

## Estrutura Molecular &amp; Elétrons de Energia Média

Eduardo M. A. Peixoto, J. C. Nogueira\*

Instituto de Química, USP - CP 20.780

São Paulo, SP - Brasil

(Recebido em 10/8/77)

A colisão de elétrons de alta energia com moléculas em fase gasosa pode ser e tem sido empregada para a determinação precisa de distâncias internucleares, amplitudes de vibrações, estudo da conformação de moléculas, etc. No entanto, até então estes estudos têm sido feitos com elétrons de energia cinética de 40 - 60 keV, em vários países. Devido ao alto custo destes aparelhos feito pelo pesquisador e também devido às grandes dificuldades técnicas da sua construção este tipo de estudo tem se limitado a poucos laboratórios em todo mundo, assim como no Instituto de Química da USP, S. Paulo, SP, Brasil.

Recentemente, construiu-se no Instituto de Química, em S. Paulo, um aparelho especial para estudos deste tipo com elétrons de 500 eV - 1 keV, com o qual foi possível medir a Seção de Choque Diferencial Total<sup>1</sup> (choques elásticos e inelásticos) de elétrons espalhados por N<sub>2</sub> <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> em fase gasosa; a SCDT foi medida no intervalo angular de 6° - 80° com elétrons de 500 eV e 2° - 90° com elétrons de 1 keV. Estes estudos demonstraram que é possível utilizarmos elétrons de 1 keV para a determinação precisa das distâncias internucleares para uma grande classe de moléculas e com uma precisão tão boa quanto aquela obtida em estudos efetuados com elétrons

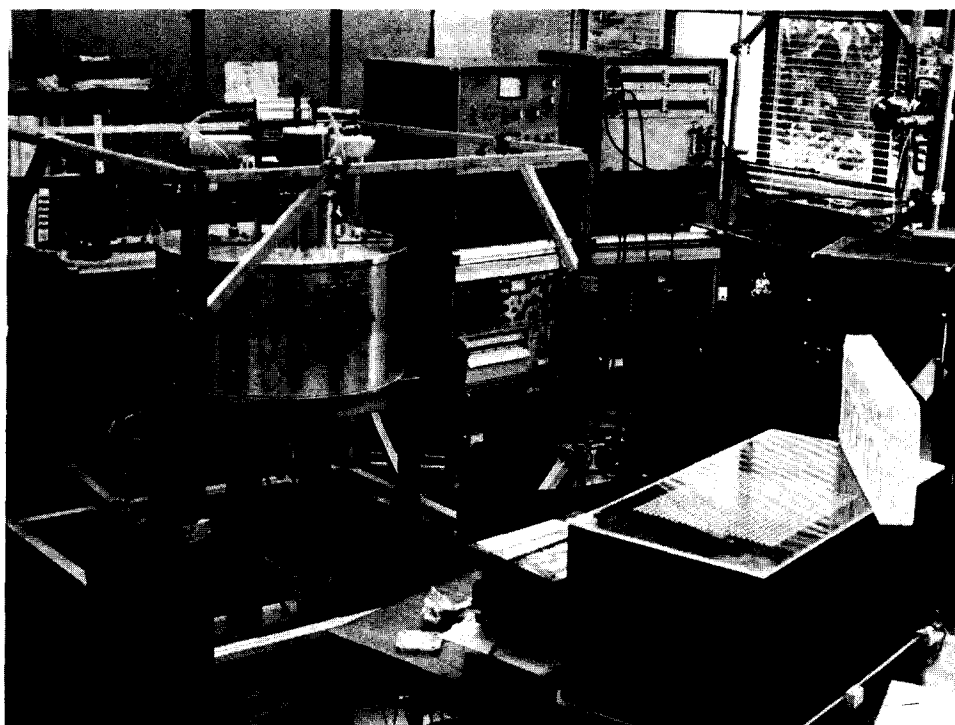


Fig. 1 - Difratômetro de Elétrons de Energia Média (0,5 - 3 keV).

de alta energia. Pela primeira vez, demonstrou-se teórica e experimentalmente que elétrons de energia média podem ser empregados para a determinação de parâmetros moleculares. Dois estudos típicos foram sobre N<sub>2</sub> e CCl<sub>4</sub>. Comparando os resultados obtidos com elétrons de 1 keV e 40 keV, para as distâncias internucleares  $r_g(o)$  e amplitudes de vibrações  $\ell$ , obtivemos para N<sub>2</sub>

para CCl<sub>4</sub>

	1 keV	40 keV
$r_g(o)$	$\langle \ell^2 \rangle^{1/2}$	$r_g(o)$
	$\langle \ell^2 \rangle^{1/2}$	

	N <sub>2</sub>	
	$r_g(o)$	$\ell_{NN}$
1 keV	1,096 ± 0,005*	0,031 ± 0,01
40 keV	1,096 ± 0,001	0,031 ± 0,001

C-Cl	1,779 ± 0,006*	0,060 ± 0,003	1,770 ± 0,01	0,041 ± 0,005
Cl. Cl	2,884 ± 0,008	0,066 ± 0,004	2,877 ± 0,02	0,054 ± 0,005

\* as distâncias e as amplitudes de vibração são dadas em Å.

Os valores de  $\langle \rho^2 \rangle^{1/2}$  determinados espectroscopicamente são  $\rho_{\text{CCl}} = 0,054 \text{ \AA}$  e  $\rho_{\text{ClCl}} = 0,068 \text{ \AA}$ , para o  $\text{CCl}_4$ . Uma vista global do aparelho construído e utilizado para estes estudos pode ser visto na Fig. 1. Este aparelho foi desenhado e construído no Instituto de Química da USP em São Paulo.

Estudos deste tipo têm grande importância científica e tecnológica. A teoria dos fenômenos de colisões é complexa e oferece uma possibilidade de testar os fundamentos da mecânica quântica possibilitando um estudo preciso da natureza da matéria e das ligações

químicas. Transições proibidas opticamente e que têm grande importância biológica podem ser observadas com espectrometros. A sua importância tecnológica prende-se ao desenvolvimento de novos LASERS e de microscópios de elétrons de alta resolução.

\*Fundação Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil.

<sup>1</sup>Eduardo M. A. Peixoto, J. C. Nogueira, Phys. Rev. **13A**, 132 (1976).

## NOVIDADES CIENTÍFICAS

### Modificação de Superfícies de Polímeros com $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Fernando Galembeck

*Instituto de Química da USP, Caixa Postal 20.780*

*São Paulo, SP – Brasil*

(Recebido em 10/9/77)

Polímeros sintéticos de cadeias pouco polares, como polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno e outros tem propriedades superficiais peculiares, devidas em grande parte à sua pequena capacidade de adsorção. Isto cria uma dificuldade metodológica séria para o estudo das superfícies desses polímeros: o número de métodos que o experimentador pode utilizar é pequeno e é notório que afirmações correntes sobre propriedades superficiais desses polímeros são excessivamente gerais e vagas.

A pequena capacidade de adsorção de hidrocarbonetos e fluorocarbonetos poliméricos cria, ainda, problemas práticos sérios: é difícil conseguir-se que teflon, em particular, torne-se molhável por água e é difícil conseguir-se a adesão de teflon a teflon ou a outros materiais. Os mesmos problemas, em menor escala, são apresentados por poliolefinas, cujas superfícies são mais suscetíveis de modificação química, em particular por oxidação.

Foi descoberto<sup>1,2</sup> neste laboratório um método de modificação profunda de superfícies de polímeros, através da deposição de uma camada de óxido de ferro III, fortemente aderente à superfície. Óxido de ferro III é tipicamente um sólido de elevada energia superficial, ótimo adsorvente e confere à superfície de polímero propriedades totalmente novas.

Em particular, as superfícies tornam-se molháveis por água (ângulos de contacto: de avanço,  $45^\circ$ ; de retrocesso,  $0^\circ$ ) e ângulos de contacto de teflon com outros líquidos são igualmente alterados por esta modificação de superfície.

O procedimento básico para modificação de superfícies é o seguinte: impregna-se o polímero com um dos compostos de ferro:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; estes são oxidados por oxigênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  (em solução alcalina), etc. resultando o óxido de ferro III.

Variações na técnica permitem obter materiais com diferentes quantidades de óxido de ferro III depositado, em diferentes graus de penetração no sólido.

O óxido de ferro III assim obtido pode reagir, resultando cloreto de ferro III, acetato de ferro III,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e outros derivados. O cloreto de ferro III produzido no interior do sólido polimérico é um aquocomplexo e por si representa um resultado interessante: mostra a possibilidade de incorporação de quantidades apreciáveis de água a materiais extremamente hidrofóbicos, como teflon, polietileno e outros, em forma estável.

As evidências disponíveis mostram que os ferrocarbonilos são sorvidos pelos polímeros em regiões amorfas destes e essa sorção é interpretada em termos da teoria de Hildebrand, das soluções regulares. Sendo os carbonilos substâncias de baixa densidade de energia coesiva (o que se espera, dada a peculiar distribuição de cargas que apresentam), são miscíveis com os polímeros, para os quais o valor do parâmetro de solubilidade ( $\delta$  de Hildebrand) é baixo. Uma vez que se oxida os carbonilos resulta óxido de ferro III mais ou menos finamente dividido, que não se separa do polímero. As razões da estabilidade dos sistemas teflon (ou polietileno, polipropileno) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não são claras, no momento.

O trabalho presente mostra que reações químicas em matrizes poliméricas merecem atenção pois podem gerar materiais novos, únicos mesmo, levando a solução de problemas científicos e técnicos de importância.

<sup>1</sup>F. Galembeck, J. Polymer Science, Pol. Let. Ed. (1977).

<sup>2</sup>Fernando Galembeck, Tese de Livre Docência, IQUSP (1977).