se que as amostras apresentam boa estabilidade térmica, até 170 °C, com transparência variável, dependendo da espécie adicionada. Os resultados de raios - X evidenciaram uma estrutura semicristalina das membranas obtidas. Finalmente, as membranas foram aplicadas em pequenos dispositivos electrocrômicos (ECD) e mostraram uma mudança de transmissão de até 10 % de colorido para estados descoloridos. Os dispositivos montados foram caracterizados através de medidas de voltametria e cronocoulometria para os potenciais de (-2,0 e +1,8; e -3,5 e +3,0)V. Os resultados da preparação e caracterização de janelas eletrocrômicas revelaram melhor valor de densidade de carga de 2,8 mC/cm² para a janela contendo eletrólito a base de DNA-PEDOT. Todos os resultados obtidos mostraram que as membranas à base de DNA são condutoras ionicamente, têm boa transparência e adesão a propriedades do aço e vidro e são materiais promissores para serem aplicadas em dispositivos eletrocrômicos.

Palavras-chave: DNA, eletrólitos poliméricos, dispositivos eletrocrômicos.

ABSTRACT

NASCIMENTO, A. F. **DNA based electrochromic devices**. 139p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Natural polymers and macromolecules such as polysaccharides, gelatin, and DNA have recently attracted significant attention from the scientific community for their interesting structural and electrical properties. Deoxyribonucleic acid (DNA) has electrolytic properties that are enhanced when dissolved in water due to the presence easily ionizable atoms such as proton and/or sodium. Ionically conductive membranes based on DNA plasticized with glycerol and DNA containing conducting polymers, such as, either PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), POEA (poly (o-ethoxyaniline)) or electrochromic dye Prussian Blue (PB) were prepared, characterized and applied in electrochromic devices. It has been shown that DNA can be plasticized with glycerol, resulting in a transparent membrane with good ionic conductivity. The characterization of the samples was performed by ionic conductivity measurements as a function of temperature, TGA thermal analysis, and structural analysis by X-ray diffraction, microscopic by SEM and UV-Vis spectroscopic analysis. The ionic conductivity values at room temperature were in range of 10^{-4} to 10^{-5} S/cm and increases linearly with increasing temperature, following the Arrhenius relationship. The ionic conductivity values for the studied doped membranes varied, depending on the added polymer or dye, from order 10^{-5} S/cm for the pure DNA-based samples to 10^{-4} S/cm for the samples containing PEDOT or PB, at room temperature. It was observed that the samples exhibit a good thermal stability up to 170 °C, with variable transparency, depending on the added molecule. The X-ray results evidenced a semicrystalline structure of the obtained membranes. Finally, the membranes were applied in small electrochromic devices (ECDs) and have shown an up to 10% transmission change from colored to bleached states. The inserted/extracted charges were of 2,8 mC/cm² after applying potential of -2.0/+1.8V and -3.5/+3.0V on ECD with DNA-PEDOT electrolyte. All obtained results showed that DNA-based ionically conducting membranes have good transparency and adhesion to glass and steel properties and are very promising materials to be applied in electrochromic devices.

Keywords: DNA; polymer electrolytes; electrochromic devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Possíveis interações polímero- Li^+	32
Figura 2. (a) Representação da estrutura química de uma unidade nucleotídica do DNA (5' monofosfato de 2'-deoxitimida). (b) Representação da estrutura química das bases nitrogenadas presentes nos ácidos nucleicos RNA e DNA.....	33
Figura 3. Estrutura química e gráfica representantes de parte da cadeia de DNA.....	34
Figura 4. (adaptada) Representação gráfica do complexo DNA-CTMA.....	35
Figura 5. Representação gráfica da estrutura química do Azul da Prússia.....	36
Figura 6. Estados reversíveis de coloração das reações redox que ocorrem no Azul da Prússia.....	37
Figura 7. Estrutura das polianilinas em seus dois estados de dopagem. EB = isolante base esmeraldina e ES = condutor sal esmeraldina.....	38
Figura 8. Estrutura química da POEA no estado condutor-dopado (sal esmeraldina).....	38
Figura 9. Estrutura química do PEDOT.....	39
Figura 10. (Adaptada). (a) Bases nitrogenadas do DNA; (b) (Adaptada) - Complexação proposta para o P3-uracila do RNA e a ligação do complexo com a base complementar adenina do DNA.....	40
Figura 11. Esquema representativo de um dispositivo eletroquímico.....	42
Figura 12. Exemplos de aplicação de dispositivos eletrocrômicos.....	43
Figura 13. DNA na forma de sal de sódio, em fibra, extraído do salmão.....	52
Figura 14. Estrutura química do surfactante CTMA.....	53
Figura 15. Esquema representativo de um dispositivo eletroquímico.....	64
Figura 16. Exemplos de aplicação de dispositivos eletrocrômicos.....	65
Figura 17. DNA na forma de sal de sódio, em fibra, extraído do salmão.....	67
Figura 18. Estrutura química do surfactante CTMA.....	70
Figura 19. Imagens da realização da análise de amostras por impedância e instalação da	

célula de medida dentro do forno.....	71
Figura 20. Demonstração gráfica da obtenção do valor de condutividade do eletrólito.....	72
Figura 21. (a) Imagens do sistema de medidas de voltametria e cronocoulometria acoplado à espectroscopia UV-Vis, (b) posicionamento do ECD dentro do espectrofotômetro durante as análises de cronocoulometria; (c) ECD montado com a membrana DNA-POEA nos estados reversíveis de coloração da reação redox com 10% de contraste do estado colorido para o descolorido original.....	74
Figura 22 - Difrátogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).....	75
Figura 23 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).....	76
Figura 24 - Diagramas Nyquist das amostras de membranas à base de DNA com diferentes concentrações (A1E1, A3E1 e A1E2) (a) e das amostras A1E2, A3E2, A5E2 e A6E2 (b).....	77
Figura 25. Gráficos de Nyquist para diferentes temperaturas dos eletrólitos de (a) DNA e blendas de DNA contendo: LiClO ₄ , PEDOT, AzP e POEA (b, c, d e e respectivamente) (Tabela 11).....	78
Figura 26 - Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).....	80
Figura 27 – Absorbância da solução do DNA, amostra A1E2 em função de comprimento de onda (a) e gráficos Nyquist de amostra A1E2 para diferentes temperaturas (b).....	81
Figura 28 – Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11). Medidas realizadas a cada 5 °C, entre 25 e 50 °C.....	83
Figura 29 - Difrátogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabelas 10 e 11).....	84
Figura 30 – (a) Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA dopados e não dopados com LiClO ₄ respectivamente, Tabela 12. Medidas realizadas com aumentos de 10°C a cada 10 minutos. (b) Gráficos de Nyquist obtidos com os eletrólitos da Tabela 12 à temperatura ambiente.....	86
Figura 31 – Eletrólitos de DNA matriz sem nenhum aditivo (Tabela 13).....	88
Figura 32 – (a) Gráficos de Nyquist obtidos com o eletrólito A4E4 da Tabela 13 através das medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura.....	89
Figura 33. (a) Gráficos de Nyquist obtidos com o eletrólito A5E4 da Tabela 13 através das	

medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura.....	90
Figura 34 – Comparação entre os eletrólitos A1E2, A4E4 e A5E4 (Tabelas 11 e 13).....	91
Figura 35 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA sem aditivos (Tabela 13).....	92
Figura 36 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA (Tabela 13). (a) Comparação quanto à variável plastificante. (b) Comparação quanto à variável reticulante..	94
Figura 37 - Difratomogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA (Tabela 13). (a) Comparação quanto à variável plastificante. (b) Comparação quanto à variável reticulante.....	96
Figura 38 – (a) Gráficos de Nyquist obtidos com os eletrólitos da Tabela 14 através das medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura para as mesmas amostras da Tabela 14.....	98
Figura 39 – Gráficos de Nyquist para diferentes temperaturas dos eletrólitos de blendas de DNA contendo: (a) LiClO ₄ , (b) PEDOT, (c) AzP e (d) POEA (Tabela 14).....	99
Figura 40 - Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA e blendas de DNA contendo LiClO ₄ , AzP, PEDOT e POEA (Tabela 14).....	101
Figura 41 - Difratomogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo LiClO ₄ , AzP, PEDOT e POEA (Tabelas 14).....	101
Figura 42 – Espectro de transmitância no UV-Vis de DNA sal e DNA CTMA.....	103
Figura 43 - Gráfico de Nyquist para as membranas de (a) DNA CTMA e (b) DNA CTMA com adição de dopantes.....	104
Figura 44 - Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA CTMA e blendas de DNA CTMA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabela 15).....	104
Figura 45 - Difratomogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA CTMA e blendas de DNA CTMA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabelas 15).....	105
Figura 46 - Imagens de MEV de filmes de DNA sal sem aditivos. Aumento de 1000x.....	106
Figura 47 - Imagens de MEV de filmes de DNA sal com adição de plastificante e dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.....	107
Figura 48 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.....	109

Figura 49 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante, reticulante e com dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.....	111
Figura 50 - Imagens de MEV de filmes de DNA CTMA com adição de dopantes. Aumento de 1000x e 20.000x.....	113
Figura 51 – Difratomogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA 0,5g. (c) e (d) - Membrana à base de DNA 0,13g.....	114
Figura 52 – Difratomogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA 0,13g//10%Gly. (c) e (d) - Membrana à base de DNA 0,13g//20%Gly. (e) e (f) Membrana à base de DNA 0,13g//30%Gly.....	115
Figura 53 – Difratomogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA-AzP. (c) e (d) - Membrana à base de DNA-PEDOT. (e) e (f) Membrana à base de DNA-POEA.....	116
Figura 54. Foto de uma janela eletrocromica com dois contatos elétricos ligados.....	117
Figura 55. (a) Imagens do sistema de medidas de voltametria e cronocoulometria acoplado à espectroscopia UV-Vis, (b) posicionamento do ECD dentro do espectrofotômetro durante as análises de cronocoulometria.....	118
Figura 56 - Espectros de UV-Vis dos eletrólitos analisados a fim de serem aplicados nas janelas.....	118
Figura 57. Densidade de carga catódica/anódica para os ciclos 10 e 500 (a); voltamograma para os ciclos 10 e 500 (b); transmitância para o ciclo 10 (c) e transmitância para o ciclo 500 (d) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de DNA e filme de CeO ₂ -TiO ₂	120
Figura 58. Resposta da absorbância versus tempo para os 500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 de 500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO ₃ , eletrólito à base de DNA e filme de CeO ₂ -TiO ₂	121
Figura 59. Densidade de carga catódica/anódica para diversos ciclos (a); voltamograma para diversos ciclos (b); transmitância para o ciclo 600 (c) e transmitância para o ciclo 2600 (d) da janela constituída de filme de WO ₃ , eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de CeO ₂ -TiO ₂	123
Figura 60. Resposta da absorbância versus tempo para os 2600 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 de 2600 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de	

-2,0 e 1,8 V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de CeO₂-TiO₂.....124

Figura 61. Densidade de carga catódica/anódica para vários ciclos (a); voltamograma para vários ciclos (b); transmitância para o 10° ciclo (c) e transmitância para o 1200° ciclo (d) da janela constituída de filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com POEA e filme de CeO₂-TiO₂.....126

Figura 62 - Resposta da absorbância versus tempo para os 1200 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s). (a) Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 ciclos de 1200 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s). (b) da janela que consiste filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com POEA e filme de CeO₂-TiO₂.....127

Figura 63. Densidade de carga catódica/anódica para diversos ciclos (a); voltamograma para diversos ciclos (b); transmitância para o 10° ciclo (c) e transmitância para o 1500° ciclo (d) da janela constituída de filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com PEDOT e filme de CeO₂-TiO₂.....129

Figura 64. Resposta da absorbância versus tempo para os 1500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 ciclos de 1500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com PEDOT e filme de CeO₂-TiO₂.....130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características eletrocromáticas dos óxidos de metais de transição.....	43
Tabela 2. Especificações químicas dos reagentes utilizados na preparação dos eletrólitos.....	54
Tabela 3. Composição das amostras dos primeiros ensaios realizados com DNA. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g.....	55
Tabela 4. Composição das amostras de DNA sal e derivados.....	56
Tabela 5. Composição das amostras de DNA sal com LiClO_4	57
Tabela 6. Composição dos eletrólitos variando a concentração de glicerol e formaldeído. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g.....	58
Tabela 7. Composição dos eletrólitos 4 e 5 da Tabela 6, com adição dos agentes dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g.....	59
Tabela 8. Composição dos eletrólitos de DNA-CTMA e derivados.....	61
Tabela 9. Composição dos eletrólitos variando a concentração de PEG 200 e PEG 400 como plastificantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g.....	62
Tabela 10 – Resultados obtidos com amostras iniciais obtidas com matriz polimérica de DNA. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura $\pm 0,0011$ cm para os eletrólitos com $\sim 0,2$ g e $\pm 0,0042$ cm para os eletrólitos com $\sim 0,5$ g e de condutividade $5,76 \times 10^{-8}$ (S/cm).....	69
Tabela 11 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA e adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,002 cm e de condutividade $2,27 \times 10^{-5}$ (s/cm).....	73
Tabela 12 – Resultados obtidos com amostras à base de DNA dopadas e não dopadas com LiClO_4	83
Tabela 13 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA variando a concentração de plastificante e reticulante. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,002 cm para as amostras A4E4 e A5E4 e de condutividade $1,37 \times 10^{-6}$ (s/cm).....	87
Tabela 14 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA com baixa concentração de plastificante e reticulante e adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,001 cm para as amostras A4E4 e A5E4 e de condutividade $9,69 \times 10^{-7}$ (s/cm).....	97
Tabela 15 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA-CTMA e DNA-CTMA com adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,01 cm e de condutividade $2,00 \times 10^{-7}$ (s/cm).....	102

LISTA DE SIGLAS

ESP.....	ELETROLITO SÓLIDO POLIMÉRICO
EP	ELETROLITO POLIMÉRICO
DNA.....	DESOXYRIBONUCLEIC ACID (ÁCIDO DESOXIRIBONUCLEICO)
RNA.....	RIBONUCLEIC ACID (ÁCIDO RIBONUCLEICO)
AzP_PB.....	AZUL DA PRÚSSIA_ PRUSSIAN BLUE
PEDOT.....	POLI (3,4- ETILENODIOXITIOFENO
POEA.....	POLI (o- ETOXIANILININA)
PPy.....	POLIPIRROL
(CH)x.....	ACETILENO
PT.....	POLITIOFENO
PANI.....	POLI(ANILINA)
CTMA.....	CLORETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO
NaDNA.....	DNA SAL
OLEDs.....	DIODO ORGÂNICO QUE EMITE LUZ (ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE)
LB.....	LANGMUIR BLODGETT
TGA.....	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
MEV.....	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
UV-VIS.....	ULTRAVIOLETA-VISÍVEL
Gly.....	GLICEROL
PEG.....	POLIETILENO GLICOL
EB.....	BASE ESMERALDINA
ES.....	SAL ESMERALDINA
AxEy (A1E2).....	"AMOSTRA x do ENSAIO y" - AMOSTRA 1 do ENSAIO 2

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	26
1.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	28
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1. Eletrólitos Sólidos Poliméricos (ESP)	30
2.2. Ácido Desoxirribonucleico – DNA.....	31
2.3. Corante Azul da Prússia (AzP).....	34
2.4. Polímeros Condutores - POEA e PEDOT.....	37
2.5. Dispositivos Eletrocromicos (ECDs) e Eletrocromismo.....	39
2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
3. EXPERIMENTAL.....	51
3.1. Materiais.....	51
3.2. Métodos de preparação das amostras.....	53
3.2.1. Ensaios iniciais.....	53
3.2.2. Preparação dos eletrólitos de DNA sal.....	54
3.2.3. Estudo da Protonação de LiClO ₄ na matriz polimérica de DNA sal.....	55
3.2.4. Estudo da influência de plastificantes e reticulante na matriz de DNA sal.....	56
3.2.5. Preparação dos eletrólitos de DNA-CTMA.....	59
3.2.6. Ensaios com eletrólitos de DNA sal utilizando polietileno glicol (PEG) como plastificante.....	60
3.3. Métodos de caracterização das amostras e montagem dos dispositivos eletrocromicos.....	61
3.3.1. Caracterização estrutural e elétrica	64
3.3.2. Análises Térmicas	64
3.3.3. Caracterização morfológica das amostras.....	64
3.3.4. Montagem e caracterização dos dispositivos eletrocromicos.....	65
3.4. Referências Bibliográficas.....	67
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.1. Caracterização das amostras dos ensaios iniciais.....	68
4.2. Caracterização elétrica das amostras dos ensaios das membranas de DNA dopadas com o sal LiClO ₄	83
4.3. Caracterização dos eletrólitos variando a concentração de plastificante e reticulante.....	86
4.4. Caracterização dos eletrólitos de DNA-CTMA.....	101
4.5. Caracterização Morfológica dos Eletrólitos à base de DNA.....	104
4.6. Cálculo da Cristalinidade das membranas aplicadas aos dispositivos	

eletrocrômicos.....	113
4.7. Montagem e caracterização dos dispositivos eletrocrômicos.....	116
4.7.1. Caracterização da janela eletrocrômica com eletrólito de DNA sal.....	118
4.7.2. Caracterização da janela eletrocrômica com eletrólito de DNA com Azul da Prússia (AzP).....	120
4.7.3. Caracterização da janela eletrocrômica com eletrólito de DNA com POEA.....	123
4.7.4. Caracterização da janela eletrocrômica com eletrólito de DNA com PEDOT.....	126
4.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DOS ITENS 4 E 5.....	132
5. CONCLUSÕES.....	135

1. INTRODUÇÃO

As macromoléculas naturais como polissacarídeos, gelatina e DNA têm atraído a atenção científica na última década devido às suas interessantes propriedades elétricas e estruturais. Em 1999, Fink e Schönenberger¹ descobriram que a condução elétrica da cadeia de DNA é tão eficiente quanto a que ocorre em semicondutores. Weisser et al.² relatou que a intercalação de alguns corantes em filmes Langmuir-Blodgett (LB) de DNA também leva à obtenção de materiais com boas propriedades fotocondutoras. Hagen et al.³ apresentou resultados de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em DNA modificado, que é solúvel em solventes orgânicos (BIOLEDs)⁴. Estes resultados corroboram para as investigações sobre as propriedades ópticas desses materiais, e como essas moléculas pode ser estruturadas para se criar uma nova classe de biomateriais. Além da sua alta relevância para a biologia, o estudo destes sistemas revelou novos fenômenos físicos característicos da nanotecnologia. Um importante avanço na ciência do DNA, tornando possíveis aplicações práticas, foi a síntese de filmes finos com excelentes propriedades ópticas, realizada pelo grupo N. Ogata no Japão (Kawabe et al., 2000; Misoska et al., 2001; Wang et al., 2001)⁵⁻⁷ e por pesquisadores dos EUA (Grote et al., 2004)⁸. No entanto, a avaliação dessas aplicações requer estudos fundamentais sobre DNA em estado sólido, onde é esperado um comportamento diferente do que em solução.

Como descobertos por Watson e Crick em 1954⁹, a estrutura do DNA é composta por pares de bases, sendo adenina, timina, guanina e citosina, e unidas por ligações hidrogênio em dupla hélice. Essa cadeia macromolecular de bases nitrogenadas contém açúcares (pentoses) e grupos fosfatos ligados internamente através de ligações éster. Como os grupos externos à cadeia de DNA são os fosfatos, a macromolécula de DNA apresenta uma carga negativa não localizada compensada pelo contra íon sódio, que pode se mover livremente ao longo da superfície da cadeia da macromolécula¹⁰. As propriedades de condução iônica do DNA são mais efetivas quando dissolvido em água devido à presença de íons móveis, como já citado o íon sódio (Na^+)¹¹. Sendo o DNA solúvel em água, é possível obter as amostras na forma de filmes, membranas ou géis. Também foi mostrado que o DNA pode ser plastificado com glicerol, resultando em membranas transparentes com boa condução iônica e boas propriedades mecânicas (Pawlicka et al., 2009)¹²⁻¹³.

No entanto, dentre os diferentes eletrólitos poliméricos desenvolvidos durante as

últimas três décadas principalmente à base de poli(óxido de etileno) também começaram ser pesquisados amostras à base de biopolímeros, tais como polissacarídeos¹³⁻¹⁵ e proteínas¹⁶⁻¹⁷. Devido à condutividade iônica da maioria destes polímeros ser relativamente baixa, isto é, na faixa de 10^{-5} S/cm, diferentes abordagens, tais como enxertos, reticulação e adição de plastificante foram propostos para melhorá-los. Desse modo, processos de derivatização desses polímeros foram bem sucedidos na obtenção de amostras com elevadas condutividades iônicas que vão desde 10^{-4} a 10^{-2} S/cm promovendo também melhor contato entre os eletrodos e os eletrólitos¹⁸⁻²³. O processo de plastificação usando glicerol e água pode levar também a eletrólitos à base de polímeros naturais na forma de gel. É particularmente o caso dos polissacarídeos, tais como o quitosana¹³, pectina¹⁹, ágar²⁰ e amido²⁴. Bons resultados também foram obtidos com a gelatina natural, isto é, o colágeno¹⁶⁻¹⁷.

A principal vantagem da plastificação consiste na facilidade de tornar as membranas transparentes com boas propriedades mecânicas, boa adesão ao vidro e a superfícies metálicas. Estes plastificantes reagem com as cadeias dos polímeros formando ligações cruzadas e promovendo ao mesmo tempo separação das cadeias poliméricas. Estas interações podem ser do tipo de forças de Van der Waals e/ou ligações de hidrogênio²⁵.

Neste contexto, os sistemas biológicos e moléculas biologicamente importantes, como polissacarídeos^{18,26}, gelatina¹⁷ e DNA⁷ também são investigados. Como comentado no início, um elemento estrutural chave que torna o DNA interessante é a transferência de carga através de toda cadeia, que é formada por uma matriz de pares de bases nitrogenadas sobrepostas no interior da dupla hélice com uma distância de empilhamento de aproximadamente $3.4 \text{ \AA}^{1-3}$. A sobreposição de orbitais π dos nucleotídeos fornece direção para o movimento dos portadores de carga gerada no eletrólito. Este "pathway" lembra o empilhamento dos núcleos macro cíclicos em materiais mesomorfos, tais como trifenilenos ou ftalocianinas, que são conhecidos por ter distâncias semelhantes de empilhamento ($3,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$) conforme se encontra no DNA⁷. Outro fator importante que rege o transporte de carga em sistemas- π é o acoplamento eletrônico entre os sítios-ativos vizinhos²⁷. Além disso, as cadeias macromoleculares do DNA tem a estrutura composta por heteroátomos, que podem complexar com sais de lítio, ou até mesmo liberar os íons de sódio e desse modo promover a condução iônica nestes sistemas, como mencionado por Ohno e Takizawa²⁸. Ele também pode mostrar propriedades de condução iônica²⁹ e ser

matriz para inclusão de outras moléculas, como descrito por Kakibe e Ohno³⁰ sobre as propriedades eletrocrômicas reversíveis de membranas de DNA e viológeno de alquila. Seguindo essas tendências, o presente trabalho relata a preparação e caracterização de eletrólitos à base de DNA contendo polímeros condutores, sais inorgânicos e o corante Azul da Prússia assim como a aplicação dessas membranas em dispositivos eletrocrômicos.

1.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FINK, H.W.; SCHONENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, p. 407-410, 1999.
- [2] WEISSER, M.; KASHAMMER, J.; MENGES, B.; MATSUMOTO J., NAKAMURA, F.; IJIRO, K.; SHIMOMURA, M.; MITTLER, S. Adenine-Uridine Base Pairing at the Water-Solid-Interface. **J. American Chemical Society**, v. 122, p. 87-95, 2000.
- [3] HAGEN, J. A.; STECKL, W.; LI, J.; GROTE, J.G. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 171109-171111, 2006.
- [4] NAKAMURA, K.; ISHIKAWA, T.; NISHIOKA, D.; USHIKUBO, T.; KOBAYASHI, N. Color-tunable multilayer organic light emitting diode composed of DNA complex and tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 193301-193303, 2010.
- [5] WANG, L.; YOSHIDA, J.; OGATA, N. Self-assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (DNA)-cationic surfactant complexes: large-scale preparation and optical and thermal properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 4, p. 1273-1281, 2001.
- [6] MISOSKA, V.; PRICE, W.E.; RALPH, S.F.; WALLACE, G.G.; OGATA, N. Synthesis, characterisation and ion transport studies on polypyrrole/deoxyribonucleic acid conducting polymer membranes. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 279-286, 2001.
- [7] KAWABE, Y.; WANG, L.; HORINOCHI, S.; OGATA, N. Amplified Spontaneous Emission from Fluorescent-Dye-Doped DNA+Surfactant Complex Films. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1281-1283, 2000.
- [8] GROTE, J.G.; HAGEN, J.A.; ZETTS, J.S.; NELSON, R.L.; DIGGS, D.E.; STONE, M.O.; YANEY, P.P.; HECKMAN, E.; ZHANG, C.; STEIER, W.H.; JEN, A.K.Y.; DALTON, L.R.; OGATA, N.; CURLEY, M.J.; CLARSON, S.J.; HOPKINS, F.K. X-ray Absorption Spectromicroscopy Study of UV-Photoinduced Surface Modification and Anisotropy in Polyimide Films. **Journal of Physical**

Chemistry B, v. 108, p. 859-861, 2004.

[9] CRICK, F.H.C.; WATSON, J.D. The complementary structure of deoxyribonucleic acid. **Proc. Royal Soc. London**, v. 223, p. 80-96, 1954.

[10] MANNING, G. S. The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides. **Quarterly Reviews of Biophysics**, v. 11, n. 2, p. 179-246, 1978.

[11] SUN, M.Y.; PEJANOVIC, S.; MIJOVIC, J. Dynamics of Deoxyribonucleic Acid Solutions as Studied by Dielectric. Relaxation Spectroscopy and Dynamic Mechanical Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 38, n. 23, p. 9854-9864, 2005.

[12] PAWLICKA, A.; FIRMINO, A.; VIEIRA, D.; GROTE, J.G.; KAJZAR, F. Gelatin- and DNA-based ionic conducting membranes for electrochromic devices. **Proc. SPIE 7487, Optical Materials in Defence Systems Technology VI**, 74870J-1, 2009.

[13] PAWLICKA, A.; SABADINI, A.C.; RAPHAEL, E.; DRAGUNSKI, D.C. Ionic Conductivity and Thermogravimetry Measurements of Starch-Based Polymeric Electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 485, p. 804-816, 2008.

[14] PAWLICKA, A.; DANCZUK, M.; WIECZOREK, W.; ZYGADLO-MONIKOWSKA, E. Influence of Plasticizer Type on the Properties of Polymer Electrolytes Based on Chitosan. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8888-8895, 2008.

[15] FUENTES, S.; RETUERT, P.J.; GONZALEZ, G. Lithium ion conductivity of molecularly compatibilized chitosan–poly(aminopropyltriethoxysilane)–poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1417-1421, 2007.

[16] VIEIRA, D.F.; AVELLANEDA, C.O.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 53, n. 4 p. 1404-1408, 2007.

[17] VIEIRA, D.F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.

[18] ANDRADE, J.R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.

[19] KADIR, M.F.Z.; MAJID, S.R.; AROF, A.K. Plasticized chitosan–PVA blend polymer electrolyte based proton battery. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1475–1482, 2010.

[20] RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C.O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455–1459, 2010.

- [21] RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Exerted influence of deep eutectic solvent concentration in the room temperature ionic conductivity and thermal behavior of corn starch based polymer electrolytes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 166, p. 40–43, 2012.
- [22] RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Studies on the thermal behavior of CS:LiTFSI:[Amim] Cl polymer electrolytes exerted by different [Amim] Cl content. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 1, p. 182-186, 2012.
- [23] LEONES, R.; RODRIGUES, L.C.; FERNANDES, M.; FERREIRA, R.A.S.; CESARINO, I.; PAWLICKA, A.; CARLOS, L.D.; ZEA BERMUDEZ, V.; SILVA, M.M. Electro-optical properties of the DNA-Eu³⁺ bio-membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 708, p. 116-123, 2013.
- [24] MARCONDES, R.F.M.S.; D'AGOSTINIA, P.S.; FERREIRA, J.; GIROTTO, E.M.; PAWLICKA, A.; DRAGUNSKI, D.C. Amylopectin-rich starch plasticized with glycerol for polymer electrolyte application. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 13-14, p. 586-591, 2010.
- [25] GALLIARD, T.; in: T. Galliard (Ed.), *Starch: Properties and Potentials*, John Wiley & Sons, NY, 1987.
- [26] NOGI, M.; YANO, H. Transparent Nanocomposites Based on Cellulose Produced by Bacteria Offer Potential Innovation in the Electronics Device Industry. **Advanced Materials**, v. 20, n. 10, p. 1849-1852, 2008.
- [27] LARGE, M.C.; BLAU, W.; CROKE, D.T.; MCWILLIAM, P.; KAJZAR, F. **Nonlinear Opticals**, v. 15, p. 463, 1996.
- [28] OHNO, H.; TAKIZAWA, N. Ion Conductive and Flexible DNA Films. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 6, p. 642-643, 2000.
- [29] OHNO, H.; NISHIMURA, N. Ion Conductive Characteristics of DNA Film Containing Ionic Liquids. **Journal of Electrochemical Society**, v. 148, E168-E170, 2001.
- [30] KAKIBE, T.; OHNO, H. Quasi-reversible electrochromic behavior of alkyl viologens dispersed mono-molecularly in double-stranded DNA chains. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 4960-4964, 2009.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Eletrólitos Sólidos Poliméricos (ESP)

O aproveitamento de fontes inesgotáveis de energias alternativas como a solar e a eólica requer desenvolvimento de novos materiais para aumentar a eficiência da transformação destas energias. Dentro dessa demanda, o estudo de materiais condutores iônicos sólidos ganhou uma grande importância. Algumas pesquisas em áreas afins, tais como novos tipos de memórias, arquiteturas de computadores, dispositivos biomédicos, microsensores para controlar a poluição do ar, baterias foto cromáticas e janelas eletrocromáticas beneficiaram-se com o desenvolvimento destes materiais¹. A principal vantagem de eletrólitos poliméricos (EP) é sua capacidade de formar membranas. Além disso, os eletrólitos poliméricos são mais estáveis eletroquimicamente quando comparados com os materiais cristalinos ou vítreos². Há uma atenção considerável para os eletrólitos poliméricos à base de polissacarídeos³ e proteínas⁴. A mudança nas propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais como, por exemplo, o amido modificado que pode ser obtido através da introdução de grupos hidroxipropil em sua cadeia, resulta na interrupção da ligação hidrogênio inter e intra-molecular e, conseqüentemente, no aumento da fase amorfa⁵. Esses materiais à base de macromoléculas naturais podem ser obtidos através de plastificação⁶ ou por enxertia⁷. A função de um plastificante é separar as cadeias poliméricas o que no caso de obtenção de eletrólitos promove o aumento dos valores de condutividade iônica⁸. Glicerol e água são amplamente utilizados como plastificantes e o formaldeído como agente reticulante para a gelatina⁴. Este último leva a formação de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares funcionando como agentes de separação aumentando a mobilidade de carga no interior da matriz polimérica.

Os eletrólitos formados por DNA desenvolvidos neste trabalho consistem de uma matriz polimérica contendo heteroátomos bons doadores de elétrons e sais. O sal precisa ser solúvel na matriz polimérica e possuir afinidade pelos sítios ativos da cadeia central, fatores necessários para obter uma condutividade iônica superior a 10^{-6} S/cm^{9,10}. Os sais preferenciais são os sais de lítio com ânions do tipo ClO_4^- , BF_4^- , em virtude de serem solúveis na matriz e aumentarem a condutividade iônica do eletrólito.

A condutividade iônica dos eletrólitos poliméricos com sais de lítio depende fortemente da concentração do sal utilizado. Essa concentração não pode ser muito elevada para não promover a saturação dos sítios ativos da cadeia principal e interações dos íons entre si o que leva a formação de agregados e diminui a disponibilidade de portadores de carga ao longo da cadeia, dificultando a condução iônica no polímero¹¹. Esses sais de lítio formam complexos de polímero-sal dentro da matriz do eletrólito através da interação do Li^+ -heteroátomos da cadeia polimérica¹²⁻¹⁴, como mostram alguns modelos de interação Li-polímero da Figura 1.

Figura 1. Possíveis interações polímero- Li^+ ¹⁵. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

Portanto, a condutividade iônica do eletrólito polimérico geralmente depende de variáveis como estrutura da matriz polimérica, estrutura e colaboração eletrolítica dos plastificantes utilizados e a interação dos mesmos com os agentes reticulantes.

2.2. Ácido Desoxirribonucleico – DNA

O ácido desoxirribonucleico (DNA) é a molécula multifuncional da vida, pelas suas características bioquímicas e biológicas, pelo caráter portador de material genético e pelo

controle de todo metabolismo nos seres vivos, inclusive a síntese de proteínas. Além dessas características, o DNA possui uma estrutura química peculiar e complexa em dupla hélice que permite ser explorada dentro de um amplo espectro de aplicação científica¹⁶. O DNA é um ácido nucleico formado por várias unidades estruturais chamadas nucleotídeos que se unem através de ligações hidrogênio e que se repetem alternadamente dependendo da sequência genética da célula de onde ele é extraído. A unidade estrutural básica que se repete ao longo da cadeia e dá ao DNA o caráter polimérico é formada basicamente por três estruturas: um grupo fosfato (PO_4^{3-}), uma pentose (o açúcar desoxirribose) e um par de bases nitrogenadas que podem ser classificadas como púricas: adenina e guanina ou pirimídicas: citosina e timina. A Figura 2 mostra a estrutura nucleotídica formada com a base nitrogenada timina e as bases nitrogenadas presentes no DNA¹⁷.

Figura 2. (a) Representação da estrutura química de uma unidade nucleotídica do DNA (5' monofosfato de 2'-deoxitimida). (b) Representação da estrutura química das bases nitrogenadas presentes nos ácidos nucleicos RNA e DNA¹⁷. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

A formação da dupla hélice ou fita dupla do DNA ocorre entre as bases nitrogenadas através de ligações hidrogênio da seguinte maneira: adenina (A) - timina (T) e citosina (C) - guanina (G) como mostra a Figura 3. A primeira característica especial da estrutura do DNA foi a observação de que a quantidade de adenina e timina é quase sempre a mesma para cada tipo de DNA. O mesmo se aplica a guanina e citosina. O modelo da estrutura do DNA formulado em 1953 explica estes índices através da existência de dois polidesoxinucleótidos moleculares ("fios"). Cada fio está ligado ao outro fio via ligação de hidrogênio entre as bases complementares. Como já mencionado anteriormente a adenina é complementar à timina, e guanina é complementar à citosina. Assim, uma base purínica e uma base pirimídica formam um par de bases. Os grupos amino dessas bases são potenciais doadores de carga e os átomos de oxigênio dos grupos carbonila são os possíveis aceptores. De maneira linear as ligações formadas em dois pares A-T, e três pares G-C mantêm a estrutura da fita dupla com grande estabilidade¹⁷.

Figura 3. (Adaptada e traduzida com permissão da Editora) Estrutura química e gráfica representantes de parte da cadeia de DNA¹⁷. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

De acordo com essas características descritas acima houve um aumento significativo do interesse em medir as propriedades elétricas e estruturais de sistemas biológicos e particularmente das moléculas biologicamente importantes, como o colágeno e DNA. Além do trabalho já citado de Fink e Schonenberger¹⁸ sobre o transporte da corrente elétrica pela cadeia de DNA, Shimomura et al.¹⁹ sobre as propriedades fotocondutoras de filmes LB de DNA com corante e do Hagen et al.²⁰ sobre BIOLEDs, há também pesquisas de Stadler et al.²¹ que desenvolveu um transistor de efeito de campo, utilizando uma fina camada de DNA. Além disso, foi também observada a possibilidade de criação de uma nova classe de materiais à base de DNA com propriedades ópticas lineares e não lineares. Em particular, o DNA complexado com um surfactante catiônico de cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTMA) foi amplamente estudado^{22, 23} e foi demonstrado que uma holografia²⁴ pode ser obtida com o DNA-CTMA²⁵ (Figura 4).

Figura 4. (Adaptada com permissão do autor) Representação gráfica do complexo DNA-CTMA²⁵. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

2.3. Corante Azul da Prússia (AzP)

Complexos inorgânicos da classe dos hexacianometalatos são formados pelos elementos químicos de transição do grupo oito da tabela periódica, como íons ferro, rutênio e ósmio com estados de oxidação (II) e (III). Esses compostos são bastante interessantes devido a sua estabilidade térmica, boa cinética de reação e reações redox em que no estado II são fortes íons doadores de elétrons, que interagem facilmente e de forma

eficiente com íons aceptores de elétrons. A Figura 5 mostra a estrutura química do Azul da Prússia (ferrocianeto de ferro III)²⁶.

Figura 5. (Reimpressa com autorização da Revista) Representação gráfica da estrutura química do Azul da Prússia²⁶. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

A eletrônica molecular, os diferentes estados de oxidação e a possível conversão de energia desses complexos de valência mista despertaram grande interesse há algumas décadas por diversos grupos de pesquisa²⁸⁻³⁰. O hexacianoferrato de Fe(III), conhecido por Azul da Prússia - AzP ou PB – “Prussian Blue” tornou-se um dos principais focos de pesquisa, envolvendo desde a síntese até a caracterização de eletrólitos fabricados para a utilização e aplicação tecnológica das reações redox do complexo em dispositivos eletrônicos, bem como sua combinação com polímeros condutores.

O arranjo estrutural do AzP possui a vantagem de uma combinação de propriedades que não são facilmente encontradas em outros materiais inorgânicos: propriedades ferromagnéticas ajustáveis^{31,32}, banda de absorbância proveniente de uma alta transferência de carga onde ocorre a transição entre centros de íons metálicos e grupos cianetos (motivo para a sua utilização como um corante)³³. Essas alterações de valência³⁴ levam a mudanças significativas da sua banda de absorbância³⁵⁻³⁸ o que revela o eletrocromismo do material³⁹⁻⁴¹.

DeLongchamp et al.²⁶ descreveu um dispositivo eletrocromico automontado contendo polications e nanopartículas de hexacianoferrato de Fe(III), ou AzP. A oxidação eletrocromática ocorre com a mobilidade das nanopartículas ionizadas através dos filmes. O desempenho eletrocromico de nanocompósitos de Azul da Prússia é muito relevante

para aplicações de filmes inorgânicos de AzP com bom contraste na diferença de coloração. O eletrocromismo do AzP e da maioria dos seus derivados é bastante simples: uma mudança de valência de um dos dois centros metálicos do componente no cristal provoca uma alteração da energia de transferência de carga, e assim, a cor dos cristais muda. Todas as possíveis combinações de estado redox do ferro em compostos cristalinos de hexacianoferrato de ferro são bem conhecidas e essa escala de cor das reações redox reversíveis (Figura 6) ocorre da seguinte maneira: branco/ azul/ amarelo/ verde, a troca de coloração dentro desse espectro só pode ocorrer eletroquimicamente para cada um desses estados. O maior contraste eletrocromico e o mais explorado é o que ocorre na transição do estado visivelmente incolor ao estado azul ciano intenso²⁶.

Figura 6. (Reimpressa e traduzida com autorização da Revista) Estados reversíveis de coloração das reações redox que ocorrem no Azul da Prússia²⁶. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

Como esses estados são de cores diferentes e eletroquimicamente acessíveis, o AzP tornou-se um material funcional e popular nos dispositivos eletrocromicos, tanto como espécies funcionais individuais^{(5-11),27} quanto com a combinação com polímeros eletrocromicos³⁵⁻³⁸.

De acordo com isso, a combinação de AzP com DNA foi demonstrada em outro estudo que propôs o desenvolvimento de outras aplicações como sensores e microsensores biológicos para detecção de carboidratos, monitoramento de peróxidos em águas residuais e sensores para detecção de compostos enzimáticos⁴²⁻⁴⁷.

Aliado a todas essas propriedades citadas acima, o AzP foi utilizado neste trabalho para fabricação de blendas com o DNA devido a sua solubilidade e adsorção homogênea resultando em uma boa combinação estrutural, uma boa condutividade iônica e estabilidade termodinâmica a fim de utilizar esse híbrido para fabricação de dispositivos eletrocromáticos.

2.4. Polímeros Condutores - POEA e PEDOT

Durante as duas últimas décadas tem havido grande interesse no estudo das propriedades eletrocromáticas dos polímeros condutores, principalmente poli acetileno $(CH)_x$, polipirrol (PPy), politiofeno (PT), polianilina (PANI) e seus derivados⁴⁸. Os polímeros condutores combinam propriedades físico-químicas dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico e magnético semelhante ao de condutores inorgânicos. Polímeros condutores se caracterizam por ter ligações duplas e simples conjugadas na sua cadeia principal. Isso proporciona a distribuição de cargas elétricas após os processos de dopagem e a propriedade de condução elétrica na ordem de milhares de S/cm ⁴⁹.

A Figura 7 mostra a estrutura geral da polianilina nos seus dois estados de oxidação, base esmeraldina (isolante EB) e sal esmeraldina (condutor ES). A protonação da base esmeraldina promove a formação do sal e também o aumento da condutividade. No caso de derivado de polianilina, a poli (orto etoxi anilina) (POEA; Figura 8) esse aumento é de 10 ordens de grandeza em relação à POEA não dopada⁴⁹.

Figura 7. Estrutura das polianilinas em seus dois estados de dopagem. EB = isolante base esmeraldina e ES = condutor sal esmeraldina.

Figura 8. Estrutura química da POEA no estado condutor-dopado (sal esmeraldina).

Ensaio realizado por Kanungo et al.⁵⁰ mostraram o desenvolvimento de imunossensores baseados em detecção bioespecífica. Sergeyeva et al.⁵¹ usaram polianilina em ensaios em imunodetecção. Um sensor híbrido bastante sensível de polianilina misturado com compostos proteicos foi utilizado para detecção amperométrica da enzima urease. Imunoreagentes de polianilina também tem sido utilizados como agente modulador de condutividade na detecção de albuminas⁵²⁻⁵³. Essas pesquisas provam a possibilidade do uso de POEA em membranas com DNA a fim de aumentar a sensibilidade do sistema para fins eletroquímicos.

Recentemente o poli(3,4 etilenodioxitiofeno) : poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS) também tem sido investigado como sensor ampereométrico e condutimétrico para detecção de glucose⁵⁴⁻⁵⁵. O PEDOT mostrado na Figura 9 é um dos materiais mais utilizados em eletrônica orgânica devido a sua alta condutividade elétrica, estabilidade química, boa capacidade de formação de películas, baixo *gap*, excelente estabilidade e compatibilidade com o meio aquoso⁵⁶⁻⁵⁷.

Figura 9. Estrutura química do PEDOT:PSS. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

Recentemente, derivados de PEDOT foram usados para detectar biomoléculas

complementares em sistemas biológicos⁵⁸. Seguindo essa estratégia, Bauerle et al.⁵⁹ descreveu a detecção eletroquímica da ligação seletiva de bases púricas e pirimídicas de adenina e uracila de DNA e ácido ribonucleico RNA, outro ácido nucleico com propriedades estruturais semelhantes as do DNA. Com base nesse trabalho, Bazaco et al.⁶⁰ desenvolveu a síntese de três derivados do EDOT ligados covalentemente a nucleobase uracila do ácido ribonucleico (RNA). A caracterização eletroquímica do polímero aplicado em um eletrólito aquoso mostrou claramente a influência da nucleobase complementar adenina do (DNA) no processo de reconhecimento molecular do PEDOT-uracila quando adicionada ao eletrólito. A Figura 10(b) mostra a possível complexação via ligação covalente da base uracila (semelhante à timina e complementar à adenina, ambas do DNA) do RNA com o PEDOT-P3⁶⁰ e a mesma uracila de maneira complementar via ligação hidrogênio à base adenina do DNA.

Figura 10. (Adaptada e redesenhada com autorização da revista). (a) Bases nitrogenadas do DNA; (b) Complexação proposta para o P3-uracila do RNA e a ligação do complexo com a base complementar adenina do DNA⁶⁰. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

2.5. Dispositivos Eletrocrômicos (ECDs) e Eletrocromismo

A necessidade de redução do consumo da energia elétrica e com isso a redução dos gastos com iluminação e aquecimento e/ou refrigeração de ambientes de trabalho, transporte e moradia fazem parte de um apelo de caráter mundial voltado para preservação ambiental e sustentabilidade do planeta. Os raios infravermelhos provenientes da energia solar e transmitidos através de superfícies transparentes são responsáveis pelo calor nesses ambientes levando a uma grande demanda para sistemas de refrigeração no caso de países tropicais ou subtropicais. A quantidade média de energia solar que atinge as superfícies verticais é de $1000 \text{ kWh/m}^2\text{ano}^{61}$. Pelo menos em teoria, esse valor correspondente aos raios infravermelhos que incidem nas superfícies verticais causando aumento do calor e maior gasto de energia para refrigeração poderia ser reduzido à metade através da utilização de tecnologias adequadas⁶². As janelas eletrocrômicas (ECDs) ou também chamadas de janelas inteligentes são dispositivos desenvolvidos para o controle mais eficiente da luz solar. Eles são baseados no princípio do eletrocromismo, ou seja, o controle de passagem de luz é realizado através da mudança de coloração após a aplicação de um pequeno potencial elétrico. Assim os ECDs quando usados podem promover a redução do uso da energia elétrica para refrigeração e/ou iluminação interna de ambientes, reduzindo consequentemente o gasto financeiro com os sistemas de ar condicionado e iluminação. Além disso, estes dispositivos possuem características físico-químicas favoráveis como alto contraste óptico com variação contínua de transmitância,

independência com relação ao ângulo visual, memória óptica operando em pequenos intervalos de potencial (1-5 V), estabilidade na presença de raios ultravioleta e de operação durante o escurecimento em grande escala de temperaturas⁶¹.

O eletrocromismo é uma propriedade característica de materiais que mudam de cor (absorção e/ou reflexão espectral) reversivelmente, em resposta a um potencial externo aplicado. Há uma grande variedade de materiais com a propriedade de alterar sua cor quando uma voltagem é aplicada, ou alternativamente, uma corrente é passada através deles. Esta mudança de cor deverá ser reversível quando a voltagem é removida ou quando a polaridade da voltagem ou corrente é invertida. Uma característica comum deste tipo de material, diferentemente dos cristais-líquidos usados em visores é que, uma vez que se tornam coloridos à voltagem aplicada pode ser desligada e a cor permanece, tornando o dispositivo eletrocromico mais eficiente em relação ao gasto de energia⁴⁸.

Os materiais eletrocromicos dividem-se em materiais de inserção de íons, como o óxido de tungstênio (WO_3) e sistemas de eletrodeposição reversível, como a prata⁶³. Conforme o tipo de processo, os materiais eletrocromicos inorgânicos de inserção de íons podem ser subdivididos em catódicos ou anódicos⁶³. Esta classificação se refere a materiais que mudam suas propriedades ópticas após um processo de redução ou oxidação. Dentre estes, estão os óxidos dos metais de transição que possuem propriedades de coloração diante da inserção de cátions, ânions, ou ambos, a qual depende do metal de transição utilizado⁶⁴⁻⁶⁵. Alguns materiais podem exibir simultaneamente tanto reações anódicas quanto catódicas e então, um eletrocromismo bicolor. Esta classe de materiais inclui tanto materiais orgânicos (polímeros, diftalocianinas) como inorgânicos (óxidos de metais de transição, grafite intercalado, Azul da Prússia)⁴⁸.

As características como tempo de resposta, eficiência e efeito memória de um dispositivo eletrocromico dependem não somente da natureza e do estado físico (líquido ou sólido) dos componentes, mas também de outros parâmetros, como o método de preparação, temperatura, cristalinidade e aderência. Para um dispositivo eficiente, eles deveriam ter o tempo de resposta < 100 ms, ciclo de energia $< 50 \text{ mJcm}^{-2}$ e tempo de vida de $10^5 - 10^7$ ciclos⁴⁸.

Um dispositivo eletrocromico é constituído por: vidro/ condutor transparente (ITO-óxido de estanho dopado com índio ou FTO-óxido de estanho dopado com flúor) / filme

eletrocrômico (eletrodo de trabalho) / condutor iônico (eletrólito) / contra eletrodo ou camada reservatória de íons/ condutor transparente (ITO-óxido de estanho dopado com índio ou FTO-óxido de estanho dopado com flúor) / vidro como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Esquema representativo de um dispositivo eletroquímico.

Na tabela 1 são apresentadas algumas características eletrocrômicas observadas para os óxidos de metais de transição mais utilizados em dispositivos eletrocrômicos destacando o WO_3 , utilizado neste trabalho⁴⁸.

Classificação	Material Eletrocrômico	Cores de Transição	Eficiência Eletrocrômica ¹ (cm^2C^{-1})
Coloração Catódica	WO_3	Transparente/ Azul escuro	115 (633 nm)
	MoO_3	Transparente/ azul escuro	5 (633 nm)
	Nb_2O_5	Transparente/ Azul claro	90 (633 nm)
	TiO_2	Transparente/ Azul claro	8 (646 nm)
Coloração Anódica	NiO	Transparente/ marrom escuro	50 (350-500 nm)
	IrO_2	Transparente/ preto	15-18 (633 nm)
	IRTOF^2	Transparente/ preto	20 (633 nm)
Coloração Anódica e Catódica	V_2O_5	Cinza/ Amarelo	80 (514 nm)
	CoO_x	Vermelho/ Azul	30 (633 nm)
	Rh_2O_3	Amarelo/ Verde	20 (546 nm)

¹ A Eficiência Eletrocrômica deve ser informada ao comprimento de onda ao qual é medida.

² Iridium Tin oxide film.

Tabela 1. (Reimpressa com autorização da Revista) Características eletrocrômicas dos óxidos de metais de transição⁴⁸. Autorização para uso e edição da Tabela cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

Existem algumas aplicações práticas de dispositivos eletrocrômicos como mostrado na Figura 12.

Figura 12.(Reimpressas com autorização das Revistas)Exemplos de aplicação de dispositivos eletrocrômicos⁶⁶⁻⁶⁸. Autorização para uso e edição da Figura cedida pelos autores do artigo e pela editora da revista.

Os dispositivos eletrocrômicos podem apresentar diversas configurações. De acordo com o tipo de aplicação os dispositivos podem variar em composição, técnica de deposição dos filmes, tamanho, transmitância, eficiência, tempo de vida ou ciclos de coloração/descoloração^{65,69}.

A aplicação mais comum é como retrovisores internos em automóveis que melhoram a condução noturna para os motoristas. Outras aplicações são em produtos de luxo como teto do carro Ferrari SuperAmerica ou Maybach ou mesmo janelas do avião Boeing 787 DreamLiner. Novos tipos de moléculas e configurações de ECDs estão sendo propostos por Reynolds⁷⁰. Também recentemente um novo tipo dispositivo eletrocrômico foi desenvolvido em nosso grupo. Trata-se de um dispositivo refletivo que muda coloração entre verde e amarelo e pode ser usado em camuflagem militar⁷¹.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRZYLUSKI, J. AND WIECZOREK, W. New concepts in the study of solid polymeric electrolytes. **Mater. Sci. Engineer. B**, v. 13, p. 335-338, 1992.
- [2] NEYERTZ, S.; BROWN, D. Local structure and mobility of ions in polymer electrolytes: A molecular dynamics simulation study of the amorphous PEO(x)NaI system. **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 3797-3809, 1996.
- [3] PAWLICKA, A.; SABADINI, A. C.; RAPHAEL, E.; AND DRAGUNSKI, D.C. Ionic Conductivity Thermogravimetry Measurements of Starch-Based Polymeric Electrolytes. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v. 485, p. 804-816, 2008.
- [4] VIEIRA, D.F.; AVELLANEDA, C.O. AND PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 1404-1408, 2007.
- [5] SINGH, J.; KAUR, L. AND MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1-22, 2007.
- [6] VAN SOEST, J. J. G. AND VLEGENTHART, F. G. J. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, p. 208-213, 1997.
- [7] DRAGUNSKI, D.C. AND PAWLICKA, A. Preparation and Characterization of Starch Grafted with Toluene Poly(propylene oxide) Diisocyanate, **Materials Research**, v. 4, p. 1-6, 2001.
- [8] CHUNG, S.H.; HEITJANS, P.; WINTER, R.; BZAUCHAC, W.; FLORJANCZYK, Z. AND ONODA, Y. Enhancement of ionic conductivity by the addition of plasticizers in cationic monoconducting polymer electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 112, p. 153-159, 1998.
- [9] GRAY, F. M. Polymer Electrolytes. **RSC Materials Monographs**, Cambridge, 1998.
- [10] MURATA, K.; IZUCHI, S.; YOSHIHISA, Y. An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1501–1508, 2000.
- [11] SILVA, V.P.R.; CALIMAN, V.; SILVA, G.G. Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 249-255, 2005.
- [12] GRAY, F.M. Polymer Electrolytes, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997.
- [13] ANDREEV, Y.G.; BRUCE, P.G. Polymer electrolyte structure and its implications. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 1417-1423, 2000.
- [14] TONGE, J.S.; SHRIVER, D.F. Increased Dimensional Stability in Ionically Conducting

Polyphosphazenes Systems. **J. Electrochem. Society**, v. 134, n. 1, p. 269-270, 1987.

[15] KOLOSITSYN, V. S.; DUKHANIN, G. P.; DUMLER, S. A.; NOVAKOV, I. A. Lithium-Conducting Polymer Electrolytes for Chemical Power Sources. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 1 - 18, 2005.

[16] WATSON, J. D.; BERRY, A. DNA - O Segredo da Vida — Cia. Da Letras, 2010.

[17] KOOLMAN, J.; ROEHM, K-H. Color Atlas Of Biochemistry, 2nd edition. Stuttgart: Thieme, p. 81-85, 2005.

[18] FINK, H. W.; SCHONENBERGER, C. Electrical conduction through DNA molecules. **Nature**, v. 398, p. 407-410, 1999.

[19] WEISSER, M.; KASHAMMER, J.; MENGES, B.; MATSUMOTO, J.; NAKAMURA, F.; IJIRO, K.; SHIMOMURA, M.; MITTLER S. Adenineuridinebase pairing at the water-solid-interface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, p. 87-95, 2000.

[20] HAGEN, J. A.; LI, W.; STECKI A. J.; GROTE, J. G. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. **Appl. Phys. Lett.**, v.88, n.17, art. n. 171109, 2006.

[21] STADLER, P.; OPPELT, K.; SINGH, T. B.; GROTE, J. G.; SCHWÖDIAUER, R.; BAUER, S.; PIGLMAYER-BREZINA, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic field-effect transistors and memory elements using deoxyribonucleic acid (DNA) gate dielectric. **Organic Electronics**, v. 8, n. 6, p. 648-654, 2007.

[22] DERKOWSKA, B.; WOJDYLA, M.; BALA, W.; JAWOROWICZ, K.; KARPIERZ, M.; GROTE, J. G.; KRUPKA, O.; KAJZAR, F.; SAHRAOUI, B. Influence of different peripheral substituents on the nonlinear optical properties of cobalt phthalocyanine core. **J. Appl. Phys.**, v. 101, n. 8, p. 083112(1-8), 2007.

[23] KRUPKA, O.; EL-GHAYOURY, A.; RAU, I.; SAHRAOUI, B.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F. NLO properties of functionalized DNA thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 24, p. 8932-8936, 2008.

[24] MYSLIWIEC, J.; MINIEWICZ, A.; KRUPKA, O.; RAU, I.; SAHRAOUI, B.; KAJZAR, F.; GROTE, J. Biopolymer based material for optical phase conjugation. **J. Optoelect. Adv. Mater.**, v. 10, n. 8, p. 2146 – 2150, 2008.

[25] MYSLIWIEC, J.; SZNITKO, L.; BARTKIEWICZ, S.; MINIEWICZ, A. Biopolymer-based hybrid systems for lasing. **SPIE Newsroom** – DOI 10.1117/2.1201009.003122, 2010.

- [26] DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High contrast eletrochromism of assembled Prussian blue/polymer nanocomposites. **Adv. Functional Materials**, v. 14, n. 3, p. 224-232, 2004.
- [27] LIU, S.; CHENG, S.; FENG, L.; WANG, X.; CHEN, Z. Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal-of-Hazardous-Materials**, v. 182, p. 665–671, 2010.
- [28] BUENO, P.R.; FERREIRA, F.F.; GIMENEZ-ROMERO, D.; SETTI, G.O.; FARIA, R.C.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; GARCIA-JARENO, J.J.; VICENTE, F. Synchrotron structural characterization of electrochemically synthesized hexacyanoferrates containing K(+): A revisited analysis of electrochemical redox. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 34, p. 13264-13271, 2008.
- [29] GIMENEZ-ROMERO, D.; BUENO, P.R.; GARCIA-JARENO, J.J.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; VICENTE, F. Mechanism for interplay between electron and ionic fluxes in $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 6, p. 2715-2722, 2006.
- [30] GIMENEZ-ROMERO, D.; BUENO, P.R.; GARCIA-JARENO, J.J.; GABRIELLI, C.; PERROT, H.; VICENTE, F. Mechanism for interplay between electron and ionic fluxes in $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ compounds (Additions and Corrections). **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 20, p. 10208-10208, 2006.
- [31] SATO, O.; IYODA, T.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Electrochemically Tunable Magnetic Phase Transition in a High-Tc Chromium Cyanide Thin Film. **Science**, v. 271, p. 49-51, 1996.
- [32] FERLAY, S.; MALLAH, T.; OUAHES, R.; VEILLET, P.; VERDAGUER, M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, p. 701-703, 1995.
- [33] ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorg. Chem.**, v. 1, p. 337-342, 1962.
- [34] NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **J. Electrochem. Soc.** v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- [35] JELLE, B. P.; HAGEN, G.; NODLAND, S. Transmission spectra of an electrochromic window consisting of polyaniline, prussian blue and tungsten oxide. **Electrochim. Acta**, v. 38, p. 1497-1500, 1993.
- [36] GARJONYTE, R.; MALINAUSKAS, A. Amperometric glucose biosensors based on Prussian Blue– and polyaniline–glucose oxidase modified electrodes. **Biosens. Bioelectron.**,

v. 15, p. 445-451, 2000.

[37] KULEZA, P. J.; MIECZNIKOWSKI, K.; MALIK, M.A.; GALKOWSKI, M.; CHOJAK M.; CABAN K.; WIECKOWSKI, A. Electrochemical preparation and characterization of hybrid films composed of Prussian blue type metal hexacyanoferrate and conducting polymer. **Electrochim. Acta**, v. 46, p. 4065-4073, 2001.

[38] LI, J. P; PENG, T. Z. Polyaniline/Prussian Blue Composite Film Electrochemical Biosensors for Cholesterol Detection. **Chin. J. Chem.**, v. 20, n. 10, p. 1038-1043, 2002.

[39] MONK, P. M. S.; MORTIMER, R. J.; ROSSEINSKY, D. R. Electrochromism: Fundamentals and Applications, Weinheim, New York, 1995.

[40] MORTIMER, R. Electrochromic materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 26, p.147-156, 1997.

[41] SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. **Mater. Chem. Phys.** v. 77, p. 117-133, 2003.

[42] ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V. D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **J. Phys. Chem.**, v. 85, p. 1225-1231, 1981.

[43] CARPENTER, M. K.; CONELL, R. S. A Single-Film Electrochromic Device. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, n. 8, p. 2464-2467, 1990.

[44] HABIB, M. A.; MAHESWARI, S. P. Effect of Temperature on a Complementary WO_3 - Prussian Blue. **Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 8, p. 2155-2157, 1992.

[45] DUEK, E. A. R.; DEPAOLI, M.A.; MASTRAGOSTINO, M. A solid-state electrochromic device based on polyaniline, prussian blue and an elastomeric electrolyte. **Advanced Materials**, v. 5, n. 9, p. 650-652, 1993.

[46] VITTAL, R.; JAYALAKSHMI, M.; GOMATHI, H.; RAO, G. P. Surfactant Promoted Enhancement in Electrochemical and Electrochromic Properties of Films of Prussian Blue and Its Analogs. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 2, p. 786-793, 1999.

[47] ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V.D. Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **J. Phys. Chem.**, v. 85, n. 9, p. 1225-1231, 1981.

[48] OLIVEIRA, S; TORRESI, R. M.; TORRESI, S. I. C., UMA VISÃO DAS TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS EM ELETROCROMISMO: A BUSCA DE NOVOS MATERIAIS E DESENHOS MAIS SIMPLES. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 79-87, 2000.

- [49] JOUBERT, M.; BOUHADID, M.; BÉGUÉ, D.; IRATÇABAL, P.; REDON, N.; DESBRIÈRES, J. Conducting PANI composite: From synthesis in waterborne systems to chemical sensor devices. **Polymer**, v. 51, p. 1716-1722, 2010.
- [50] KANUNGO, M.; SRIVASTAVA, D.N.; KUMAR, A.; CONTRACTOR, A.Q. Conductimetric Immunosensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Chem. Comm.**, p. 680-681, 2002.
- [51] SERGEYEVA, T.A.; LAVRIK, N.V.; PILETSKY, S.A.; RACHKOV, A.E.; EL'SKAYA, A.V. Polyaniline label-based conductometric sensor for IgG detection. **Sensors and Actuators B**, v. 34, p. 283-288, 1996.
- [52] LIU, C. H.; LIAO, K. T; HUANG, H. J. Amperometric immunosensors based on protein A coupled polyaniline-perfluorosulfonated ionomer composite electrodes. **Anal. Chem.**, v.72, p. 2925-2929, 2000.
- [53] KIM, J. H.; CAO, J. H.; CHA, G. S.; LEE, C.-W.; KIM, H.-B.; PAEK, S.-H. Conductimetric membrane strip immunosensor with polyaniline-bound gold colloids as signal generator. **Biosens. Bioelectronics**, v. 14, p. 907-915, 2000.
- [54] KROS, A.; VAN HÖVELL, S. W. F. M.; SOMMERDIJK, N. A. J. M.; NOLTE, R J. M. **Adv. Mater.**, v. 13, n. 20, p. 1555-1557, 2001.
- [55] PIRO, B., DANG; L. A.; DHAM, M. C.; FABIANO, S. AND CANH, T. M. A glucose biosensor based on modified-enzyme incorporated within electropolymerised poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **J. Electroanal. Chem.**, v. 512, p. 101-109, 2001.
- [56] KO, H. C.; KANG, M.; MOON, B.; LEE, H. Enhancement of Electrochromic Contrast of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) by Incorporating a Pendant Viologen. **Adv. Mater.**, v. 16, n. 19, p.1712–1716, 2004.
- [57] AKOUDAD, S.; RONCALI, Modification of the electrochemical and electronic properties of electrogenerated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) by hydroxymethyl and oligo(oxyethylene) substituents. **J. Electrochem. Commun.**, v. 2, p. 72–76, 2000.
- [58] TORRES-RODRIGUEZ, L. M.; BILLON, M.; ROGET, A.; BIDAN, G. A polypyrrole-biotin based biosensor: elaboration and characterization. **Synth. Met.**, v. 102, p. 1328–1329, 1999.
- [59] EMGE, A.; BÄUERLE, P. Molecular recognition properties of nucleobase-functionalized polythiophenes. **Synth. Met.**, v. 102, p. 1370–1373, 1999.
- [60] BAZACO, R.B.; GÓMEZ, R.; SEOANE, C.; BÄUERLE, P.; SEGURA, J.L. Specific recognition of a nucleobase-functionalized poly-(3,4-ethylenedioxithiophene) (PEDOT) in aqueous media.

Tetrahedron Letters, v. 50, p. 4154–4157, 2009.

[61] DE MELLO, D. A. A.; OLIVEIRA, M. R. S.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; DE OLIVEIRA, S. C. Solid electrolytes for electrochromic devices based on reversible metal electrodeposition. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 103, p. 17-24, 2012.

[62] AZENS, A.; AVENDAN~O, E.; BACKHOLM, J.; BERGGREN, L.; GUSTAVSSON, G.; KARMHAG, R.; NIKLASSON, G.A.; ROOS, A.; GRANQVIST, C.G. Flexible foils with electrochromic coatings: science, technology and applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, p. 214–223, 2005.

[63] MONK, P.M.S.; MORTIMER, R.J.; ROSSEINSKY, D.R. Electrochromism and electrochromic devices, Cambridge University Press, New York, 2007.

[64] GRANQVIST, C.G. Electrochromism and Smart Window Design. **Solid State Ionics**, v. 53, p. 479-489, 1992.

[65] HEUSING, S.; AEGERTER, M.A. In: S. Sakka (Ed.), Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Applications of sol-gel technology Kluwer, Boston, p. 719-760, 2005.

[66] AVENDAÑO, A.; AZENSB, A.; NIKLASSONA, G. A.; GRANQVISTA, C.G. Sputter deposited electrochromic films and devices based on these: Progress on nickel-oxide-based films. **Materials-Science-and-Engineering-B**. v. 138, p. 112–117, 2007.

[67] YU, Q.; WANG, Y.; YI, Z.; ZU, N.; ZHANG, J.; ZHANG, M. AND WANG, P. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States. **Solar-Energy-Materials-and-Solar-Cells**, v. 4, n. 10, p. 6032–6038, 2010.

[68] CARPI, F.; DE ROSSI, D. Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials. **Optics & Laser Technology**, v. 38, p. 292–305, 2006.

[69] SENTANIN, F. Desenvolvimento de janelas eletrocrômicas. 2013. 122p. Doutorado – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

[70] REYNOLDS, J.R.; DYER, A.L. E. Unur Patent No. US2010265562-A12010.

[71] ASSIS, L.M.N.; PONEZ, L.; JANUSZKO, A.; GRUDZINSKI, K.; PAWLICKA, A. A green-yellow reflective electrochromic device. **Electrochim. Acta**, v. 111, p. 299-304, 2013.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

- **Matriz Polimérica de DNA**

O ácido desoxirribonucleico, DNA, utilizado neste trabalho foi extraído de células germinativas do peixe salmão (Ogata Research Laboratory, Japan)¹ obtido como produto final o DNA sal (NaDNA) desidratado e utilizado como recebido do Ogata-Inc (lote: 05087). Este sal contém o DNA como ânion em fita dupla com 3077 pares de bases e massa molar igual a $5,41 \times 10^8$ g/mol determinada por Quintero² através do método de viscosimetria. Este DNA (Figura 13) foi utilizado como matriz polimérica para os eletrólitos desenvolvidos neste trabalho.

Figura 13. DNA na forma de sal de sódio, em fibra, extraído do salmão.

- **Agentes dopantes de protonação**

O sal perclorato de lítio (LiClO_4) foi utilizado como agente protônico, também chamado de agente ou aditivo dopante para promover o aumento da condutividade iônica do eletrólito.

O corante inorgânico Azul da Prússia (AzP), ferrocianeto de ferro III da marca Sigma-Aldrich, foi utilizado como dopante e como agente cromógeno nos eletrólitos de DNA.

O polímero condutor poli(*o*-etoxianilina) (POEA) foi sintetizado a partir do método descrito por Mattoso et al.³. A massa molar do tetrâmero da POEA dopada com o HCl é 611 g/mol. O polímero poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) com massa molar média do monômero de 323 g/mol da marca Sigma-Aldrich foi utilizado como recebido.

- **Plastificantes e reticulantes**

Como agentes de separação das cadeias da matriz polimérica para melhorar a mobilidade de espécies iônicas e, conseqüentemente aumentar a condutividade do eletrólito, foram utilizados glicerol (glicerina), polietileno glicol 200 e polietileno glicol 400, todos com a pureza p.a. da marca *Synth* e foram utilizados como recebidos.

O agente de reticulação das cadeias que promove as ligações cruzadas na matriz polimérica e melhora a resistência mecânica do eletrólito foi o formaldeído com a pureza p.a. também da marca *Synth*.

O surfactante utilizado na complexação do DNA para síntese do DNA-CTMA, insolúvel em água foi o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTMA), da marca Sigma-Aldrich, Figura 14.

Figura 14. Estrutura química do surfactante CTMA.

A Tabela 2 mostra a descrição química dos dopantes, plastificantes, reticulantes e surfactante utilizados neste trabalho.

Espécie Química	Estrutura Química	Estado físico	Densidade	Solubilidade (g/100ml água a 20°C)	Função na matriz polimérica
Perclorato de Lítio (LiClO ₄) 106,39 g/mol		Sólido	-	-	Dopante (doador de prótons)
Azul da Prússia (C ₆ Fe ₂ KN ₆ · xH ₂ O) 306,89 g/mol		Sólido	-	-	Dopante/ Efeito cromógeno
Glicerol (C ₃ H ₈ O ₃) 92,09 g/mol		Líquido	1,25 g/mL	1 mL/mL	Plastificante
PEG 200 [H(OCH ₂ CH ₂) _n OH] 210,00 g/mol		Líquido	1,12 g/mL	50 mg/mL	Plastificante
PEG 400 [H(OCH ₂ CH ₂) _n OH] 420,00 g/mol		Líquido	1,12 g/mL	-	Plastificante
Formaldeído (CH ₂ O) 30,03 g/mol		Líquido	1,09 g/mL	-	Reticulante
CTMA (C ₁₉ H ₄₂ ClN) 320,00 g/mol		Sólido	-	-	Surfactante

Tabela 2. Especificações químicas dos reagentes utilizados na preparação dos eletrólitos.

Os substratos utilizados para a preparação dos eletrólitos foram placas de Petri de vidro e plástico com 6 e 8 cm de diâmetro, respectivamente.

3.2. Métodos de preparação das amostras

3.2.1. Ensaios iniciais

Foram preparadas as amostras para testar o método de preparação e a condutividade dos eletrólitos de maneira semelhante ao método de Vieira et al.⁴. A composição dessas amostras está mostrada na Tabela 3.

A massa de DNA sal foi dissolvida em 20 mL de água ultrapura Milli-Q sob agitação

magnética à temperatura ambiente. Após 24 horas foram adicionados, ainda sob agitação magnética, o sal de lítio, o glicerol e o formaldeído, respectivamente, a agitação foi mantida até a total dissolução dos aditivos na solução. A solução viscosa foi então vertida sobre placa de Petri de vidro e mantida à temperatura ambiente para evaporação do solvente. Após secarem, as amostras foram armazenadas em dessecador a vácuo e submetidas às caracterizações estruturais e eletroquímicas.

A pesagem dos materiais para preparação de todas as amostras do item 3.2 deste trabalho foi realizada em uma Balança Analítica AY220 Shimadzu, com leitura de 0,1mg e linearidade de $\pm 0,2\text{mg}$.

Espécie Am. Ensaio1	Matriz Polimérica DNA sal		LiClO ₄		Glicerol		Formaldeído	
	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
A1E1	0,19996	41,65833	-	-	0,24999	52,08303	0,00300	6,25875
A2E1	0,19999	40,40404	0,01499	3,03030	0,24999	50,50505	0,02999	6,06060
A3E1	0,49999	28,57142	-	-	1,24989	71,42285	-	-
A4E1	0,49999	28,32861	0,01499	0,84985	1,25001	70,82261	-	-

Tabela 3. Composição das amostras dos primeiros ensaios realizados com DNA. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002\text{ g}$.

3.2.2. Preparação dos eletrólitos de DNA sal⁵

De acordo com este método uma solução estoque de DNA sal foi preparada na concentração de 6,7g/L em água ultrapura Milli-Q sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 72 horas. A solução foi armazenada em frasco de vidro âmbar e mantida à baixa temperatura em geladeira. Para evitar a biodegradação desta solução biológica é importante utilizá-la em dez dias no máximo.

A partir dessa solução estoque foram preparados os eletrólitos utilizando uma alíquota de 20 mL para cada amostra de acordo com a composição apresentada na Tabela 4. A solução foi vertida em placas de Petri de vidro com diâmetro de 6 cm a fim de se obter a espessura entre 0,005 - 0,08 cm, transparência esperada e reprodutibilidade das amostras de acordo com as caracterizações estruturais e eletroquímicas a que foram submetidas. Antes do derramamento das amostras nas placas de Petri elas foram filtradas a vácuo a fim

de evitar aglomeração de possíveis resíduos não solubilizados. As amostras foram secas a temperatura ambiente durante 48 horas. Depois de secas foram armazenadas em dessecador à temperatura ambiente e protegidas da luz. As amostras foram feitas em triplicata e analisadas anualmente para controle da sua reprodutibilidade e repetitividade.

	Massa de Fibra(g) DNA sal	Erro experimental Da Balança Analítica		Volume da Solução	
Solução Estoque de DNA	0,81302	±0,00002		125 mL	
Espécie	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque) ≅ 0,13008g ±0,00002 DNA	Dopante		Plastificante	
Amostra Ensaio 2	≅m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
	DNA sal	-		Glicerol	
A1E2	9,42786	-		1,24966 ± 0,00181	90,57214
	DNA sal	LiClO₄		Glicerol	
A2E2	9,32159	0,01553 ±0,00018	1,11288	1,24986 ± 0,00640	89,56552
	DNA sal	AzP		Glicerol	
A3E2	9,39205	0,00502 ±0,00003	0,36245	1,24990 ±0,00002	90,24549
A4E2	9,38724	0,00575 ±0,00006	0,41495	1,24988 ±0,00005	90,19780
	DNA sal	PEDOT		Glicerol	
A5E2	9,09631	0,05001 ±0,00063	3,49712	1,24994 ±0,00001	87,40656
	DNA sal	POEA/HCl		Glicerol	
A6E2	9,11696	0,05102 ±0,00007	3,57585	1,24569 ±0,00098	87,30717

Tabela 4. Composição das amostras de DNA sal e derivados.

3.2.3 Estudo da Protonação de LiClO₄ na matriz polimérica de DNA sal

Foram preparadas amostras seguindo o método descrito no item 3.2.2, mantendo

apenas o LiClO_4 como agente doador de prótons à matriz polimérica. A concentração desse sal foi variada no sentido de encontrar a melhor concentração do sal para o eletrólito sem saturar os sítios ativos do DNA, e com isso melhorar a resposta de condutividade iônica. A composição dessas amostras está detalhada na Tabela 5.

	Massa de Fibra(g) DNA sal	Erro experimental Da Balança Analítica		Volume da Solução	
Solução Estoque	0,66853 $\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$		100 mL	
Espécie	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque)	Dopante		Plastificante	
Amostra Ensaio 3	$\cong 0,13370\text{g DNA}$				
	$\cong \text{m/m}(\%)$	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
	DNA sal			Glicerol	
A1E3	9,66103	-		1,25021 $\pm 0,00010$	90,33897
	DNA sal	LiClO_4		Glicerol	
A2E3	9,55621	0,01537 $\pm 0,00008$	1,09857	1,25002 $\pm 0,00004$	89,34522
A3E3	9,45751	0,02001 $\pm 0,00013$	1,41544	1,25998 $\pm 0,00003$	89,12704
A4E3	9,49418	0,02544 $\pm 0,00011$	1,80652	1,24909 $\pm 0,00002$	88,69929
A5E3	9,45832	0,03098 $\pm 0,00010$	2,19161	1,24889 $\pm 0,00013$	88,35006

Tabela 5. Composição das amostras de DNA sal com LiClO_4 .

Estas amostras foram caracterizadas eletricamente através da espectroscopia de impedância complexa.

3.2.4. Estudo da influência de plastificantes e reticulante na matriz de DNA sal

A fim de se obter amostras otimizadas quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas das membranas e também estudar a influência dos agentes plastificante e reticulante na condutividade iônica do eletrólito, foram preparadas amostras variando a

concentração do plastificante e do reticulante. De acordo com o mesmo método de preparação da solução estoque de DNA sal do item 3.2.2, a Tabela 6 mostra a composição dos eletrólitos variando a concentração de glicerol e formaldeído.

	Massa de Fibra(g) DNA sal		Erro experimental Da Balança Analítica		Volume da Solução	
Solução Estoque de DNA (amostras de 3 a 11)	1,30015		±0,00002		200 mL	
Espécie Amostra Ensaio 4	Matriz Polimérica DNA SAL (amostras individuais)		Plastificante Glicerol		Reticulante Formaldeído	
	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
1	0,15003	100,00000	-	-	-	-
2*	0,54223	100,00000	-	-	-	-
2.1**	1,49998	100,00000	-	-	-	-
2.2**	2,00925	100,00000	-	-	-	-
	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque) ≅ 0,13000g DNA		Plastificante Glicerol		Reticulante Formaldeído	
	≅m/m(%)		(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
A3E4	84,91182		0,01542	10,07185	0,00768	5,01633
A4E4	83,86556		0,01556	10,03806	0,00945	6,09638
A5E4	82,87645		0,01578	10,05993	0,01108	7,06362
A6E4	74,64401		0,03504	20,11943	0,00912	5,23656
A7E4	73,75887		0,03536	20,06241	0,01089	6,17872
A8E4	72,69067		0,03589	20,06822	0,01295	7,24111
A9E4	64,95778		0,06008	30,02049	0,01005	5,02174
A10E4	63,97323		0,06108	30,05758	0,01213	5,96919
A11E4	63,03336		0,06189	30,00873	0,01435	6,95791

Tabela 6. Composição dos eletrólitos variando a concentração de glicerol e formaldeído. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g. *Membrana fabricada a partir de solução saturada de DNA sal. **Membrana fabricada a partir de solução supersaturada de DNA sal. As amostras saturadas e supersaturadas foram vertidas em placas de Petri de vidro com 8 cm de diâmetro.

Para a relação DNA sal/glicerol (m/m) não ultrapassar 50% foram estabelecidos três valores de concentração para o glicerol e três valores de concentração para o formaldeído. Em 20 mL de solução 0,15 g corresponde ao DNA sal, sendo assim, foram estabelecidos 10, 20 e 30% em massa para o glicerol e 5, 6 e 7% em massa para o formaldeído. Desta maneira, em média 20% correspondia ao glicerol e 6% correspondia ao formaldeído, resultando em um eletrólito com 74% em massa da matriz polimérica de DNA e 26% em

massa do plastificante e reticulante. Massa total do eletrólito foi de 0,2 g.

As amostras 4 e 5 da Tabela 6, devido os resultados obtidos, que serão exibidos na seção 4 deste trabalho, foram repetidas e fabricadas segundo a composição da Tabela 7.

	Massa de Fibra(g) DNA sal	Erro experimental Da Balança Analítica	Volume da Solução
Solução Estoque	3,26002	±0,00002	500 mL

Espécie Amostra Ensaio 5	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque) ≅ 0,13040g DNA	Dopante		Glicerol		Formaldeído	
	m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
	DNA sal						
1.1	100	-		-		-	
4.1 (A4E4)	83,94490	-		0,01556 ±0,00002	10,01674	0,00938 ±0,00003	6,03837
5.1 (A5E4)	82,94638	-		0,01578 ±0,00002	10,03753	0,01103 ±0,00003	7,01609
	DNA sal	LiClO₄					
1.2	100,00000	0,01502	11,51840	-		-	
4.2	83,85852	0,01498	9,63344	0,01562	10,04502	0,00948	6,09646
5.2	82,85678	0,01499	9,52472	0,01581	10,04639	0,01116	7,09157
	DNA sal	AzP					
1.3	100,00000	0,00498	3,81902	-		-	
4.3	83,94490	0,00499	3,21231	0,01559	10,03605	0,00935	6,01905
5.3	82,96749	0,05012	31,88904	0,01575	10,02100	0,01102	7,01152
	DNA sal	PEDOT					
1.4	100,00000	0,05103	39,13344	-		-	
4.4	83,94490	0,05225	33,63806	0,01561	10,04957	0,00932	6,00013
5.4	82,96749	0,05165	32,84579	0,01578	10,03498	0,01107	7,03975
	DNA sal	POEA/HCl					
1.5	100,00000	0,05009	38,41258	-		-	
4.5	83,93409	0,04996	32,15757	0,01562	10,05407	0,00934	6,01184
5.5	82,91473	0,05007	31,83697	0,01582	10,05913	0,01105	7,02613

Tabela 7. Composição dos eletrólitos 4 e 5 da Tabela 6, com adição dos agentes dopantes. O erro das medidas de massa foi de ±0,00002 g.

Estas amostras descritas na Tabela 7 foram caracterizadas estruturalmente e eletricamente de acordo com os métodos descritos no item 3.3 dessa seção.

3.2.5. Preparação dos eletrólitos de DNA-CTMA⁵

A solução de surfactante CTMA foi preparada separadamente dissolvendo-se 3 g do pó de CTMA em água deionizada Milli-Q sob agitação magnética durante 24 horas. O complexo DNA-CTMA foi preparado com a adição de 500 mL da solução de surfactante CTMA preparada anteriormente com concentração 6 g/L em 500 mL de solução de DNA sal com concentração de 6,5 g/L (item 3.2.2). A adição de DNA-CTMA foi feita através de uma bureta na razão de 20 mL/min na solução de DNA sal em constante agitação magnética, depois da adição completa do surfactante, manteve-se o complexo em agitação durante 6 horas sob o abrigo da luz. Após o tempo de complexação, a mistura foi filtrada a vácuo e o filtrado lavado exaustivamente com água deionizada Milli-Q até eliminação completa do surfactante. O pó branco filtrado foi armazenado em dessecador sob pressão reduzida com sílica gel até completa secagem, por fim, o pó foi pesado e utilizado para a preparação dos eletrólitos.

Foram preparados eletrólitos de DNA-CTMA, complexo insolúvel em água, mas solúvel em butanol como mostra a Tabela 8. Cada filme foi preparado fazendo-se a dissolução de 0,5 g do complexo DNA-CTMA em 20 mL de butanol, adição dos agentes dopantes protonadores e vertidos em placas de Petri de vidro com diâmetro de 6 cm a fim de se obter a espessura entre 0,05 - 0,08 cm. As amostras foram secas em estufa com pressão reduzida sob a temperatura de 46 °C durante 4 dias. Depois de secas foram armazenadas em dessecador à temperatura ambiente e protegidas da luz.

Espécie Amostra Ensaio 6	Matriz Polimérica		Dopante	
	(g/20mL)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
	DNA-CTMA			
A1E6	0,50212 ± 0,00003	100,00000		
	DNA-CTMA		LiClO₄	
A2E6	0,50144 ± 0,00001	97,10114	0,01497 ± 0,00003	2,89886
	DNA-CTMA		AzP	
A3E6	0,49978 ± 0,00001	99,00555	0,00502 ± 0,00002	0,99445
	DNA-CTMA		PEDOT	
A4E6	0,50063 ± 0,00002	90,88153	0,05023 ± 0,00001	9,11847
	DNA-CTMA		POEA/HCl	
A5E6	0,50047 ± 0,00001	90,81622	0,05061 ± 0,00002	9,18378

Tabela 8. Composição dos eletrólitos de DNA-CTMA e derivados.

3.2.6. Ensaios com eletrólitos de DNA sal utilizando polietileno glicol (PEG) como plastificante

No sentido de estudar a influência do plastificante sobre as propriedades mecânicas e de condutividade iônica do eletrólito, foram preparados eletrólitos variando a concentração do plastificante polietileno glicol (PEG).

De acordo com o mesmo método de preparação da solução estoque de DNA sal do item 3.2.2, a Tabela 9 mostra a composição dos eletrólitos variando a concentração de glicerol e formaldeído.

Espécie Amostra Ensaio 7	Matriz Polimérica DNA sal	Plastificante		Reticulante	
	$\cong$ m/m(%) 1,30125g/200mL 0,13012g/20mL	(g)	m/m(%)	(g)	m/m(%)
A1E7	100,00000	-	-	-	-
	DNA sal	PEG 200		Formaldeído	
A2E7	9,42807	1,25001	90,57193	-	-
A3E7	89,88671	0,01464	10,11329	-	-
A4E7	84,70251	0,01548	10,07681	0,00802	5,22067
	DNA sal	PEG 400		Formaldeído	
A5E7	9,42243	1,25084	90,57757	-	
A6E7	89,96128	0,01452	10,03872	-	
A7E7	84,64994	0,01547	10,06405	0,00813	5,28600

Tabela 9. Composição dos eletrólitos variando a concentração de PEG 200 e PEG 400 como plastificantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g.

Estas amostras não apresentaram aspectos físicos satisfatórios, não sendo possível sua caracterização e aplicação.

3.3. Métodos de caracterização das amostras e montagem dos dispositivos eletrocrômicos

3.3.1. Caracterização estrutural e elétrica

As amostras de DNA na forma de soluções e eletrólitos foram caracterizados através de espectroscopia UV-Vis para análise de desnaturação do DNA e transmitância dos eletrólitos.

A desnaturação do DNA (separação da fita dupla) é um fenômeno que tende a colaborar com o aumento da condutividade dentro da matriz polimérica. Assim sendo, através de UV-Vis foram realizados estudos de desnaturação do DNA sal (eletrólito) com o aumento da temperatura e com a adição do glicerol e formaldeído como agentes desnaturantes. A transmitância dos eletrólitos foi analisada por espectroscopia de UV-Vis no intervalo de 200 e 1000 nm com espectrofotômetro Agilent Instrument 8453.

A estrutura das membranas e determinação da sua cristalinidade foi feita por

Difração de raios-X com o Difratorômetro Universal de Raios-X URD-6, CARL ZEISS JENA operando com a potência de 40 kV/20 mA, irradiação $\text{CuK}\alpha = 1,540 \text{ \AA}$ e usando como porta amostra suporte de vidro e de *wafer* de silício.

As medidas de espectroscopia de impedância complexa foram realizadas em um equipamento Solartron 1260, em um intervalo de frequência de 10^6 Hz a 10 Hz , com amplitude de 5 mV . As medidas foram realizadas com amostras de 2 cm de diâmetro retiradas dos eletrólitos sólidos e pressionadas contra dois eletrodos de aço inox. Esse sistema foi introduzido em uma célula⁶ de Teflon® (Figura 15) sob pressão reduzida, a fim de estabilizar a amostra dentro da célula e evitar a influência da umidade sobre a mesma. Esse sistema foi utilizado para as medidas à temperatura ambiente e em função do aumento da temperatura entre 20 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$, com intervalos de variação de 5 e $10 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 minutos a cada patamar para estabilização da temperatura no interior da célula. Para medidas com o aumento da temperatura a célula foi introduzida dentro de um forno EDG 5P, como mostra a Figura 15. A leitura da temperatura no interior da célula foi realizada com o auxílio de um termopar introduzido na célula estando na proximidade da amostra.

Figura 15. Imagens da realização da análise de amostras por impedância e instalação da célula⁶ de medida dentro do forno.

A condutividade das amostras foi calculada através do valor de resistência dado pelo ajuste “fit circle” do semicírculo da curva de impedância complexa do gráfico de Nyquist obtido na varredura de frequência de 10^6 a 10 Hz como demonstrado na Figura 16.

Figura 16. Demonstração gráfica da obtenção do valor de condutividade do eletrólito.

3.3.2. Análises Térmicas

As análises térmicas de TGA que permitem medir a perda de massa da amostra em

função do aumento da temperatura foram realizadas em dois estágios usando equipamento da TA Instruments, modelo Q20 com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min e panela de alumina para a acomodação da amostra. O primeiro estágio consistiu na eliminação da água da amostra e foi efetuado em uma faixa de temperatura de 25 a 120 °C com a razão de aquecimento de 20 °C/min. O segundo estágio, definitivo foi feito no intervalo de temperatura de 30 a 800 °C com aquecimento de 10 °C /min.

3.3.3. Caracterização morfológica das amostras

A morfologia da superfície das amostras quanto à presença de possíveis defeitos, aglomerados e homogeneidade foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um Microscópio Eletrônico digital da marca LEO modelo 440. Os eletrólitos secos e armazenados em dessecador a vácuo e com sílica foram fixados em um porta amostra de alumínio com fita adesiva dupla face e recobertos com camada de 20 nm de ouro. A corrente do feixe de elétrons utilizada na análise MEV foi de 1 pA e a potência do feixe de 15 KV.

3.3.4. Montagem e caracterização dos dispositivos eletrocromicos

Os dispositivos eletrocromicos com as configurações:

vidro/ITO/WO₃/eletrólito/CeO₂-TiO₂/ITO/vidro

foram obtidos e caracterizados a partir dos métodos descritos por Sentanin⁷. Os eletrólitos de DNA e derivados na forma de membranas sólidas foram depositados em substratos de vidro/ITO/WO₃ deixando 1 cm de espaço livre para o contato elétrico. O segundo substrato foi então pressionado sobre a membrana de forma que esta ficou entre os dois substratos. Sobre 1 cm da extremidade livre de cada substrato foi colada fita condutora de Cu (3M[®]) para conexão elétrica.

Os dispositivos montados foram caracterizados através de medidas de voltametria e cronocoulometria para os potenciais de (-2,0 e +1,8; e -3,5 e +3,0)V usando potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N como mostra a Figura 17. A transmitância dos filmes foi verificada com espectrofotômetro da marca Agilent modelo 8453 no intervalo

de 190 a 1100 nm.

(a)

(b)

Figura 17. (a) Imagens do sistema de medidas de voltametria e cronocoulometria acoplado à espectroscopia UV-Vis, (b) posicionamento do ECD dentro do espectrofotômetro durante as análises de cronocoulometria; (c) ECD montado com a membrana DNA-POEA nos estados reversíveis de coloração da reação redox com 10% de contraste do estado colorido para o descolorido original.

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SINGH, T.; GROTE, J. Bio-Organic optoelectronic devices using DNA. **Advances in Polymer Science**, v. 29, n. 1, p. 189-190, 2010.
- [2] JIMENEZ, D. E. Q. Síntese e estudo de membranas condutoras iônicas a base de DNA-CTMA e DNA-DODA para aplicação em células solares. 2013. 127p. Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [3] MATTOSO, L.H.C.; MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Studies on the

chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, v.33, p.1227-1234, 1995.

[4] VIEIRA, D. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1404-1408, 2007.

[5] WANG, L.; YOSHIDA, J.; OGATA, N. Self-Assembled Supramolecular Films Derived from Marine Deoxyribonucleic Acid (DNA)–Cationic Surfactant Complexes: Large-Scale Preparation and Optical and Thermal Properties. **Chem. Mater.**, v. 13, n. 4, p. 1273–1281, 2001.

[6] MATTOS, R. I. Estudo de condutores protônicos à base de moléculas naturais. 2011. 183p. Doutorado – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

[7] SENTANIN, F. Desenvolvimento de janelas eletrocromicas. 2013. 122p. Doutorado-Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das amostras dos ensaios iniciais

Os resultados a seguir foram obtidos com os eletrólitos descritos nas Tabelas 3 e 4 dos itens 3.2.1 e 3.2.2 deste trabalho, que correspondem aos ensaios com variação da quantidade de DNA na matriz polimérica e adição dos dopantes: LiClO_4 , corante Azul da Prússia e polímeros condutores (PEDOT e POEA).

Os resultados para espessura e condutividade à temperatura ambiente dos filmes são apresentados na Tabela 10.

Espécie Amostra Ensaio 1	Matriz Polimérica DNA sal (g)	LiClO₄ (g)	Glicerol (g)	Formaldeído (g)	Espessura (cm)	Condutividade (S/cm) a 25 °C
A1E1	0,19996	-	0,24999	0,00300	0,007	$3,92 \times 10^{-6}$
A2E1	0,19999	0,01499	0,24999	0,02999	0,009	$8,52 \times 10^{-6}$
A3E1	0,49999	-	1,24989	-	0,078	$2,98 \times 10^{-5}$
A4E1	0,49999	0,01499	1,25001	-	0,075	$1,84 \times 10^{-4}$

Tabela 10 – Resultados obtidos com amostras iniciais obtidas com matriz polimérica de DNA. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura $\pm 0,001$ cm para os eletrólitos com $\sim 0,2$ g e $\pm 0,0042$ cm para os eletrólitos com $\sim 0,5$ g e de condutividade $5,76 \times 10^{-8}$ (S/cm).

A Figura 18 mostra o comportamento elétrico através de espectroscopia de impedância do primeiro eletrólito obtido com DNA/glicerol/formaldeído (A1E1). Como pode ser observado nessa figura o gráfico Nyquist da amostra é composto por um semicírculo em altas frequências relativo aos processos capacitivos e uma reta em frequências mais baixas relativas aos processos de difusão^{1,2}. Além disso, observa-se que o início de semicírculo não começa em zero o que pode ser devido a uma resistência entre membrana e o eletrodo, fato observado em estudos de membranas à base de macromoléculas naturais³. A secagem deste eletrólito durou 15 dias levando a formação da membrana com aspecto não uniforme e não homogênea. Além disso, quando submetido às medidas de impedância demonstrou-se instável quanto ao aumento da temperatura e apresentou bolhas no decorrer do tempo de armazenamento em dessecador. Essas características dificultaram bastante as medidas de impedância com o aumento da temperatura, tanto para o eletrólito não dopado quanto para o dopado, ainda assim foi possível obter as curvas de log da condutividade em função do inverso da temperatura (Figura 19).

Figura 18. Gráfico de Nyquist dos eletrólitos de à temperatura ambiente (Tabela 10).

A Figura 19 apresenta o comportamento condutor dos eletrólitos A1E1, A2E1, A3E1 e A4E1 em função do aumento da temperatura obtido através de espectroscopia de impedância. Observa-se que os valores de condutividade em função da temperatura crescem quase linearmente, o que indica modelo Arrhenius de condutividade, ou seja, saltos de íons entre os seus sítios de complexação na macromolécula. O desvio da linearidade dos resultados de condutividade em função da temperatura pode ser devido à desnaturação do DNA que geralmente começa ocorrer a partir de 50 °C^{4,5}. Comparando os valores de condutividade obtidos pode-se constatar que o eletrólito A2E1 dopado com sal LiClO₄ com valor $8,52 \times 10^{-6}$ S/cm à temperatura ambiente apresenta-se mais condutor do que o A1E1 com valor de condutividade de $3,92 \times 10^{-6}$ S/cm. A mudança de concentração de DNA na formulação da matriz condutora iônica promove o aumento de condutividade das membranas para $8,52 \times 10^{-6}$ S/cm valor que ainda aumenta para $1,84 \times 10^{-4}$ S/cm para a amostra A4E1 com o sal de lítio. Assim, o maior valor de condutividade iônica foi obtido com a amostra com maior concentração de DNA assim como contendo LiClO₄. Esse fato pode ser explicado em termos de diferenças na quantidade e tipo de transportadores de carga na matriz de DNA, possibilitando assim, seu melhor transporte^{7,6}.

Figura 19. Log da condutividade em função do inverso da temperatura dos eletrólitos de DNA A1E1 e A2E1 (Tabela 10).

As análises termogravimétricas das amostras A1E1 e A2E1 e A3E1 (Figura 20) revelaram que o aumento de temperatura promove perda de massa das três amostras sendo que a amostra A1E1 com 0,2g de DNA mostrou uma perda de massa de 20% até 180 °C. Acima desta temperatura aparece uma brusca perda de massa de 60% até 400 °C, atribuída a sua degradação térmica. Acima de 400 °C novamente observa-se um diminuição de massa chegando a 10% da massa inicial em 800 °C. O comportamento é bastante parecido ao observado para a amostra A3E1 contendo 0,5g de DNA, contudo, a perda de massa até 180 °C é menor, i.e., de 15% quando comparada com a amostra A1E1. A amostra A4E1, com 0,5g de DNA e LiClO₄ apresenta somente 10% de perda de massa no intervalo de temperatura ambiente até 180 °C. Acima desta temperatura até 400 °C há também grande perda de massa devido à degradação da amostra. Entre 500 e 650 °C há mais uma perda de massa de 18% sobrando no final de análise em 800 °C somente 2% de cinzas. A diferença no comportamento térmico destas amostras é devida à variação de quantidade de DNA na matriz polimérica e à presença de sal, que atua como catalisador nas reações de pirólise dos produtos orgânicos presentes na amostra⁵.

Figura 20 – Curvas termogravimétricas dos eletrólitos A1E1 e A2E1 e A3E1 (Tabela 10).

Buscando obter melhores condutividades iônicas das amostras foram preparadas blendas de DNA dopado com sal de lítio, corante eletrocromico Azul da Prússia (AzP), poli (etileno dioxi tiofeno) (PEDOT) e poli (ortoetoxi anilina) (POEA: HCl) (item 3.2.2). Esses eletrólitos foram fabricados através do método de dissolução Ogata e os resultados de espessura e condutividade são apresentados na Tabela 11. Estes eletrólitos devido a menor concentração apresentaram secagem mais rápida.

Espécie Amostra Ensaio 2	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque) $\cong 0,13008g \pm 0,00002$ DNA m/m(%)	Dopante m/m(%)	Plastificante m/m(%)	Espessura (cm)	Condutividade (S/cm) a 25°C
	DNA sal	-	Glicerol		

A1E2	9,42786	-	90,57214	0,078	$2,98 \times 10^{-5}$
	DNA sal	LiClO₄	Glicerol		
A2E2	9,32159	1,11288	89,56552	0,075	$1,18 \times 10^{-4}$
	DNA sal	AzP	Glicerol		
A3E2	9,39205	0,36245	90,24549	0,080	$4,95 \times 10^{-4}$
	DNA sal	PEDOT	Glicerol		
A5E2	9,09631	3,49712	87,40656	0,075	$5,14 \times 10^{-4}$
	DNA sal	POEA/HCl	Glicerol		
A6E2	9,11696	3,57585	87,30717	0,072	$4,73 \times 10^{-4}$

Tabela 11 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA e adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,001 cm e de condutividade $2,27 \times 10^{-5}$ (s/cm).

Os eletrólitos A1E2 – A6E2 listados na Tabela 11 apresentaram-se também mais homogêneos e estáveis com relação ao aspecto físico, porém instáveis quanto ao aumento de temperatura e isso foi observado na caracterização térmica do eletrólito como é mostrado na Figura 21.

As análises termogravimétricas das amostras A1E2 e A2E2 (Figura 21) demonstram um comportamento de perda de massa em função da temperatura bastante semelhante com as amostras apresentadas na Figura 20. Novamente há uma perda de massa de 18% até 180 °C e logo em seguida uma brusca perda de massa de ~65% até 400 °C, essa perda foi atribuída à degradação das duas amostras. Entre 400 e 650 °C há perda de pouca porcentagem de massa sendo sua queda acentuada a partir de 650 °C, restando no final da análise em 800 °C somente 2% correspondente às cinzas⁵.

Figura 21 – Curvas termogravimétricas dos eletrólitos A1E2 e A2E2 (Tabela 11).

A caracterização dos eletrólitos A1E2 – A6E2 (Tabela 11) por Difração de raios-X é apresentada na Figura 22. Em eletrólitos sólidos as estruturas cristalinas dificultam a mobilidade de carga^{8,9} dentro da matriz polimérica, embora haja trabalhos sobre eletrólitos sólidos cristalinos onde as condutividades iônicas podem ser aumentadas em 1,5 vezes usando as estratégias de uso de dopantes adequados¹⁰. Portanto, visando verificar a estrutura das membranas condutoras iônicas a base de DNA utilizou-se a técnica de difração de raios-X e os resultados destas análises estão mostradas na Figura 22. Os difratogramas obtidos revelaram para todas as amostras uma banda centrada em 20° , característica de estado predominantemente amorfo. Esses resultados também são bastante parecidos com os resultados de amostras condutoras iônicas a base de polímeros naturais^{11, 12}.

Figura 22 - Difrátogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blends de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).

Os resultados das análises termogravimétricas das amostras A1E2, A3E2, A5E2 e A6E2 são mostrados na Figura 23. Os resultados obtidos revelaram que a amostra A5E2, i.e., contendo 2.7% de PEDOT apresentou maior estabilidade térmica até 180 °C quando comparada com as demais amostras. Essa amostra perdeu somente 3% de sua massa inicial até 100 °C enquanto as outras amostras perderam entre 8 e 10% de suas massas iniciais no mesmo intervalo de temperatura. Novamente observa-se que a amostra A1E2, i.e., sem aditivo foi menos estável apresentando sucessiva perda de massa de 20% até 180 °C. Além disso, como já mostrados nas Figuras 20 e 21 no intervalo de temperatura entre 200 e 400 °C aparece uma brusca perda de massa de 60%, atribuída à degradação das amostras. Acima de 400 °C novamente observa-se uma perda de massa chegando a 12-18% da massa inicial em 800 °C. De modo geral observa-se que a amostra A1E2 e A5E2 tem um comportamento bastante parecido enquanto as amostras A3E2 e A6E2 tem um comportamento térmico um pouco diferente. A amostra A3E2, i.e., DNA-AzP apresenta uma degradação mais acentuada quando comparada com as demais amostras no intervalo entre 180 a 400 °C sobrando somente 10% da sua massa inicial. O aumento de temperatura promove mais perda de massa chegando a 0,3% em 800 °C. A amostra A6E2, i.e., DNA-POEA, por sua vez parece ser mais estável em temperaturas até 300 °C perdendo 15% de

massa. A sua maior perda de massa atribuída a degradação ocorre no intervalo de 300 até 400 °C com perda de massa de ~50%. Também a porcentagem de resíduos desta amostra de ~18% é maior quando comparada com as outras amostras analisadas neste experimento. Os resultados destas análises estão bastante parecidos às análises das amostras a base de gelatina com líquidos iônicos¹³.

Figura 23 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA e blends de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).

Como o objetivo foi desenvolver as membranas condutoras iônicas as amostras obtidas foram submetidas às análises elétricas através de espectroscopia de impedância. Os resultados destas análises estão apresentados na forma de gráficos Nyquist (Figura 24) para as amostras de DNA com três diferentes concentrações (Figura 24(a)) e blends de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Figura 24(b)). Os resultados destas análises revelam para todas as amostras a presença de semicírculo, relativo à parte capacitiva da amostra e uma reta relativa à parte difusional das amostras.

O intercepto do semicírculo com o eixo Z' em frequências médias permite obter valor de resistência da amostra a partir da qual é possível obter o valor de condutividade iônica (Figura 16). Como o valor de condutividade depende da resistência da amostra e maior resistência resulta em menor condutividade observa-se claramente que a quantidade de DNA matriz é diretamente influenciada pela quantidade de plastificante e reticulante

adicionados¹⁴. A adição de POEA, PEDOT ou Azul da Prússia também influenciam diretamente no comportamento condutor dos eletrólitos promovendo a diminuição da resistência real (Z'), da qual é obtido o valor de condutividade à 25°C para cada eletrólito, levando-se em conta a espessura individual e área da amostra (1.54 cm²). Esses dados também estão comparáveis aos dados do Yu et al¹⁵ e Mattos et al¹⁶.

Figura 24 - Diagramas Nyquist das amostras de membranas à base de DNA com diferentes concentrações (A1E1, A3E1 e A1E2) (a) e das amostras A1E2, A3E2, A5E2 e A6E2 (b).

As membranas foram submetidas às medidas de condutividade iônica em diferentes temperaturas e os resultados na forma de diagramas Nyquist estão mostrados na Figura 25.

A partir de análise desses dados observa-se que os eletrólitos A1E2, A3E2, A5E2 e A6E2 (Tabela 11) apresentaram-se mais condutores quando comparados com as amostras sem aditivo. Além disso, elas eram mais estáveis fisicamente e termicamente, sendo possível obter curvas de impedâncias com semicírculos definidos.

Figura 25. Gráficos de Nyquist para diferentes temperaturas dos eletrólitos de (a) DNA e blendas de DNA contendo: LiClO₄, PEDOT, AzP e POEA (b, c, d e e respectivamente) (Tabela 11).

Os dados das análises de impedância foram usados para construir o gráfico de log de

condutividade iônica em função do inverso de temperatura (Figura 26). Os resultados destas análises revelaram que a amostra A1E2, i.e., a base de DNA pura apresentou condutividade de 2.98×10^{-5} S/cm em temperatura ambiente, ou seja, 24°C. O aumento de temperatura promoveu um aumento linear de condutividade chegando a 3.21×10^{-4} S/cm em 83°C. A amostra A5E2, contendo o polímero condutor com propriedade eletrocromica PEDOT apresentou maiores valores de condutividade em todo o intervalo investigado, sendo 5.14×10^{-4} S/cm na temperatura de 28°C e 2.06×10^{-3} S/cm em 56°C⁵. Contudo, o aumento de temperatura levou ao desvio de linearidade dos resultados obtidos. Isso pode ser explicado pelo fato de que o transporte de cargas segue preferencialmente nas regiões de volume livre e com o auxílio da movimentação das cadeias macromoleculares⁸, portanto, pode ser explicado como o modelo veicular¹⁷.

Os resultados de condutividade iônica em função da temperatura da amostra A3E2, contendo AzP também apresenta condutividade eletrônica comparada à amostra A5E2 com PEDOT. Contudo, os valores de condutividade iônica de 4.95×10^{-4} S/cm na temperatura de 27°C aumentam linearmente atingindo o máximo de 1.33×10^{-3} S/cm a temperatura de 80°C. O aumento linear dos valores de condutividade em função da temperatura sugere que a carga se move do material segundo o modelo Arrhenius de condutividade, ou seja, saltos de íons entre sítios de complexação. Entretanto, precisa ser ressaltado que em estudos recentes^{18, 19} foi demonstrado através de medidas de NMR, que no caso de eletrólitos poliméricos à base de macromoléculas naturais, o transporte de cargas segue via os dois mecanismos, i.e., Grotthuss e veicular, sendo um deles predominante.

Figura 26 - Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA e blends de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11).

Continuando a análise dos dados de impedância e condutividade em função do aumento da temperatura apresentadas nas Figuras 25 e 26, nota-se na Figura 26 que a amostra A3E2 não apresentou o comportamento linear, como comentado anteriormente. Na Figura 25 é observado que com o aumento da temperatura houve perda do semicírculo a partir de 50 °C indicando a diminuição drástica da parte capacitiva da amostra. Isto pode ser explicado pelo fato da desnaturação do DNA que ocorre de 40 °C a 50 °C (T_m)²⁰. A desnaturação é um processo que devido à recepção de energia proveniente de calor provoca a quebra das ligações de hidrogênio da dupla hélice do DNA resumindo em uma estrutura mais flexível. Assim, o filme assume um comportamento mais condutor, devido à movimentação das cadeias macromoleculares e formação de volume livre. Consequentemente, a movimentação dos íons e elétrons aumenta, aumentando a condutividade da amostra. Porém, essa desnaturação é reversível quando o filme é submetido à temperatura ambiente novamente. Esta reversibilidade ocorre tanto em estado líquido (solução utilizada para preparar o filme) como em estado sólido (eletrólito). Isto é observado na Figura 27 através de espectroscopia de absorção no UV-visível para o DNA em solução e espectroscopia de impedância para eletrólito sólido de DNA A1E2 (Tabela 11).

Figura 27 – Absorbância da solução do DNA, amostra A1E2 em função de comprimento de onda (a) e gráficos Nyquist de amostra A1E2 para diferentes temperaturas (b).

O estudo através de espectroscopia no Uv-Visível possibilita a observação da desnaturação do DNA acompanhado por um aumento da absorbância no comprimento de onda ~ 260 nm. Este aumento de absorbância é denominado por “efeito hiperocrômico”, o qual se deve à separação das bases de cadeias complementares. Esta separação

(desnaturação) permite uma maior absorção de fótons de radiação ultravioleta pelos orbitais π das bases, que já não estão mais combinadas com as respectivas bases complementares. Existem diversos métodos para promover a desnaturação DNA: aumento da temperatura, aumento de pH, utilização de formaldeído que promove a formação de bases Schiff, as quais, por sua vez, impedem a formação de pontes de hidrogênio, entre outros. No entanto, o método mais utilizado é através do aumento da temperatura da amostra de DNA como é mostrado na Figura 27(a).

A temperatura de desnaturação (T_m) está ligada à estabilidade térmica da molécula de DNA em estudo. Mandel & Marmur (1968)²¹ determinaram que esta estabilidade é diretamente proporcional ao número de pares guanina – citosina (G-C) de uma dada molécula de DNA. T_m corresponde à temperatura à qual 50 % das moléculas de um dado ácido nucleico se encontram desnaturadas.

Assim sendo, foram estabelecidos novos intervalos de temperatura para caracterização elétrica por impedância. Manteve-se o mesmo intervalo de tempo de 10 minutos para estabilização da amostra no interior da célula, porém as medidas foram efetuadas a partir da temperatura ambiente até temperaturas em torno de 50 °C com aumentos de 5 °C para cada medida a fim de se analisar o comportamento elétrico da amostra sem desnaturar a estrutura do DNA.

Os resultados da Figura 28 mostram que o eletrólito reproduziu o comportamento condutor à temperatura ambiente e ao aquecimento contínuo, apresentando atividade eletrolítica linear ao aumento da temperatura. O eletrólito de DNA A1E2 apresentou condutividade de $4,01 \times 10^{-5}$ S/cm em temperatura ambiente, ou seja, 25 °C. Esta condutividade subiu até $1,83 \times 10^{-4}$ S/cm em 50 °C. O eletrólito de DNA A5E2 dopado com PEDOT apresentou os maiores valores de condutividade em todo o intervalo estudado, sendo $3,00 \times 10^{-4}$ S/cm na temperatura de 24 °C e $9,29 \times 10^{-4}$ S/cm em 50 °C. O eletrólito A3E2 contendo AzP também apresenta condutividade eletrônica comparada a do PEDOT como é observado nesta figura, apresentando valores de condutividade iônica obtidos em $2,51 \times 10^{-4}$ S/cm na temperatura de 25 °C. Este valor aumenta com a temperatura linearmente atingindo o máximo de $1,03 \times 10^{-3}$ S/cm a temperatura de 50 °C. O eletrólito A6E2 contendo POEA apresentou valores de condutividade iônica intermediários, $3,51 \times 10^{-4}$ S/cm a 25 °C e $1,72 \times 10^{-4}$ S/cm a 50 °C. Observa-se que os valores de condutividade em função da temperatura crescem linearmente, o que indica modelo Arrhenius de condutividade, ou

seja, saltos de íons entre sítios de complexação.

Figura 28 – Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA (Tabela 11). Medidas realizadas a cada 5 °C, entre 25 e 50 °C.

A caracterização estrutural por difração de raios-X destes eletrólitos (A1E2; A3E2; A6E2 e A5E2) e do eletrólito A3E1 também foi repetida e os resultados estão mostrados na Figura 29. Desta vez foi utilizado um suporte de *wafer de Si* para eliminar o sinal de amorfo do vidro. Os resultados da Figura 29 revelaram que os difratogramas são compostos por uma banda larga centrada em 23° (característica de estado predominantemente amorfo) e uma banda mais acentuada centrada em 33° . Assim, foi possível observar que as amostras são semicristalinas.

Figura 29 - Difrátogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabelas 10 e 11).

4.2. Caracterização elétrica das amostras dos ensaios das membranas de DNA dopadas com o sal LiClO_4

Os resultados a seguir foram obtidos com os eletrólitos descritos na Tabela 5 do item 3.2.3 deste trabalho e correspondem aos experimentos de protonação da matriz polimérica de DNA com o sal perclorato de lítio - LiClO_4 . Estas amostras foram caracterizadas eletricamente por espectroscopia de impedância a fim de determinar a influência da variação da concentração de LiClO_4 no comportamento condutor das membranas.

Espécie Amostra Ensaio 3	Matriz Polimérica (20mL da solução estoque) $\cong 0,13370\text{g DNA}$	Dopante	Plastificante	Espessura	Condutividade
	$\cong \text{m/m}(\%)$	$\text{m/m}(\%)$	$\text{m/m}(\%)$	(cm)	(S/cm) a 25 °C
	DNA sal		Glicerol		
A1E3	9,66103	-	90,33897	0,078	$2,98 \times 10^{-5}$
	DNA sal	LiClO₄			
A2E3	9,55621	1,09857	89,34522	0,075	$1,18 \times 10^{-4}$
A3E3	9,45751	1,41544	89,12704	0,078	$3,49 \times 10^{-4}$
A4E3	9,49418	1,80652	88,69929	0,078	$8,46 \times 10^{-4}$
A5E3	9,45832	2,19161	88,35006	0,073	$1,00 \times 10^{-3}$

Tabela 12 – Resultados obtidos com amostras à base de DNA dopadas e não dopadas com LiClO₄.

Os eletrólitos contendo sal apresentaram-se mais condutores em relação ao eletrólito não dopado de DNA (Figura 30), porém a partir de 0,030g de sal adicionado na matriz, o eletrólito tem comportamento elétrico estável não ocorrendo aumento da condutividade nem mesmo com o aquecimento da amostra, o que mostra que a partir desta concentração todos os sítios de complexação estão ocupados e/ou saturados estabilizando os valores de condutividade obtidos ou até reduzindo estes valores. Isto se deve ao aumento da complexação iônica o que provavelmente diminui a mobilidade das cadeias do DNA-complexo LiClO₄. Portanto, o aumento da concentração de dopantes até certo ponto não indica necessariamente o aumento da condutividade no interior do eletrólito.

Figura 30 – (a) Log da condutividade em função do inverso da temperatura das amostras de eletrólitos à base de DNA dopados e não dopados com LiClO_4 respectivamente, Tabela 12. Medidas realizadas com aumentos de 10°C a cada 10 minutos. (b) Gráficos de Nyquist obtidos com os eletrólitos da Tabela 12 à temperatura ambiente.

4.3. Caracterização dos eletrólitos variando a concentração de plastificante e reticulante

Os resultados a seguir foram obtidos com os eletrólitos descritos nas Tabelas 6 e 7 do item 3.2.4 deste trabalho, que corresponde aos ensaios com variação da quantidade de DNA, plastificante e reticulante à matriz polimérica e adição dos dopantes: LiClO_4 , corante Azul da Prússia e polímeros condutores (PEDOT e POEA) ao filme obtido com melhores resultados de plastificação e reticulação.

Os resultados de espessura e condutividade à temperatura ambiente dos filmes são apresentados na Tabela 13.

Neste ensaio as únicas amostras que se preservaram fisicamente aptas às medidas de caracterização elétrica por impedância foram as A4E4 e A5E4, as demais se apresentaram quebradiças ou rígidas demais, impossibilitando as análises.

Espécie Amostra Ensaio 4	Matriz Polimérica DNA SAL m(g)	Plastificante Glicerol m/m(%)	Reticulante Formaldeído m/m(%)	Espessura (cm)	Condutividade (S/cm) a 25°C
1	0,15003	-	-	0,062	$3,75 \times 10^{-5}$
2	0,54223			0,071	$3,61 \times 10^{-5}$
2.1	1,49998			0,096	$2,91 \times 10^{-5}$
2.2	2,00925			1,002	$2,19 \times 10^{-4}$
A4E4	0,13040	10,03806	6,09638	0,065	$3,49 \times 10^{-5}$
A5E4	0,13040	10,05993	7,06362	0,067	$2,67 \times 10^{-5}$

Tabela 13 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA variando a concentração de plastificante e reticulante. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,001 cm para as amostras A4E4 e A5E4 e de condutividade $1,37 \times 10^{-6}$ (s/cm).

A fim de caracterizar eletricamente a matéria prima utilizada para os eletrólitos, foram confeccionadas membranas de DNA sal. A Figura 31 mostra o comportamento elétrico através de espectroscopia de impedância dos eletrólitos obtidos com DNA sem nenhuma adição de dopantes, plastificantes e reticulantes (A1E4, A2E4, A2.1E4, A2.2E4). Como podem ser observados nessa figura os gráficos Nyquist das amostras são compostos por semicírculos em altas frequências relativos aos processos capacitivos e uma reta em

frequências mais baixas relativas aos processos de difusão¹, assim como os que contêm aditivos, porém, apresentam resistividade maior devido à rigidez do arranjo natural das cadeias o que dificulta a mobilidade de elétrons. Além disso, observa-se que o início do semicírculo não começa em zero também, fato observado em estudos de membranas a base de macromoléculas naturais³.

Figura 31 – Eletrólitos de DNA matriz sem nenhum aditivo (Tabela 13).

As membranas A4E4 e A5E4 da Tabela 13 foram submetidas às medidas de condutividade iônica em diferentes temperaturas e os resultados na forma de diagramas Nyquist estão mostrados na Figura 32(a) e 33(a). A partir da análise desses dados observa-se que os eletrólitos que contêm plastificante e uma quantidade menor de reticulante apresentaram-se mais condutores quando comparados com as amostras com a mesma quantidade de plastificante, ou seja, 10% (m/m), porém maior concentração de reticulante. Além disso, elas apresentaram-se mais transparentes do que as que possuíam mais reticulante. Isso pode ser explicado pelo fato que o reticulante formaldeído é um agente desnaturante do DNA, podendo-se afirmar que ocorre aqui o mesmo que quando se aumenta a temperatura da amostra acima de 52°C. Os gráficos das Figuras 32(b) e 33(b) concordam com essa suposição já que a amostra apresenta desvio da linearidade em

temperaturas acima de 30 °C, indicando que a desnaturação nesse caso do eletrólito A5E4 foi acentuada pela maior concentração de reticulante formaldeído.

Figura 32 – (a) Gráficos de Nyquist obtidos com o eletrólito A4E4 da Tabela 13 através das medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura.

Figura 33. (a) Gráficos de Nyquist obtidos com o eletrólito A5E4 da Tabela 13 através das medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura.

Na Figura 34 é possível observar que dentre as duas amostras caracterizadas eletricamente (A4E4 e A5E4) para baixa concentração de glicerol (10% m/m), a A4E4 apresentou melhores resultados de condutividade ($3,49 \times 10^{-5}$) e maior linearidade das medidas com relação ao aumento da temperatura. Além disso, no caso de eletrólitos de DNA não dopado, tem-se ainda A1E2 (90% m/m) que se apresenta mais condutora que

todas as outras em maiores temperaturas chegando a apresentar condutividade de $1,84 \times 10^{-4}$ a $50,2^\circ\text{C}$ como apresentado na Figura 28, isto se deve a maior concentração de glicerol no eletrólito que facilita a mobilidade iônica no interior da matriz polimérica.

Figura 34 – Comparação entre os eletrólitos A1E2, A4E4 e A5E4 (Tabelas 11 e 13).

As análises térmicas das amostras de DNA sem aditivos (Figura 35) mostram que a maior concentração em massa de DNA no eletrólito não o estabiliza termicamente, ao contrário, facilita sua degradação. No gráfico observa-se que o eletrólito com menor

concentração (A1E4) começa a ter perda de massa significativa em torno de 242 °C, depois com a segunda perda em 350 °C e terceira em 550 °C com a degradação de ~60% da massa inicial, enquanto que o A2.1E4 e o A2.2E4 começam a perder massa em torno de 50 °C e mantêm a perda até 43% e 46% da massa inicial respectivamente. Isso mostra que a quantidade de massa de DNA adicionada ao eletrólito não o torna mais estável termicamente.

Figura 35 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA sem aditivos (Tabela 13).

Os resultados das análises termogravimétricas das amostras de DNA variando a concentração de glicerol estão mostrados na Figura 36(a). Os resultados obtidos revelaram que a amostra de DNA sem nenhum aditivo apresentou maior estabilidade térmica até 242 °C quando comparada com as demais amostras. Essa amostra não perdeu massa até 100 °C enquanto as outras amostras perderam entre 5 e 8% de suas massas iniciais no mesmo intervalo de temperatura. Novamente observa-se que a amostra A1E4, i.e., sem aditivo foi a mais estável. No intervalo de temperatura entre 240 °C e 400 °C aparece uma brusca perda de massa de 30%, atribuída à degradação das amostras. Acima de 500 °C novamente observa-se uma perda de massa chegando a 40% da massa inicial em 800 °C. De modo geral observa-se que as amostras com baixa concentração de glicerol (20% e 10% respectivamente) tem um comportamento térmico semelhante perdendo bruscamente a sua maior percentagem de massa entre 224 °C e 291 °C. Enquanto que as amostras com

maior concentração de glicerol (30% e 90% respectivamente) tem um comportamento térmico semelhante perdendo massa sucessivamente desde 60 °C apresentando uma degradação mais acentuada quando comparada com as demais amostras no intervalo entre 100 a 400 °C sobrando somente 10% da sua massa inicial. Na Figura 36(b) há maior diferença ocorre com relação ao eletrólito sem aditivos. Inicialmente o eletrólito com maior concentração de formaldeído apresenta-se mais instável perdendo 3% entre 50 e 60 °C, provavelmente em decorrência da degradação da amostra, as duas amostras com reticulante apresentam perda sucessiva entre 220 e 500 °C, a partir daí com o aumento da temperatura, a amostra com 7% de formaldeído estabiliza sobrando ~40% da massa inicial enquanto que a amostra com 6% de formaldeído continua perdendo massa sucessivamente até sobrar 55% da massa inicial.

Figura 36 – Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA (Tabela 13). (a) Comparação quanto à variável plastificante. (b) Comparação quanto à variável reticulante.

A caracterização estrutural por difração de raios-X dos eletrólitos da Tabela 13 está apresentada nos resultados da Figura 37. As análises foram realizadas em suporte de *wafer de Si*. Os resultados da Figura 37(a) revelaram que os difratogramas são compostos por uma

banda larga centrada em 22° e um pico mais acentuado centrado em 33° . Nestes resultados, foi possível observar que as amostras nativas sem aditivos ou que contém menos glicerol (A4E4 e A7E4) tem um caráter mais cristalino com relação à amostra com 90% de glicerol (A1E2). No entanto, isso não influenciou de maneira importante na condutividade das amostras como foi mostrado nas Figuras 31-33. Já a Figura 37(b) apresenta os resultados dos eletrólitos quanto à diferença de concentração de formaldeído para eletrólitos com 10% de glicerol. Esses difratogramas são compostos por uma banda larga centrada em 22° , bandas mais acentuadas centradas em 7° , 12° e 17° e um pico de cristalinidade bastante acentuado em 33° para as amostras com formaldeído. A amostra sem aditivos apresenta uma banda larga centrada em 22° e um pico de cristalinidade bastante acentuado em 33° . Essas análises mostram que a adição de formaldeído aumenta a cristalinidade das amostras, observando-se que as bandas mais acentuadas estão presentes no eletrólito com 7% de formaldeído como já citado acima. Isso ainda demonstra o caráter semicristalino das amostras.

Figura 37 - Difratoogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA (Tabela 13). (a) Comparação quanto à variável plastificante. (b) Comparação quanto à variável reticulante.

A partir dos filmes obtidos com menores resultados de plastificação e reticulação, foram realizados novos ensaios com adição de dopantes corante Azul da Prússia (AzP) e polímeros condutores (PEDOT e POEA) com o eletrólito A4E4 da Tabela 6. Os resultados para espessura e condutividade à temperatura ambiente desses filmes são apresentados na

Tabela 14.

Espécie Amostra Ensaio 5	Matriz DNA SAL m(g)	Dopante m/m(%)	Plastificante Glicerol m/m(%)	Reticulante Formaldeído m/m(%)	Espessura (cm)	Condutividade (S/cm) a 25°C
A4.1E5	83,86556	-	10,03806	6,09638	0,067	$3,40 \times 10^{-5}$
		LiClO₄				
4.2	83,85852	9,63344	10,04502	6,09646	0,067	$7,62 \times 10^{-5}$
		AzP				
4.3	83,94490	3,21231	10,03605	6,01905	0,068	$3,61 \times 10^{-4}$
		PEDOT				
4.4	83,94490	33,63806	10,04957	6,00013	0,070	$1,31 \times 10^{-4}$
		POEA				
4.5	83,93409	32,15757	10,05407	6,01184	0,070	$3,06 \times 10^{-5}$

Tabela 14 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA com baixa concentração de plastificante e reticulante e adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,001 cm para as amostras A4E4 e A5E4 e de condutividade $9,69 \times 10^{-7}$ (s/cm).

A Figura 38 apresenta o comportamento condutor dos eletrólitos A4.1E5, A4.2E5, A4.3E5 e A4.4E5 em função do aumento da temperatura obtido através de espectroscopia de impedância. Observa-se que os valores de condutividade em função da temperatura crescem linearmente sem desvio em todos os casos, o que indica modelo Arrhenius de condutividade, ou seja, saltos de íons entre os seus sítios de complexação na macromolécula. Comparando os valores de condutividade obtidos pode-se constatar que o eletrólito A4.3E5 dopado com AzP com valor $3,61 \times 10^{-4}$ S/cm à temperatura ambiente apresenta-se mais condutor do que todos os outros. A adição de espécies condutoras na matriz condutora iônica promove o aumento de condutividade das membranas de $3,40 \times 10^{-5}$ S/cm para $3,61 \times 10^{-4}$ S/cm valor que ainda aumenta para $8,63 \times 10^{-4}$ S/cm em $\sim 50^\circ\text{C}$ para a mesma amostra A4.3E5, essa foi a amostra obtida com o maior valor de condutividade iônica tanto para temperatura ambiente quanto para a maior temperatura do intervalo estudado. De maneira semelhante a esta amostra com AzP, a amostra A4.4E5, de DNA com PEDOT apresentou o segundo maior valor de condutividade deste estudo, de $1,34 \times 10^{-4}$ S/cm em temperatura ambiente a $5,41 \times 10^{-4}$ S/cm a $50,8^\circ\text{C}$. Esse fato pode ser explicado em termos de diferenças na quantidade e tipo de transportadores de carga adicionados na matriz de DNA, possibilitando assim, seu melhor transporte^{6,7}.

Figura 38 – (a) Gráficos de Nyquist obtidos com os eletrólitos da Tabela 14 através das medidas de impedância realizadas com aumentos de 5°C a cada 10 minutos. (b) Log da condutividade em função do inverso da temperatura para as mesmas amostras da Tabela 14.

Figura 39 – Gráficos de Nyquist para diferentes temperaturas dos eletrólitos de blends de DNA contendo: (a) LiClO_4 , (b) PEDOT, (c) AzP e (d) POEA (Tabela 14).

Estas amostras (Tabela 14) também foram analisadas através de espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos com as análises de impedância foram usados para construir o gráfico de log de condutividade iônica em função do inverso de temperatura (Figura 39). Os resultados destas análises revelaram que a amostra A4.4E5, contendo o corante electrocrômico AzP apresentou maiores valores de condutividade em todo o intervalo investigado, sendo $3,61 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ na temperatura de $25,2^\circ\text{C}$ e $8,63 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ em $50,3^\circ\text{C}$ com relação às demais amostras. Neste ensaio representado pela Tabela 14, o aumento de temperatura não levou ao desvio de linearidade dos resultados obtidos. Isso pode ser explicado pelo fato de que o transporte de cargas acontece com o aumento da

temperatura, porém é mais efetivo e em intervalos anteriores ao da temperatura de desnaturação do DNA que ocorre em $\sim 52^{\circ}\text{C}$ ^{21,23-24}. Isto também mostra de maneira muito interessante que apesar de ter variado a concentração de plastificante e reticulante, tendo a mesma massa de matriz e dopantes, não houve uma mudança importante com relação à condutividade das amostras, o que demonstra que essa propriedade pode ser intrínseca à matriz polimérica e a sua complexação com os aditivos. Obviamente que há uma relação de importância com a adição de plastificante e reticulante ao DNA sal, não dependente em grandes concentrações, já que as amostras de DNA sem aditivos apresentaram menor condutividade com relação às demais, porém não da ordem que se possa considerar as membranas não condutoras ou isolantes. A análise da condutividade em temperaturas inferiores à de desnaturação do polímero permite uma análise do comportamento eletroquímico do eletrólito, sendo que não se destrói a amostra por fusão, por exemplo, como aconteceu com amostras iniciais nem com a perda do semicírculo no gráfico de impedância complexa, o que impedia o cálculo da resistência e condutividade do eletrólito em intervalos de temperaturas maiores como a partir de 60°C .

Essas amostras com baixa concentração de glicerol (10%) também foram analisadas termicamente e os resultados das análises termogravimétricas das amostras de DNA variando a composição da blenda quanto à adição de dopantes estão mostrados na Figura 36(a). Os resultados obtidos revelaram que a amostra de DNA POEA apresentou maior estabilidade térmica até 242°C quando comparada com as demais amostras. Essa amostra não perdeu massa até 100°C enquanto as outras amostras perderam em torno de $\sim 3\%$ de suas massas iniciais no mesmo intervalo de temperatura. Observa-se que a amostra DNA POEA foi a mais estável. No intervalo de temperatura entre 240°C e 400°C aparece uma brusca perda de massa de 35%, atribuída à degradação das amostras. Acima de 500°C novamente observa-se uma perda de massa chegando a 40% da massa inicial em 800°C . Observa-se que as amostras dopadas tem um comportamento térmico semelhante ao da amostra de DNA sem aditivos perdendo bruscamente a sua maior percentagem de massa entre 230°C e 300°C . A diferença entre elas ocorre a partir de 340°C . O eletrólito DNA AzP apresenta-se mais estável, com o aumento da temperatura a amostra estabiliza sobrando $\sim 35\%$ da massa inicial enquanto que as demais amostras continuam perdendo massa sucessivamente até sobrar 50% da massa inicial para o eletrólito DNA PEDOT, $\sim 46\%$ para o DNA sem aditivos e $\sim 44\%$ para a DNA LiClO_4 .

Figura 40 - Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA e blendas de DNA contendo LiClO_4 , AzP, PEDOT e POEA (Tabela 14).

Figura 41 - Difratomogramas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA e blendas de DNA contendo LiClO_4 , AzP, PEDOT e POEA (Tabelas 14).

De modo coerente aos resultados apresentados na Figura 37, na Figura 41 temos um aumento da cristalinidade com a diminuição da adição de plastificante no eletrólito. A adição de dopantes não modificou a cristalinidade dos eletrólitos de maneira significativa,

com exceção do sal de lítio, que apresenta apenas dois picos em 12° e 24°, enquanto que as demais amostras apresentaram picos acentuados de cristalinidade em 8°, 12°, 17° e uma banda larga centrada em 24°. Isso ainda demonstra o caráter semicristalino das amostras.

4.4. Caracterização dos eletrólitos de DNA-CTMA

Os resultados a seguir foram obtidos com os eletrólitos descritos nas Tabelas 8 do item 3.2.5 deste trabalho, que corresponde à preparação de eletrólitos de DNA-CTMA, complexo solúvel em butanol e adição dos dopantes: LiClO₄, corante Azul da Prússia e polímeros condutores (PEDOT e POEA) à matriz polimérica.

Os resultados para espessura e condutividade à temperatura ambiente dos filmes são apresentados na Tabela 15.

Amostra Ensaio 6	Matriz Polimérica DNA-CTMA (g/20mL)	Dopante m/m(%)		Espessura (cm)	Condutividade (S/cm)
A1E6	0,50212	-		0,020	$1,21 \times 10^{-5}$
A3E6	0,49978	AzP	0,99445	0,020	$9,88 \times 10^{-6}$
A4E6	0,50063	PEDOT	9,11847	0,040	$1,01 \times 10^{-5}$
A5E6	0,50047	POEA/HCl	9,18378	0,020	$1,05 \times 10^{-5}$

Tabela 15 – Resultados obtidos dos eletrólitos com matriz polimérica de DNA-CTMA e DNA-CTMA com adição de dopantes. O erro das medidas de massa foi de $\pm 0,00002$ g, de espessura 0,001 cm e de condutividade $2,00 \times 10^{-7}$ (s/cm).

Primeiramente, a membrana de DNA-CTMA foi caracterizada por UV-Vis e apresentou transmitância com valores muito baixos em comparação aos requeridos às janelas eletrocromicas e em comparação ao DNA sal, como estão mostrados no espectro da Figura 42 os valores de transmitância ficam em torno de 6 a 9% para o eletrólito de DNA CTMA e 84% para o eletrólito de DNA sal.

Figura 42 – Espectro de transmitância no UV-Vis de DNA sal e DNA CTMA.

Além disso, as amostras do complexo DNA-CTMA e derivados foram analisadas através de espectroscopia de impedância (Figura 43) e revelaram comportamento elétrico muito semelhante com pouca variação dos valores de condutividade entre si, os valores obtidos foram na ordem de 10^{-5} . Esse complexo apesar de apresentar a vantagem de ser solúvel em solventes orgânicos não apresenta bom contato com a célula de medida de impedância, tão pouco com o dispositivo eletrocromico.

Figura 43 - Gráfico de Nyquist para as membranas de (a) DNA CTMA e (b) DNA CTMA com adição de dopantes

Os eletrólitos de DNA CTMA e derivados foram analisados termicamente como mostra o gráfico da Figura 44. Inicialmente o eletrólito mais estável termicamente foi o DNA CTMA AzP que perdeu apenas 2% da sua massa inicial até 60 °C enquanto que as demais amostras perderam entre 3 e 4% da massa inicial no mesmo intervalo de temperatura. A perda sucessiva acontece até 180 °C e a partir de 230 °C ocorre uma perda brusca de massa, 70% da massa inicial para o eletrólito DNA CTMA-POEA, 78% para o DNA CTMA-AzP, 80% para o eletrólito DNA CTMA e 86% para o DNA CTMA-PEDOT.

Figura 44 - Termogramas para as amostras de membranas à base de DNA CTMA e blendas de DNA CTMA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabela 15).

As membranas de DNA-CTMA e DNA-CTMA-dopante foram submetidas às análises estruturais de difração de raios-X (Figura 45), evidenciando a diminuição da cristalinidade com a adição de dopante, com exceção do DNA CTMA-POEA que apresenta a banda centrada em 21° mais acentuada com relação às demais amostras que apresentam a mesma banda. O eletrólito DNA CTMA apresenta um pico de cristalinidade bastante acentuado em 33° ausente nas demais amostras dopadas, o que mostra que os eletrólitos com adição de dopantes tem sua cristalinidade diminuída.

Figura 45 - Difratoformas de raios-X das amostras dos eletrólitos à base de DNA CTMA e blendas de DNA CTMA contendo AzP, PEDOT e POEA, respectivamente (Tabelas 15).

4.5. Caracterização Morfológica dos Eletrólitos à base de DNA

Os eletrólitos foram caracterizados morfolologicamente através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 46 são apresentados os filmes de DNA sal sem aditivos (Tabela 6), apenas variando a concentração de DNA na matriz polimérica. Nota-se que a quantidade de defeitos superficiais é proporcional ao aumento de massa de DNA em um mesmo volume (20 mL). Levando em conta que as amostras foram filtradas antes de ser vertidas no substrato isso pode ser atribuído ao acúmulo de grânulos e impurezas durante a secagem e

ao efeito de arranjo e acomodação das cadeias de DNA na formação do eletrólito. Essas imagens concordam com o aspecto físico das amostras, rígido e rugoso.

Figura 46 - Imagens de MEV de filmes de DNA sal sem aditivos. Aumento de 1000x.

Na Figura 47 são apresentados os filmes de DNA sal com adição de glicerol como plastificante e dopantes (Tabela 5) na matriz polimérica. Observa-se que a adição de dopantes na forma de sal ou polímeros corrobora para a formação de poucos defeitos superficiais do eletrólito através de cristalização e/ ou aglomeração. Parte desses defeitos particulares também pode ser atribuída ao acúmulo de grânulos e impurezas durante a secagem e ao efeito de arranjo e acomodação das cadeias de DNA com os dopantes na formação do eletrólito. Essas imagens concordam com o aspecto físico das amostras, liso e homogêneo com ausência de defeitos em relevo, aspecto decorrente à adição do plastificante glicerol.

Figura 47 - Imagens de MEV de filmes de DNA sal com adição de plastificante e dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

Figura 47 - Imagens de MEV de filmes de DNA sal com adição de plastificante e dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

Na Figura 48 são apresentados os filmes de DNA sal variando a quantidade de glicerol como plastificante adicionado ao filme e mantendo a concentração de formaldeído como reticulante (Tabela 7) na matriz polimérica. Nota-se que a diminuição de plastificante ou a não adição do mesmo aos eletrólitos modifica superfície dos filmes de maneira bastante acentuada. Isso justifica o uso de plastificante no eletrólito a fim de aumentar o espaço e a mobilidade entre as cadeias da matriz polimérica. As análises de difração de raios-X concordam com as imagens, aumenta a cristalinidade à medida que diminui a concentração do plastificante e aumenta a do reticulante.

Figura 48 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

Figura 48 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

Na Figura 49 são apresentados os filmes de DNA sal com adição de glicerol como plastificante, formaldeído como reticulante e dopantes (Tabela 7) na matriz polimérica. Nota-se que a diminuição de plastificante e a adição de reticulante nos eletrólitos modifica superfície dos filmes, alteração que não é observada de maneira acentuada nas medidas de impedância, apresentando uma variação pequena com relação a essa variável. Já as análises de difração de raios-X concordam com as imagens, aumenta-se a cristalinidade à medida que se diminui o plastificante e adiciona-se o reticulante. Quanto à adição de dopantes, na forma de sal ou polímeros, corrobora para a formação de defeitos superficiais do eletrólito através de cristalização e/ou formação de aglomerados.

Figura 49 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante, reticulante e com dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

Figura 49 - Imagens de MEV de filmes de DNA variando a quantidade de plastificante, reticulante e com dopantes. Aumento de 1000x, 5000x e 20.000x, dependendo da espécie do filme.

De modo geral as micrografias dos eletrólitos de DNA sal apresentaram-se semelhantes a outros eletrólitos fabricados a partir de macromoléculas naturais, como é o caso dos eletrólitos à base de gelatina ^{Diogo et al.}, com superfície uniforme em quase todos os

casos e imperfeições superficiais como rachaduras em membranas que contém sal de lítio (Figura 47), provavelmente em decorrência ao acúmulo localizado de sal na matriz o que concorda com a baixa transmitância da amostra apresentada na Figura 56. A superfície homogênea e/ou com pequenas imperfeições dos eletrólitos à base de DNA também é semelhante à superfície de eletrólitos à base de pectina^{Andrade et al.} e à base de ágar^{Raphael et al.³⁵⁻³⁷}. As análises de difração de raios-X estão de acordo com as análises de MEV (Figura 50), onde se observa superfície lisa ou pouco rugosa para a maioria das amostras.

Figura 50 - Imagens de MEV de filmes de DNA CTMA com adição de dopantes. Aumento de 1000x e 20.000x.

4.6. Cálculo da Cristalinidade das membranas aplicadas aos dispositivos eletrocrômicos

Em eletrólitos sólidos as estruturas cristalinas dificultam a mobilidade de carga^{8, 9} dentro da matriz polimérica. Portanto, as membranas que apresentaram melhor condutividade dentre todos os ensaios realizados, boa transmitância e boa adesão ao substrato foram aplicadas aos dispositivos e foi calculado o percentual de cristalinidade através dos dados obtidos nos difratogramas de raios-X.

Primeiramente foram calculados e comparados os graus de cristalinidade em membranas com diferentes concentrações de DNA na matriz polimérica (Figura 51), evidenciando a diminuição da cristalinidade com a redução da quantidade de DNA na preparação do eletrólito. Isso também justifica o aumento da condutividade do eletrólito com 0,13g de DNA com relação ao que contém 0,5g como já foi demonstrado na Figura 24, devido à maior mobilidade de cargas em eletrólitos com menores concentrações de DNA.

Figura 51 – Difratogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA 0,5g. (c) e (d) - Membrana à base de DNA 0,13g.

Com relação à variação de glicerol na matriz polimérica (Figura 52), nota-se que há um aumento da cristalinidade com a diminuição do plastificante na matriz polimérica com uma mesma concentração (0,13g de DNA). Isso também é explicado pelo fato que o plastificante separa as cadeias poliméricas da matriz e aumenta a mobilidade de carga dentro da mesma. Em ordem crescente de cristalinidade as amostras apresentam-se da seguinte maneira: A10E4 (30%Gly) < A7E4(20%) < A4E4(10%).

Figura 52 – Difratomogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA 0,13g//10%Gly. (c) e (d) - Membrana à base de DNA 0,13g//20%Gly. (e) e (f) Membrana à base de DNA 0,13g//30%Gly.

E finalmente na Figura 53 os cálculos de cristalinidade obtidos através dos difratogramas das membranas de DNA-dopantes. Os cálculos mostram que a adição de dopantes interfere na redução da cristalinidade das membranas, como aconteceu em todos os casos, sendo que o que se apresentou com caráter mais amorfo foi o eletrólito de DNA-PEDOT, mais uma vez justificando o aumento das condutividades desses filmes dopados como foi demonstrado nos resultados de impedância. Estes resultados obtidos para o DNA não concordam com resultados da literatura obtidos para outra biomolécula, a gelatina. Em estudos recentes Noor et al.²⁵ determinou para membranas compostas por

gelatinas que há um aumento da cristalinidade na matriz quando há adição de dopantes como sais de lítio.

Figura 53 – Difratomogramas com cálculos de redução do ruído do sinal e da cristalinidade, respectivamente. (a) e (b) – Membrana à base de DNA-AzP. (c) e (d) - Membrana à base de DNA-PEDOT. (e) e (f) Membrana à base de DNA-POEA.

4.7. Montagem e caracterização dos dispositivos eletrocromicos

A montagem das janelas com configurações: **vidro/ITO/ WO_3 /eletrólito/ CeO_2 - TiO_2 /ITO/vidro** foi feita depositando o eletrólito sobre os filmes eletrocromicos WO_3 e deixando 1cm de espaço livre, para o contato elétrico. O contra eletrodo CeO_2 - TiO_2 , foi prensado sobre o eletrólito formando uma estrutura de camadas (*sandwich*) como mostrado na Figura 54. Após isso, foram coladas fitas de cobre condutor (3M®) nas duas extremidades para obter um bom contato elétrico. Por final, o conjunto todo foi prensado por 24 horas numa morsa para obter um bom contato entre os filmes finos, em seguida o eletrólito foi submetido às análises eletroquímicas.

Figura 54. Foto de uma janela eletrocromica com dois contatos elétricos ligados.

Os dispositivos montados foram caracterizados através de medidas de voltametria e cronocoulometria para os potenciais de (-2,0 e +1,8; -3,0 e +2,8 e -3,5 e +3,0)V usando potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N, como mostra a Figura 55. A transmitância dos filmes foi verificada com espectrofotômetro da marca Agilent modelo 8453 no intervalo de 190 a 1100 nm.

Figura 55. (a) Imagens do sistema de medidas de voltametria e cronocoulometria acoplado à espectroscopia UV-Vis, (b) posicionamento do ECD dentro do espectrofotômetro durante as análises de cronocoulometria.

Os eletrólitos escolhidos para aplicação e montagem nas janelas foram selecionados de acordo com a condutividade que precisa ser boa e a transmitância que necessita ser alta, preferencialmente com valores acima de 50%. Na Figura 56 estão apresentados os espectros de UV-Vis com as transmitâncias dos eletrólitos estudados neste trabalho. Observa-se que de acordo com os dados de transmitância no gráfico os eletrólitos mais adequados quanto à transmitância concordando com as propriedades electrocrômicas que possuem foram: DNA sal, DNA-PEDOT, DNA-POEA e DNA-AzP.

Figura 56 - Espectros de UV-Vis dos eletrólitos analisados a fim de serem aplicados nas janelas.

4.7.1. Caracterização da janela eletrocromica com eletrólito de DNA sal

Foi preparada e caracterizada a janela eletrocromica com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 2Camadas/DNA/ CeO_2 - TiO_2 1Camada/ITO/vidro.

Essa janela foi caracterizada através de medidas de densidade de carga, voltametria cíclica e transmitância e os resultados obtidos são apresentados na Figura 57. O resultado da densidade de carga catódica/anódica dessa janela (Figura 57(a)) revela um aumento contínuo com o tempo atingindo $1,1 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor abaixo quando comparado com o valor encontrado por Al-Kahlout et al²⁶, de $3,3 \text{ mC/cm}^2$. O cálculo da razão de carga anódica/catódica foi de 0,72; mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme não é totalmente reversível, indicando que parte da carga permanece no filme eletrocromico.

A Figura 57(b) apresenta o voltamograma cíclico da janela estudada realizado a uma velocidade de varredura de 100 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,0 \text{ V}$ e $1,8 \text{ V}$; para 10 e 500 ciclos. O voltamograma é similar aos voltamogramas obtidos para os outros ECDs contendo eletrólitos à base de polímeros naturais²⁶, porém de modo similar à janela $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{gelatina}/(\text{CeO}_2)_{0.81}-\text{TiO}_2$ ²⁷ apresenta dois picos anódicos. O primeiro pico em $-0,2 \text{ V}$ corresponde à extração de íons e elétrons do filme de WO_3 , como explicado por Monk²⁸, e o segundo em $0,8 \text{ V}$ é relativo aos processos de oxidação e/ou extração de cargas do filme de ITO como explicado por Macedo²⁹, também, há um pico catódico em $-1,4 \text{ V}$. Este gráfico Figura 57(b) mostrou também que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nos valores de corrente, onde o ciclo 500 apresentou menores valores de corrente de picos catódico e anódico sendo $-0,025 \text{ mA/cm}^2$; $0,020 \text{ mA/cm}^2$ e $0,022 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente, do que o ciclo 10 ($-0,067 \text{ mA/cm}^2$; $0,05 \text{ mA/cm}^2$ e $0,04 \text{ mA/cm}^2$). Comparando-se este voltamograma com o voltamograma do dispositivo proposto por Avellaneda et al²⁷, de configuração vidro/FTO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}/\text{gelatina}/\text{CeO}_2-\text{TiO}_2/\text{FTO}/\text{vidro}$, podemos observar um comportamento semelhante, porém, os picos catódicos e anódicos são deslocados para maiores valores de potenciais. Essas diferenças podem ser devido à composição dos dois dispositivos, que se diferenciam no eletrodo de trabalho e também na espessura dos filmes eletrocromicos.

A Figura 57(c) apresenta as curvas de transmitância para os estados colorido e descolorido na qual se observa a diferença de coloração de 6,4% em 550 nm e 8,5% em 633 nm .

nm, valor que se encontra abaixo do valor relatado por Avellaneda et al³⁰, de 18% num dispositivo semelhante, porém que aumenta para 10% para os comprimentos de onda acima de 750 nm. Na Figura 57(d) nota-se que com o aumento do número de ciclos de 10 para 500 há uma diminuição no valor da diferença de transmitância de 8,5% em 633 nm, para 2,7% em 633 nm e mantendo-se estável até 1100nm.

Figura 57. Densidade de carga catódica/anódica para os ciclos 10 e 500 (a); voltamograma para os ciclos 10 e 500 (b); transmitância para o ciclo 10 (c) e transmitância para o ciclo 500 (d) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Foram realizadas medidas de ciclos de coloração/descoloração usando a técnica de cronocoulometria acoplado a um UV-Vis, com a aplicação de potencial de -2,0V e 1,8V em 15s/15s no comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. O resultado da Figura 58(a) mostra a absorbância medida em função do tempo para os 500 ciclos da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde foi observada uma diminuição no intervalo de valores de absorbância de 0,07 no 10º ciclo para 0,03 no ciclo 500. A Figura

58(b) mostra os 30 últimos dos 500 ciclos executados como uma função do tempo para a janela, onde se observa a mudança de absorbância de 0,36 (transparente) para 0,32 (azul), demonstrando um sistema estável.

Figura 58. Resposta da absorbância versus tempo para os 500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 de 500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

4.7.2. Caracterização da janela eletrocromica com eletrólito de DNA com Azul da Prússia (AzP)

Também foi montada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA com o corante Azul da Prússia (AzP). O AzP foi adicionado com o propósito de aumentar a condutividade do eletrólito e consequentemente melhorar propriedades da janela, como densidade de carga, variação de transmitância, uma vez que o AzP também apresenta propriedades eletrocromicas. Essa janela foi montada com a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 2Camadas/DNA-AzP/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 1Camada/ITO/vidro.

Os resultados das caracterizações dessa janela estão mostrados na Figura 59(a) onde se observa no gráfico da densidade de carga catódica/anódica um aumento contínuo com o tempo atingindo $-2,9 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, para o ciclo 600. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 1,0; mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é totalmente reversível. Comparando estes valores com os valores obtidos na janela com de eletrólito de DNA sal (Figura 57(a)), considera-se que houve um pequeno aumento na densidade de carga. Isso pode ser explicado como resultado da

adição do Azul da Prússia, que segundo Pawlicka et al⁵, devido as suas propriedades eletroativas promove um aumento na condutividade do eletrólito, melhorando as propriedades da janela e consequentemente o valor de densidade de carga. Nota-se também um aumento na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o 10º ciclo é de $-1,3 \text{ mC/cm}^2$ e no ciclo 600 aumenta para $-2,9 \text{ mC/cm}^2$. Esse último valor de densidade de carga foi o máximo obtido junto com a máxima da variação de transmitância. O aumento de número de ciclos e os valores de densidade de carga começam a diminuir, e no ciclo 2600 o valor é de $-1,8 \text{ mC/cm}^2$. Comparando-se estes valores com os resultados obtidos por Ponez et al³¹, (EDC constituído de filme de WO_3 , eletrólito à base de gelatina com LiI/I_2 e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$), nota-se que o comportamento do eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia é semelhante ao comportamento de outra macromolécula natural, a gelatina.

A Figura 59(b) mostra o voltamograma da janela em questão realizado a uma velocidade de varredura de 100 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,0 \text{ V}$ e $1,8 \text{ V}$ para diversos ciclos. O resultado obtido revela novamente a presença de dois picos anódicos, sendo que o primeiro em $-0,4 \text{ V}$ corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 e consequente descoloração do dispositivo. Esse pico também é relacionado com o processo de aumento de corrente catódica em $-2,0 \text{ V}$ e consequente coloração do ECD. Há evidência de outro processo de oxidação em $0,9 \text{ V}$, que pode ser, segundo Macedo²⁹, relacionado aos processos de oxidação e/ou extração de cargas do filme de ITO. Além desses dois picos, também se observa um pico catódico em $-0,2 \text{ V}$, que pode ser devido a outros processos de redução relativos ao Azul da Prússia. Também se percebe que com o aumento do número de ciclos primeiramente há um aumento no valor de corrente dos picos catódicos e anódicos para o ciclo 600, e com o aumento dos ciclos há uma diminuição nos valores de corrente de picos catódicos e anódicos, fato que coincide com o ocorrido nas densidades de carga, acima relatado.

A Figura 59(c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde se observa a diferença entre o estado colorido e descolorido de 7,9% em 633 nm, valor que se encontra abaixo do valor relatado por Avellaneda et al³⁰, de 18% num dispositivo semelhante, porém, utilizando eletrólito à base de gelatina. Porém, ao comparar o valor de variação de transmitância obtido de 7,9% para o ciclo 600 em 633 nm, com os valores de 7%, obtidos

por Sim, Majid e Arof³², para dispositivo semelhante, observa-se que o valor obtido para o presente dispositivo é maior. Esse fato ocorre provavelmente devido ao tipo de eletrólito usado, uma vez que os dois eletrodos foram iguais. A Figura 59(d) mostra ainda que a variação da transmitância em 633 nm diminui de 7,9% do ciclo 600 para 4,9% para o ciclo 2600.

Figura 59. Densidade de carga catódica/anódica para diversos ciclos (a); voltamograma para diversos ciclos (b); transmitância para o ciclo 600 (c) e transmitância para o ciclo 2600 (d) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Assim como as anteriores, esta janela também foi submetida a ciclos de coloração/descoloração usando a técnica de cronocoulometria acoplado a um UV-Vis, com aplicação de potencial de -2,0 V e 1,8 V em 15s/15s no comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. A Figura 60(a) mostra a absorbância medida em função do tempo para os 2600 ciclos da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. O resultado obtido revela uma diminuição no intervalo de valores de absorbância de 0,06 no ciclo 600 para 0,04 no ciclo 2600. A Figura 60(b) apresenta os 30

últimos dos 2600 ciclos executados como uma função do tempo para a janela, onde se observa a mudança de absorbância de 0,45 (transparente) a 0,38 (azul), demonstrando sistema estável.

Figura 60. Resposta da absorbância versus tempo para os 2600 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 de 2600 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com Azul da Prússia e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

4.7.3. Caracterização da janela eletrocromica com eletrólito de DNA com POEA

Foi montada e caracterizada a janela eletrocromica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA com poli (*o*-etoxianilina) (POEA) que é um polímero condutor que combina propriedade físico-químicas dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico e magnético semelhante ao de condutores inorgânicos. A POEA foi usada, como no caso anterior, também no sentido de aumentar a condutividade do eletrólito, resultando assim em melhores propriedades da janela. Sendo assim, a janela montada teve a seguinte configuração:

vidro/ITO/ WO_3 2Camadas/DNA com POEA/ $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 1Camada/ITO/vidro.

Os resultados apresentados na Figura 61(a) mostram um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo atingindo $-2,9 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor que se encontra abaixo do valor obtido por Costa³³, que apresentou densidade de carga de $-4,6 \text{ mC/cm}^2$ para um dispositivo com a configuração vidro/ITO/ WO_3 /amido com glicerol e $\text{LiClO}_4/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro. Comparando estes resultados de densidade de carga com os valores

obtidos na janela constituída de eletrólito de DNA Figura 57(a), nota-se que neste dispositivo há um aumento na densidade de carga. Esse fato que pode ser atribuído à adição do polímero condutor POEA na formulação do eletrólito polimérico à base de DNA que promove um aumento da condutividade iônica do eletrólito. Após 15s observa-se quase total extração de cargas. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,86; mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é quase reversível. Nota-se também que há um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos sendo que para o ciclo 10 temos densidade de carga de $-2,9 \text{ mC/cm}^2$ e para o ciclo 1200 temos $-2,2 \text{ mC/cm}^2$.

A Figura 61(b) apresenta o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com POEA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 100 mV/s , com potenciais aplicados entre $-2,0 \text{ V}$ e $1,8 \text{ V}$, para diversos ciclos. Dos resultados obtidos é possível observar dois picos anódicos, sendo que o primeiro em $-0,5 \text{ V}$ corresponde à extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e consequente descoloração do dispositivo e o segundo pico em $0,5 \text{ V}$ é provavelmente relativo aos processos de oxidação e/ou extração de cargas do filme de ITO como explicado por Macedo²⁹. No lado dos potenciais negativos observa-se um pico catódico em $-1,3 \text{ V}$, que corresponde, como nos casos anteriores à inserção de cargas do filme de WO_3 . Como o potencial foi limitado somente até $-2,0 \text{ V}$ nenhum outro pico foi observado. Observa-se ainda que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nos valores de corrente de picos catódicos e anódicos.

A Figura 61(c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-POEA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. O resultado obtido revela a variação de transmitância entre o estado colorido e descolorido de 10%, para o comprimento de onda de 633 nm , resultado superior ao obtido por Sim, Majid e Arof³², de 6% em dispositivo semelhante. Porém este resultado é inferior ao resultado obtido por Costa³³, de 30% em 630 nm , para dispositivo com eletrólitos a base de amido com glicerol e com o sal LiClO_4 , utilizando WO_3 como eletrodo de trabalho e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo. Pelos espectros de transmissão observados na Figura 61(d) pode-se observar que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nas variações de transmitância. A diferença de transmitância é de 10% para o ciclo 10 e 1,5% para o ciclo 1200, no

comprimento de onda de 633 nm, corroborando com os resultados de densidade de carga apresentados na Figura 61(a).

Figura 61. Densidade de carga catódica/anódica para vários ciclos (a); voltamograma para vários ciclos (b); transmitância para o 10º ciclo (c) e transmitância para o 1200º ciclo (d) da janela constituída de filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com POEA e filme de CeO₂-TiO₂.

Esta janela também foi submetida a ciclos de coloração/descoloração usando a técnica de cronocoulometria acoplado a um UV-Vis, com a aplicação de potencial de -2,0 V e 1,8 V em 15s/15s no comprimento de onda $\lambda = 633\text{nm}$. A Figura 62(a) mostra a absorvância medida em função do tempo para os 1200 ciclos da janela que consiste filme de WO₃, eletrólito à base de DNA com POEA e filme de CeO₂-TiO₂. O resultado obtido mostra uma diminuição no intervalo de valores de absorvância de 0,08 no 10º ciclo para 0,07 no ciclo 1200. A Figura 62(b) revela os 30 últimos dos 1200 ciclos executados como uma função do tempo para a janela, onde se observa a mudança de absorvância de 0,84 (transparente) a 0,76 (azul), demonstrando novamente um sistema estável.

Figura 62 - Resposta da absorbância versus tempo para os 1200 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s). (a) Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 ciclos de 1200 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s). (b) da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com POEA e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

4.7.4. Caracterização da janela eletrocrômica com eletrólito de DNA com PEDOT

Finalmente, também foi montada a janela eletrocrômica com filmes de WO_3 como eletrodo de trabalho, filmes de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ como contra eletrodo, e eletrólito de DNA-PEDOT, que como no caso anterior também tem a função de aumentar a condutividade do eletrólito, resultando assim em melhores propriedades da janela. Essa janela foi caracterizada, e a seguir estão apresentados os resultados de caracterização dela obtidos. A configuração da janela foi a seguinte:

vidro/ITO/ WO_3 2Camadas/DNA - PEDOT / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 1Camada/ITO/vidro.

Através dos resultados apresentados na Figura 63(a) pode-se notar que há um aumento contínuo de densidade de carga com o tempo, atingindo $-2,8 \text{ mC/cm}^2$ em 15s, valor superior ao valor encontrado por Alves³⁴ em seu dispositivo de configuração vidro/ITO/ WO_3 /gelatina $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ / $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ /ITO/vidro, de $-0,22 \text{ mC/cm}^2$. O cálculo da razão de carga anódica/catódica é de 0,87; mostrando que o processo de intercalação/deintercalação dos prótons no filme é quase reversível. Foram realizadas medidas de ciclos de coloração descoloração da janela, e o resultado nos mostra um decréscimo na densidade de carga com o aumento do número de ciclos, sendo que para o 10º ciclo o valor de densidade de carga de $-2,8 \text{ mC/cm}^2$ e para o ciclo 1500 é de $1,0 \text{ mC/cm}^2$. Este baixo valor de densidade de carga provavelmente é devido à degradação do dispositivo em função do número de ciclos de coloração descoloração, que pode ser

explicada pela não total extração de cargas do filme de WO_3 , como mostrado através do valor do cálculo da razão de carga anódica/catódica que é de 0,87; como as cargas inseridas não são totalmente extraídas, com o aumento do número de ciclos de coloração/descoloração há um acúmulo de cargas no filme de WO_3 e como consequência deste acúmulo há uma diminuição na densidade de carga.

Na Figura 63(b) temos o voltamograma da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-PEDOT e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ realizado a uma velocidade de varredura de 100 mV/s com potenciais aplicados entre -2,0 V e 1,8 V. O resultado obtido revela um largo pico anódico em 0,05 V correspondendo à descoloração do dispositivo com extração de prótons e elétrons do filme de WO_3 , e um pico catódico em -1,6 V que corresponde a sua coloração com inserção de prótons e elétrons do filme de WO_3 . Através desse voltamograma pode-se observar que com o aumento do número de ciclos há uma grande diminuição nos valores de corrente dos picos catódicos e anódicos, onde se observa para o ciclo 10, valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-0,20 \text{ mA/cm}^2$ e $0,11 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente e no ciclo 1500, valores de corrente de picos catódicos e anódicos de $-0,005 \text{ mA/cm}^2$ e $0,008 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Também é possível notar que o aumento do número de ciclos não muda a forma das curvas dos gráficos.

A Figura 63(c) apresenta a transmitância da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-PEDOT e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, onde se verifica a transmitância em torno de 40% em 550 nm para o estado descolorido. Este baixo valor de transmitância pode ser explicado do fato que o eletrólito em si é escuro, devido às propriedades eletroativas do polímero condutor PEDOT adicionado ao eletrólito utilizado no dispositivo. A diferença de transmitância entre o estado colorido e descolorido é de 9,1% para 633 nm. Pelos espectros de transmissão observados na Figura 63(d) pode-se constatar que com o aumento do número de ciclos há uma diminuição nas variações de transmitância, sendo de 9,1% para 4,5% entre o ciclo 10 e 1500, no comprimento de onda de 633 nm. Este resultado corrobora com os resultados de densidade de carga apresentados na Figura 63(a).

(a)	(b)
-----	-----

Figura 63. Densidade de carga catódica/anódica para diversos ciclos (a); voltamograma para diversos ciclos (b); transmitância para o 10º ciclo (c) e transmitância para o 1500º ciclo (d) da janela constituída de filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

Essa janela também foi submetida a ciclos de coloração/descoloração usando a técnica de cronocoulometria acoplado a um UV-Vis com a aplicação de potencial de -2,0 V e 1,8 V em 15s/15s no comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$. A Figura 64(a) mostra a absorbância medida em função do tempo para os 1500 ciclos da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA-PEDOT e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Dos resultados obtidos observa-se uma diminuição no intervalo de valores de absorbância de 0,16 para 0,08 entre o 10º e o 1500º ciclo. A Figura 64(b) mostra os 30 últimos dos 1500 ciclos executados como uma função do tempo para a janela. Nesta figura observa-se a mudança de absorbância de 0,54 (transparente) a 0,46 (azul) demonstrando um sistema estável.

a)

(b)

Figura 64. Resposta da absorbância versus tempo para os 1500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (a). Resposta da absorbância versus tempo para os últimos 30 ciclos de 1500 ciclos de coloração/descoloração com aplicação de -2,0 e 1,8 V (15s/15s) (b) da janela que consiste filme de WO_3 , eletrólito à base de DNA com PEDOT e filme de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

4.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; M'PEKO, J.-C.; PAWLICKA, A. DNA-based ionic conducting membranes. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n., p. 033704, 2011.
- [2] DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.
- [3] ANDRADE, J. R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.
- [4] HOLBROOK, J. A.; CAPP, M. W.; SAECKER, R. M.; RECORD, M. T. Enthalpy and heat capacity changes for formation of an oligomeric DNA duplex: Interpretation in terms of coupled processes of formation and association of single-stranded helices. **Biochemistry**, v. 38, n. 26, p. 8409-8422, 1999.
- [5] PAWLICKA, A.; SENTANIN, F.; FIRMINO, A.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; RAU, I. Ionically conducting DNA-based membranes for eletrochromic devices. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 21-22, p. 2329– 2334, 2011.
- [6] PAWLICKA, A.; VIEIRA, D.; SABADINI, R. C. Gelatin-HCl biomembranes with ionic-conducting properties. **Ionics (Kiel)**, v. 19, n., p. 1723-1731, 2013.
- [7] LEONES, R.; RODRIGUES, L. C.; PAWLICKA, A.; ESPERANCA, J. M. S. S.; SILVA, M. M. Characterization of flexible DNA films. **Electrochemistry Communications**, v. 22, n., p. 189-192, 2012.
- [8] GRAY, F. M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. New York, USA: VCH Publishers Inc., 1991.
- [9] ANDREEV, Y. G.; BRUCE, P. G. Using crystallography to understand polymer electrolytes. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 36, p. 8245-8255, 2001.
- [10] CHRISTIE, A. M.; LILLEY, S. J.; STAUNTON, E.; ANDREEV, Y. G.; BRUCE, P. G. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. **Nature**, v. 433, n. 7021, p. 50-53, 2005.
- [11] RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C. O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1455-1459, 2010.
- [12] MACHADO, G. O.; FERREIRA, H. C. A.; PAWLICKA, A. Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3827-3831, 2005.
- [13] NETO, M. J.; LEONES, R.; SENTANIN, F.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MEDEIROSA, M. J.;

PAWLICKA, A.; SILVA, M. M. Electrochemical Applications of Electrolytes Based on Ionic Liquids. **ECS Transactions**, v. 45, n. 29, p. 235-244, 2013.

[14] MACCALLUM, J. R.; VINCENT, C. A. (Ed.). **Polymer Electrolyte Reviews** 1, 2. London, Elsevier.

[15] YU, B.; ZHOU, F.; WANG, C. W.; LIU, W. M. A novel gel polymer electrolyte based on poly ionic liquid 1-ethyl 3-(2-methacryloyloxy ethyl) imidazolium iodide. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2699-2707, 2007.

[16] MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; PAWLICKA, A. Proton mobility and copper ions environment in the polysaccharide- and gelatin-based bio blends and polyblends. **Cellulose**, v., n., 2014.

[17] KREUER, K. D. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? **Solid State Ionics**, v. 94, n. 1-4, p. 55-62, 1997.

[18] PAWLICKA, A.; MATTOS, R. I.; TAMBELLI, C. E.; SILVA, I. D. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance study of chitosan bio-membranes with proton conductivity properties. **Journal of Membrane Science**, v. 429, n., p. 190-196, 2013.

[19] MATTOS, R. I.; PAWLICKA, A.; LIMA, J. F.; TAMBELLI, C. E.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P. Magnetic resonance and conductivity study of gelatin-based proton conductor polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1396-1400, 2010.

[20] MARMUR, J.; DOTY, P. Determination of the base composition of deoxyribonucleic acid from its thermal denaturation temperature. **Journal of Molecular Biology**, v.5, p. 109-118, 1962.

[21] MANDEL, M.; MARMUR, J. Use of ultraviolet absorbance-temperature profile for determining the guanine plus cytosine content of DNA. **Methods in enzymology**, vol. 12B, p. 195-206, 1968.

[22] FUENTES, S.; RETUERT, P.J.; GONZALEZ, G. Lithium ion conductivity of molecularly compatibilized chitosan-poly(aminopropyltriethoxysilane)-poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1417-1421, 2007.

[23] MUNK, P. Introduction to Macromolecular Science, A Wiley-Interscience Publication, 1989.

[24] SINDEN, R. R. DNA Structure and Function. Academic Press, 1994.

[25] NOOR, I.S.M.; MAJID, S.R.; AROF, A.K., DJURADO, D.; PAWLICKA A. Characteristics of gellan gum - LiCF₃SO₃ polymer electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 225, p. 649-653, 2012.

- [26] AL-KAHLOUT, A.; VIEIRA, D.; AVELLANEDA, C. O.; LEITE, E. R.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows. **Ionics (Kiel)**, v. 16, n. 1, p. 13-19, 2010.
- [27] AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. F.; AL-KAHLOUT, A.; HEUSING, S.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 2, p. 228-233, 2008.
- [28] MONK, P. M. S. Charge movement through electrochromic thin-film tungsten trioxide. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 24, n. 3, p. 193-226, 1999.
- [29] MACEDO, M. A. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromicos. . 1994. 93 p. Doutorado -Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.
- [30] AVELLANEDA, C. O.; VIEIRA, D. E.; AL-KAHLOUT, A.; LEITE, E. R.; PAWLICKA, A.; AEGERTER, M. A. Solid-state electrochromic devices with Nb(2)O(5): Mo thin film and gelatin-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1648-1654, 2007.
- [31] PONEZ, L.; SENTANIN, F. C.; MAJID, S. R.; AROF, A. K.; PAWLICKA, A. Ion-Conducting Membranes Based on Gelatin and Containing LiI/I-2 for Electrochromic Devices. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 554, n., p. 239-251, 2012.
- [32] SIM, L. N.; MAJID, S. R.; AROF, A. K. Characteristics of PEMA/PVdF-HFP blend polymeric gel films incorporated with lithium triflate salt in electrochromic device. **Solid State Ionics**, v. 209, n., p. 15-23, 2012.
- [33] COSTA, R. G. F.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; HEUSING, S.; AEGERTER, M. A. Optoelectrochemical characterization of electrochromic devices with starch based solid electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 447, n., p. 363-371, 2006.
- [34] ALVES, R. D.; RODRIGUES, L. C.; ANDRADE, J. R.; FERNANDES, M.; PINTO, J. V.; PEREIRA, L.; PAWLICKA, A.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E.; BERMUDEZ, V. D.; SILVA, M. M. Gelatin Zn(CF₃SO₃)₂ Polymer Electrolytes for Electrochromic Devices. **Electroanalysis**, v. 25, n. 6, p. 1483-1490, 2013.
- [35] VIEIRA, D.F.; PAWLICKA, A. Optimization of performances of gelatin/LiBF₄-based polymer electrolytes by plasticizing effects. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 1489-1494, 2010.
- [36] ANDRADE, J.R.; RAPHAEL, E.; PAWLICKA, A. Plasticized pectin-based gel electrolytes.

Electrochimica Acta, v. 54, n. 26, p. 6479-6483, 2009.

[37] RAPHAEL, E.; AVELLANEDA, C.O.; MANZOLLI, B.; PAWLICKA, A. Agar-based films for application as polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 4, p. 1455–1459, 2010.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou os resultados de preparação e caracterização de eletrólitos poliméricos a base de DNA e sua aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

Eletrólitos à base de DNA e derivados, na forma de membranas transparentes e flexíveis, foram preparados e caracterizados através de medidas de condutividade iônica, análises térmicas e difração de raios-x revelando que são candidatos promissores à aplicação em dispositivos eletrocrômicos.

A caracterização elétrica através de espectroscopia de impedância mostrou a influência:

- i) da concentração de matriz polimérica utilizada;
- ii) de espécies iônicas de condução como os sais utilizados (AzP e LiClO₄) e
- iii) da variação de plastificante e reticulante utilizados sobre a condutividade iônica dos eletrólitos.

As medidas de impedância complexa realizadas com os eletrólitos revelaram o melhor valor de condutividade iônica de $5,14 \times 10^{-4}$ S/cm em temperatura ambiente para a membrana de DNA-PEDOT//80% glicerol (A5E2 – Tabela 11) entre todos os eletrólitos usados. O eletrólito fabricado com DNA-AzP//80% glicerol (A3E2 – Tabela 11) também apresentou um bom desempenho como condutor de cargas no interior da matriz polimérica, com o valor de condutividade iônica de $4,95 \times 10^{-4}$ S/cm em temperatura ambiente. Os valores de condutividade iônica dos outros eletrólitos ficaram entre 10^{-4} e 10^{-5} S/cm e apresentaram aumento linear em função da temperatura, o que indica modelo Arrhenius de condutividade, ou seja, saltos de íons entre sítios de complexação. As análises de condutividade iônica em função de aumento da temperatura até 80 °C, revelou o desvio de linearidade dos resultados obtidos o que pode ser explicado pelo fato de que o transporte de cargas segue preferencialmente nas regiões de volume livre e com o auxílio da movimentação das cadeias macromoleculares, portanto, pode ser explicado como o modelo veicular. Entretanto, precisa ser ressaltado que em estudos recentes foi

demonstrado através de medidas de RMN que no caso de eletrólitos poliméricos à base de macromoléculas naturais o transporte de cargas segue via os dois mecanismos, i.e., Grutthuss e veicular, sendo dependendo da amostra um deles predominante. Os eletrólitos do complexo DNA-CTMA e derivados foram analisadas através de espectroscopia de impedância e revelaram comportamento elétrico muito semelhante entre si com pouca variação dos valores de condutividade, os valores obtidos foram na ordem de 10^{-5} S/cm.

Os estudos de impedância das amostras com diferentes quantidades do sal de lítio mostraram uma tendência de aumento da condutividade em presença do plastificante glicerol e sal LiClO_4 , pelo fato de envolver um aumento de portadores de carga.

Os resultados das análises térmicas através de TGA apresentaram-se semelhantes às análises de amostras à base de gelatina com líquidos iônicos, como a perda brusca de 56-60% da massa inicial entre 200 e 400 °C, atribuída à degradação das amostras. Acima de 400 °C novamente observou-se de modo geral uma perda de massa chegando a 12-18% da massa inicial em 800 °C. A amostra A6E2, i.e., DNA-POEA, por sua vez mostrou-se mais estável com relação às demais amostras em temperaturas até 300 °C perdendo 15% de massa inicial.

Os dados obtidos através de Difração de raios-x das membranas a base de DNA apresentam em sua maioria característica de estado predominantemente amorfo, e bandas mais acentuadas dependendo do tipo de amostra. Assim, foi possível concluir que as amostras são semicristalinas.

A caracterização morfológica das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelou diferenças devido ao processo de preparação dos filmes e posterior seu armazenamento.

As melhores amostras em termos de transparência e condutividade iônica foram aplicadas nos dispositivos eletrocrômicos. As membranas com DNA- LiClO_4 , e DNA-CTMA mostraram os valores de transmitância abaixo de 30% e as de DNA com AzP, PEDOT e POEA apresentaram valores de transmitância na faixa entre 50 e 84%, sendo possível sua aplicação nas janelas eletrocrômicas.

Quanto às análises todas as amostras aplicadas nos dispositivos eletrocrômicos apresentaram boa aderência ao vidro, característica desejada para esta aplicação. Os resultados da preparação e caracterização de janelas eletrocrômicas revelaram melhor

valor de densidade de carga de $2,8 \text{ mC/cm}^2$ para a janela contendo eletrólito a base de DNA-PEDOT. A análise dos valores de razão de carga anódica/catódica, revelou o melhor resultado para a janela com eletrólito a base de DNA-Azul da Prússia, sendo 1 e mostrando que esta janela é totalmente reversível. As janelas ainda apresentaram voltamogramas cíclicos parecidos aos publicados na literatura, em sua maioria com picos bem característicos aos processos de oxidação e redução, comprovando assim, sua reversibilidade. Algumas janelas eletrocromáticas apresentaram outros picos referentes a outros processos de oxidação/redução que aconteceram durante o ciclo e que são provavelmente devido aos eletrólitos. A análise da variação de transmitância entre o estado colorido e descolorido revelou o melhor valor sendo 10% para o ECD com eletrólito a base de DNA-POEA. Através destes resultados podemos concluir que os eletrólitos sólidos poliméricos à base DNA funcionaram de maneira satisfatória quando aplicados nas janelas eletrocromáticas.

Por fim, estes resultados mostraram que estes dispositivos são particularmente interessantes devido aos baixos custos de produção e aquisição, à biodegradabilidade e abundância na natureza. O DNA utilizado é extraído a partir de recursos naturais e exibe boas propriedades para formação de eletrólitos poliméricos transparentes com boa adesão aos eletrodos de aço utilizados para realizar a caracterização elétrica. Pode ser obtido também a partir de resíduos de reutilização e reciclagem indústria alimentícia e, por isso, de baixo custo. Além disso, a estrutura em dupla-hélice, específica à molécula de DNA, facilita a mobilidade e a extração de carga através do eletrólito promovendo um tempo de resposta elétrica relativamente rápido comparado a outros materiais semicondutores. Ao contrário de eletrólitos líquidos utilizados atualmente a confecção e manuseio de biomateriais à base de DNA é mais simples, o descarte menos poluente e custos baixos.

Por final, o trabalho aqui apresentado mostra que o DNA é um biomaterial que pode ser otimizado quanto à preparação e composição de membranas (EP) a fim de efetivar as suas propriedades eletrolíticas e condutoras, sendo assim promissor à utilização em dispositivos eletroquímicos.