

Rafaela Cristina Sanfelice
Adriana Pavinatto
Daniel Souza Corrêa
organizadores

NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS



Esse livro não pode ser comercializado.

NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

CONSELHO EDITORIAL

André Costa e Silva

Cecilia Consolo

Dijon de Moraes

Jarbas Vargas Nascimento

Luis Barbosa Cortez

Marco Aurélio Cremasco

Rogério Lerner

NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

Nanotecnologia aplicada a polímeros

© 2022 Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto e Daniel Souza Corrêa.

Editora Edgard Blücher Ltda.

Publisher Edgard Blücher

Editor Eduardo Blücher

Coordenação editorial Jonas Eliakim

Produção editorial Aline Fernandes

Diagramação Joyce Rosa

Revisão de texto Samira Panini

Capa Laércio Flenic

Imagem da capa iStockphoto

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

contato@blucher.com.br

www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 5. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, março de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)

Angélica Ilacqua – CRB-8/7057

Nanotecnologia aplicada a polímeros / organizado por Rafaela Cristina Sanfelice, Adriana Pavinatto, Daniel Souza Corrêa. - São Paulo: Blucher, 2022.

614 p.

Bibliografia

ISBN 978-65-5550-251-0 (impresso)

ISBN 978-65-5550-252-7 (eletrônico)

1. Nanotecnologia 2. Materiais nanoestruturados I. Sanfelice, Rafaela Cristina II. Pavinatto, Adriana III. Corrêa, Daniel Souza

22-1820

CDD 620.5

Índices para catálogo sistemático:

1. Nanotecnologia

“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.”

Richard Feynman

“The role of the infinitely small in nature is infinitely great.”

Louis Pasteur

“Nature works with five polymers. Only five polymers. In the natural world, life builds from the bottom up, and it builds in resilience and multiple uses.”

Janine Benyus

Os organizadores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (processo FAPESP 21/11017-8) que possibilitou a publicação da obra em formato open access



As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

PREFÁCIO

Recebi o convite para prefaciar este livro como uma grande honra e reconhecimento. De antemão parablenizo os editores e os autores dos capítulos deste livro. Escrever um livro sobre esse assunto é um grande desafio, haja vista o imenso número de publicações, patentes e produtos poliméricos que já existem no mercado usando a nanotecnologia. O livro será uma importante ferramenta de consulta, pois os materiais poliméricos são a classe de materiais que mais se beneficia da nanociência a nível de mercado e de tecnologia. O livro tem características importantes do ponto de vista didático; a profusão de exemplos em todos os temas, a proposta de questões e exercícios relacionados ao tema de cada capítulo e a apresentação de aplicações desses materiais em todos os capítulos. Embora seja difícil localizar no tempo os primeiros trabalhos dessa área, pois muitos pesquisadores já abordavam a nanotecnologia antes mesmo desse termo ter sido cunhado, no primeiro capítulo temos uma breve história do que se convencionou chamar “nanociência”. Eu mesmo, trabalhei em 1983 com nanocompósitos de polímeros condutores, preparados por eletrodeposição, sem perceber que estava fazendo nanociência.

Os nanocompósitos poliméricos abrangem um mercado muito vasto: materiais esportivos, automotivo, embalagens, eletrônica, aeroespacial, construção civil, energia e defesa etc. Provavelmente, a aplicação em que a nanotecnologia em polímeros fica mais evidente é a de materiais esportivos de alto desempenho. Por exemplo, os quadros de bicicletas de competição usam desde 2010 o reforço de nanotubos de carbono, em sua estrutura de termofixo reforçado com fibras de carbono. Os pneus também são reforçados com grafeno desde o seu lançamento no Giro d’Italia de 2017. Devido a essa vasta gama de aplicações, é difícil estimar com precisão o tamanho do seu mercado mundial. Por exemplo, as pressões ambientais para redução das emissões, tanto dos veículos de superfície como das aeronaves, levam a uma busca constante de redução de peso. Essa redução de peso é atingida substituindo gradual-

mente os materiais tradicionais pelos nanocompósitos poliméricos. Essa substituição depende do desenvolvimento de novas tecnologias e da relação custo/benefício atingida. Há diversas publicações sobre as estimativas desse mercado; um trabalho muito detalhado sobre o mercado mundial de nanocompósitos poliméricos, que pode ser adquirido, é o *Global Polymer Nanocomposites Market-2014-2022* (Shiv Shukla et al., Allied Market Research, 2016). Esses autores avaliam o mercado mundial de 2014 a 2022, segmentado em: grafeno, nanotubos de carbono, nanoargilas, óxidos metálicos, cerâmicas e outros. Aparentemente, o grafeno passou a ter importância no mercado mundial depois de 2015. Praticamente todas as grandes empresas da área de produtos poliméricos investem no desenvolvimento desses materiais. O mercado e as áreas de aplicação desses materiais são extremamente vastas e em contínuo crescimento. O desafio que permanecerá para o futuro recente será conciliar o uso dos nanocompósitos poliméricos com as questões de impacto ambiental: como descartar, como reciclar, como reutilizar e como evitar o impacto desses materiais no meio ambiente?

Este livro está dividido em 15 capítulos com diferentes abordagens do tema. Os dois primeiros são introdutórios ao assunto do livro. O primeiro fornece uma excelente introdução a nanotecnologia explicando de forma didática o que é a dimensão nano, como se classificam os materiais nano em relação às dimensões, algumas técnicas de caracterização e aplicações atuais da nanotecnologia em polímeros. Para enfatizar o caráter didático desse capítulo, os autores propõem alguns exercícios e fornecem uma vasta lista de referências. O segundo capítulo fornece ao leitor uma introdução muito didática aos materiais poliméricos. Aqui também temos uma excelente descrição do processo científico da “descoberta” das macromoléculas por H. Staundiger. Esse Capítulo 2 aborda um ponto importante, que é a questão do meio ambiente relacionada aos polímeros. Julguei muito adequada e didática a inserção de uma espécie de glossário de significados de termos da área dos polímeros. Esse glossário e a discussão das propriedades químicas e físicas dos polímeros em geral dá ao leitor as informações necessárias para compreender os demais capítulos do livro.

No Capítulo 3 são abordados os biopolímeros sob a óptica da nanociência. Dentro dessa classe de materiais é dada ênfase especial às nanofibras, membranas, hidrogéis e *whiskers*. Aqui devo ressaltar a abordagem da impressão 3D usando biopolímeros para produzir artefatos biocompatíveis, como *scaffolds* por exemplo. Também aborda as nanofibras de biopolímeros obtidas por eletrofiação, que serão mais bem descritas no Capítulo 6, e os *whiskers* usados como nanoreforço para polímeros.

Os nanocompósitos poliméricos são abordados em detalhes no Capítulo 4. Discute a preparação, propriedades, aplicações e métodos de caracterização dos nanocompósitos. A correlação entre os métodos de caracterização e a aplicação final é um aspecto importante abordado nesse capítulo. Cada aplicação específica requer um levantamento também específico das propriedades do material. Sistemas coloidais com fases dispersas de dimensões nanométricas, conhecidas como nanoemulsões, são o assunto do Capítulo 5. Os métodos de desestabilização, estabilização, preparação das *nanoemulsões* são muito bem discutidos. São descritas as aplicações em diversas áreas da tecnologia de alimentos, fármacos e cosméticos.

O método de eletrofiação de nanofibras poliméricas é explorado no Capítulo 6, de forma bem detalhada e didática, em comparação com os métodos de fiação convencionais. Em seguida se discute a funcionalização dessas nanofibras eletrofiadas visando as diversas aplicações que são abordadas logo em sequência. O Capítulo 7 se dedica às membranas poliméricas, que são absolutamente indispensáveis no atual contexto econômico por permitirem considerável economia de energia e outros insumos em escala industrial. No contexto social, por permitir a remediação de danos ambientais. Esses pontos são muito bem abordados nesse capítulo discutindo os processos de transporte, os métodos de preparação e aplicações.

Os Capítulos 8, 9, 10, 11 e 12 se dedicam aos filmes nanoestruturados preparados por diversas técnicas; filmes automontados produzidos pela técnica de *layer by layer*, filmes por *drop-casting* e *dip-coating*, filmes por *spin-coating*, técnicas *roll-to-roll*, Langmuir e Langmuir-Blodgett. Todos esses capítulos discutem com profundidade as técnicas de preparação e caracterização desses filmes e mostram a profusão de áreas de aplicação deles. Essa variedade de técnicas é uma demonstração clara da expansão dessa área nas últimas décadas.

No Capítulo 13, os autores apresentam uma técnica de processamento pouco conhecida e difundida, porém com muito potencial tecnológico; o processamento de polímeros com laser de pulsos ultracurtos. É uma técnica que tem despertado atenção devido à alta precisão para produzir estruturas com seletividade espacial volumétrica, ou seja, estruturas tridimensionais microscópicas. São apresentados os princípios básicos da técnica, os setups experimentais e as suas aplicações tecnológicas.

Os métodos de obtenção de compósitos poliméricos usando a técnica do sol-gel são discutidos com detalhes no Capítulo 14. O capítulo começa com uma definição do método sol-gel e continua com as metodologias usadas nessa técnica. Em seguida descreve os nanocompósitos obtidos por esse método e as técnicas para a sua caracterização. É um excelente texto para aprender sobre a síntese e caracterização de nanocompósitos sol-gel.

O último capítulo procura dar ao leitor do livro as ferramentas para a caracterização de polímeros. Aborda os ensaios por métodos ópticos, espectroscópicos, térmicos e mecânicos. Em seguida discorre sobre métodos de caracterização mais usados para nanocompósitos poliméricos, tais como: caracterização de superfícies, grau de cristalinidade por difração de raios-X e morfologia por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Para quem não está habituado a essas técnicas, é importante observar a discussão sobre a preparação da amostra para as diferentes técnicas.

Finalmente, gostaria de enfatizar que este livro poderá ser aproveitado pelo leitor de duas maneiras: de forma integral ou selecionando os capítulos que mais se aplicam a sua área específica de pesquisas. Em ambos os casos, há uma vasta coleção de referências e exercícios que podem ser usados para testar o conhecimento adquirido na leitura dos capítulos.

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Presidente da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol)

ORGANIZADORES



Rafaela Cristina Sanfelice: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por 2 anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós-doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas, MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica – PMPIT-UFTM. Nos programas de pós graduação da Unifal, atua no programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).



Adriana Pavinatto: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química – ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Realizou pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação – São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção

e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio)sensores com plataforma nanoestruturada.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (visiting scholar) durante o doutorado na Harvard University (USA) e durante a graduação na Friedrich-Schiller-University Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.

APRESENTAÇÃO

A organização deste livro foi realizada entre agosto de 2020 e março de 2022, sendo a obra idealizada devido à escassez de livros em língua portuguesa com conteúdo versando sobre nanotecnologia aplicada a materiais poliméricos. Desse modo, este livro foi concebido para atuar como uma ferramenta no ensino de estudantes de graduação e de pós graduação das áreas de ciência e engenharia de materiais, física, química, e outras áreas correlatas, além de profissionais da indústria também interessados no tema. Ainda, acreditamos que o livro poderá servir de suporte às pesquisas científicas de alunos de mestrado e doutorado que desenvolvam seus trabalhos em temas abordados nos diferentes capítulos desta obra.

O livro está dividido em 15 capítulos redigidos por especialistas em cada um dos tópicos abordados. Os autores, a quem devemos um especial agradecimento por terem aceitado o convite e o desafio de participar dessa obra, são em sua maioria doutores pesquisadores e/ou professores que se utilizam das técnicas e conceitos abordados nos seus respectivos capítulos, ou mesmo nas disciplinas que lecionam. Ao todo são mais de 50 autores oriundos de universidades e institutos de pesquisa do Brasil e também do exterior. Dos quinze capítulos que compõem o livro, os três primeiros são introdutórios, versando sobre as temáticas de nanotecnologia, materiais poliméricos e biopolímeros. Nestes, são abordados aspectos históricos, definições, nomenclaturas e as bases conceituais para auxiliar o entendimento dos demais capítulos. Os onze capítulos seguintes (do capítulo 4 ao 14) abordam os principais métodos e técnicas de manipulação ou organização dos materiais poliméricos na nanoescala. Mais especificamente, os capítulos versam sobre: capítulo 4: Nanocompósitos Poliméricos, capítulo 5: Nanoemulsões Poliméricas, capítulo 6: Nanofibras Poliméricas Eletrofiadas, capítulo 7: Membranas Poliméricas, capítulo 8: Filmes Automontados por Adsorção Física, capítulo 9: Filmes Drop-casting e Dip-coating, capítulo 10: Filmes por centrifugação (Spin-coating), capítulo 11: Deposição de filmes finos por técnicas

roll-to-roll, capítulo 12: Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, capítulo 13: Processamento de materiais poliméricos com laser de pulsos ultracurtos e capítulo 14: Método Sol-Gel para polímeros. Em cada um destes capítulos são descritos os conceitos básicos das técnicas/métodos bem como da instrumentação utilizada. Também são mencionados os principais tipos de materiais poliméricos empregados e as aplicações das nanoestruturas obtidas em áreas diversas como meio ambiente, agricultura, energia, medicina, entre outras. Já o capítulo 15 apresenta uma compilação das principais técnicas de caracterização de materiais poliméricos e seus nanocompósitos, bem como das nanoestruturas formadas através das técnicas/métodos apresentados nos capítulos anteriores. Neste, são descritos em detalhes os fundamentos, conceitos e instrumentação utilizada em técnicas de caracterização ópticas (absorção/transmissão, luminescência), espectroscópicas (espectroscopia vibracional, de absorção no infravermelho, espalhamento Raman, vibracional por geração de soma de frequências - SFG), térmicas (termogravimetria - TGA; análise térmica diferencial - DTA e calorimetria exploratória diferencial - DSC), termomecânicas, mecânicas, de determinação de espessura e mapeamento de superfícies (perfilometria e microscopia de força atômica - AFM), difração de raios X (DRX) e microscópicas (eletrônica de varredura - MEV - e de transmissão - TEM).

Os capítulos foram preparados visando utilizar uma linguagem didática, apresentando figuras ilustrativas e também alguns exercícios propostos relacionados ao tema, de modo a facilitar o processo de ensino-aprendizado. Diante do vasto e rico campo da nanotecnologia aplicada a materiais poliméricos, tanto a nível acadêmico quanto industrial/comercial, esperamos que a obra possa servir como mais uma ferramenta de difusão de conhecimento dos tópicos aqui abordados.

Desejamos a todo(a)s uma boa leitura!

Os organizadores

DEDICATÓRIA

Este livro é dedicado a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta obra.

Em especial, dedicamos esta obra ao co-autor Diogo Volpati (*in memoriam*), como forma de homenagem.

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA	27
1.1 Breve histórico sobre a nanotecnologia e nanociência	27
1.2 A escala nanométrica	28
1.3 Classificação dos nanomateriais	30
1.4 Propriedades dos nanomateriais	34
1.5 Caracterização de nanomateriais	40
1.6 Nanotecnologia aplicada a polímeros	43
1.7 Considerações Finais	43
1.8 Exercícios Propostos	44
Referências	44
Sobre os autores	46
2. INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	49
2.1 Aspectos históricos e relevância tecnológica	49
2.2 Definições	53
2.3 Obtenção	60
2.4 Nomenclatura	68
2.5 Arquitetura molecular	71
2.6 Estrutura e propriedades de polímeros	75

2.7 Considerações finais	87
2.8 Exercícios propostos	87
REFERÊNCIAS	88
Sobre os autores	89
3. BIOPOLÍMEROS, PROCESSAMENTO E APLICAÇÕES	91
3.1 Introdução	91
3.2 Principais biopolímeros: Fontes, Estruturas, Propriedades e Processabilidade	92
3.3 Processamento e Caracterização	100
3.4 Aplicações	113
3.5 Considerações Finais	119
3.6 Exercícios propostos	120
Referências	120
Sobre os autores	130
4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	133
4.1 Introdução aos nanocompósitos poliméricos	133
4.2 Classificação de compósitos poliméricos	134
4.3 Polímero como molécula estabilizadora de partículas	136
4.4 Métodos de Preparação	141
4.5 Propriedades dos nanocompósitos poliméricos	144
4.6 Aplicações de nanocompósitos poliméricos	148
4.7 Métodos de caracterização de nanocompósitos poliméricos	151
4.8 Considerações finais	157
4.9 Exercícios propostos	157
Referências	158
Sobre os autores	169
5. NANOEMULSÕES POLIMÉRICAS	171
5.1 Introdução	171
5.2 Mecanismos de desestabilização	175
5.3 Mecanismos de estabilização	178

5.4 Métodos de preparação	182
5.5 Áreas de aplicações	185
5.6 Considerações finais	193
5.7 Exercícios propostos	194
Referências	194
Sobre os autores	195
6. NANOFIBRAS POLIMÉRICAS ELETROFIADAS	197
6.1 Introdução	197
6.2 Técnicas de obtenção de fibras poliméricas	200
6.3 Eletrofiação	202
6.4 Parâmetros que afetam o processo de eletrofiação	205
6.5 Funcionalização de nanofibras poliméricas	211
6.6 Caracterização de nanofibras poliméricas	214
6.7 Aplicações de nanofibras poliméricas	218
6.8 Considerações finais	223
6.9 Exercícios propostos	223
Referências	225
Sobre os autores	230
7. MEMBRANAS POLIMÉRICAS	233
7.1 Introdução	233
7.2 Definição e tipos de membrana	235
7.3 Propriedades de transporte em membranas	238
7.4 Correlação estrutura versus propriedades de transporte	252
7.5 Preparação das membranas poliméricas	263
7.6 Considerações Finais	266
7.7 Exercícios propostos	267
Referências	268
Sobre os autores	272
8. FILMES AUTOMONTADOS POR ADSORÇÃO FÍSICA	275
8.1 Introdução	275

8.2	Fabricação de filmes Layer-by-Layer	278
8.3	Materiais	285
8.4	Caracterização de filmes Layer-by-Layer	289
8.5	Aplicações	296
8.6	Considerações Finais	297
8.7	Exercícios Propostos	297
	Referências	298
	Sobre os autores	301

9. FILMES DROP-CASTING E DIP-COATING **303**

9.1	Filmes <i>Drop-Casting</i>	303
9.2	<i>Dip-Coating</i>	313
9.3	Caracterizações	319
9.4	Considerações Finais	322
9.5	Exercícios Propostos	322
	Referências	323
	Sobre os autores	325

10. FILMES POR CENTRIFUGAÇÃO (*SPIN-COATING*) **327**

10.1	Introdução	327
10.2	Aplicações de filmes por centrifugação	329
10.3	Vantagens e desvantagens da técnica	329
10.4	Parâmetros importantes no processo de formação dos filmes	330
10.5	Etapas do processo	331
10.6	Relação da velocidade angular, da concentração e da viscosidade com a espessura	334
10.7	Remoção de bordas e outros defeitos dos filmes	339
10.8	Caracterizações	340
10.9	Considerações Finais	342
10.10	Exercícios propostos	342
	Referências	343
	Sobre os autores	344

11. DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR TÉCNICAS <i>ROLL-TO-ROLL</i>	345
11.1 Introdução	345
11.2 Conceitos fundamentais	346
11.3 Processamento <i>roll-to-roll</i>	348
11.4 Técnicas de deposição de filmes finos compatíveis com o processamento <i>roll-to-roll</i>	351
11.5 Secagem	366
11.6 Considerações finais	368
11.7 Exercícios propostos	368
Referências	369
Sobre os autores	370
12. FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT	373
12.1 Introdução à técnica	373
12.2 Histórico	374
12.3 Moléculas anfífilas	374
12.4 Termodinâmica de Interfaces	378
12.5 Propriedades elétricas de monocamadas: Potencial de Superfície	388
12.6 Propriedades Reológicas de Monocamadas	390
12.7 Microscopia no ângulo de Brewster – Brewster angle microscopy (BAM)	394
12.8 Espectroscopia de Absorção na região do UV-vis	397
12.9 Espectroscopia de Fluorescência	398
12.10 Espectroscopia de Absorção-Reflexão com Modulação da Polarização na região do Infravermelho (PM-IRRAS)	398
12.11 Espectroscopia de geração por soma de frequências (SFG) em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	401
12.12 Difração de raios X em incidência rasante (GIXD)	407
12.13 Transferência de Filmes de Langmuir para suportes sólidos: Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer	410
12.14 Caracterização de filmes Langmuir-Blodgett	412
12.15 Considerações Finais	415
12.16 Exercícios Propostos	415

Referências	416
Sobre os autores	419

13. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM LASER DE PULSOS ULTRACURTOS **423**

13.1 Introdução	423
13.2 Processamento de polímeros com pulsos laser	425
13.3 Transferência Direta Induzida a Laser (LIFT)	436
13.4 Fotopolimerização	443
13.5 Considerações finais	450
13.6 Exercícios propostos	451
Referências	452
Sobre os autores	455

14. MÉTODO SOL-GEL PARA POLÍMEROS **459**

14.1 Um breve histórico sobre a ciência sol-gel	459
14.2 Métodos sol-gel	460
14.3 Materiais híbridos por método sol-gel	468
14.4 Método sol-gel aplicado à nanotecnologia	470
14.5 Caracterização de nanocompósitos	476
14.6 Considerações finais	491
14.7 Exercícios propostos	492
Referências	494
Sobre os autores	495

15. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS **497**

15.1 Caracterizações ópticas	498
Referências	504
Sobre a autora	505
15.2 Caracterizações Espectroscópicas	506
Referências	509
Sobre o autor	510
15.3 Caracterizações térmicas	511

Referências	515
Referências	522
Referências	525
Referências	528
Sobre os autores	529
15.4 Análise Mecânica de polímeros	531
Referências	540
Sobre o autor	541
15.5 Determinação da Espessura e Mapeamento de Superfícies	542
Referências	546
Sobre o autor	547
15.6 Difração de Raios X (DRX)	548
Referências	556
15.7 Microscopia eletrônica	557
Referências	573
Sobre o autor	574
15.8 Fundamentos e aplicações da espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências (Espectroscopia SFG)	575
Referências	588
Sobre os autores	589
RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS PROPOSTOS	591

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA

Rafaela C. Sanfelice,¹ Adriana Pavinatto,² Daniel S. Corrêa³

1.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE A NANOTECNOLOGIA E NANOCI- ÊNCIA

A possibilidade de se manipular e controlar coisas “muito pequenas” foi vislumbrada há mais de seis décadas pelo físico norte-americano Richard Feynman (ganhador do prêmio Nobel de Física em 1985), em sua seminal palestra ministrada durante o encontro da Sociedade Americana de Física em Pasadena, Estados Unidos. Nessa palestra, Feynman conjecturou que não haveria limites físicos para, por exemplo, se escrever na cabeça de um alfinete, sugerindo que “havia muito espaço lá embaixo”.¹ Apesar da manipulação da matéria na escala atômica ou nanométrica já existir, sua comprovação experimental esbarrava na necessidade do desenvolvimento de técnicas avançadas de microscopia que permitissem a visualização e a manipulação de átomos e moléculas e seus arranjos. Em 1974 o professor Norio Taniguchi associou o conceito “nano” à tecnologia, época em que já havia se tornado possível a obtenção de materiais

1 Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG

2 Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo, SP

3 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

na escala nanométrica, devido principalmente à evolução dos microscópios eletrônicos.²

De fato, um dos feitos mais importantes para o desenvolvimento da nanociência foi a invenção, em 1981, do microscópio de tunelamento por varredura (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) pelos cientistas Gerd Binnig e Heinrich Rohrer na IBM de Zurich, Suíça. A descoberta permitiu o imageamento bidimensional de superfícies condutoras com resolução atômica, e ambos os pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel de Física em 1986 pela importante descoberta.¹ Alguns anos depois, Binnig e colaboradores desenvolveram o microscópio de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscope*), que não demandava utilização de corrente elétrica no imageamento e possibilitava varrer qualquer tipo de superfície, fosse ela condutora elétrica ou não.³ Desde então, muito se tem avançado no desenvolvimento de técnicas e tecnologias empregadas na formação e caracterização de diversos tipos de nanoestruturas, bem como em investigações sobre muitas de suas interessantes propriedades e potenciais aplicações, em áreas diversas como eletroeletrônica, medicina, agricultura e pecuária e meio ambiente. Nesse contexto, dois termos são conhecidos e vêm sendo cada vez mais difundidos em nosso cotidiano: a **nanociência** e a **nanotecnologia**. Enquanto a nanociência diz respeito ao estudo e conhecimento dos fenômenos que envolvem a manipulação, seja no desenho, controle e modificação dos materiais nas diferentes escalas (atômica, molecular e macromolecular), estando relacionada às diversas áreas do conhecimento (engenharia, física, química, biologia, eletrônica, computação, medicina), a nanotecnologia diz respeito à produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais nas mais diferentes áreas.^{4,5} Sendo assim, nanociência e nanotecnologia objetivam a compreensão, o controle e aplicação da matéria na escala nanométrica.

1.2 A ESCALA NANOMÉTRICA

Segundo a normativa ISO TS 27687, publicada em 2008,⁶ são considerados nanomateriais os objetos que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1-100 nm). Assim, a nanociência compreende o estudo dos materiais na escala nanométrica enquanto a nanotecnologia refere-se ao emprego tecnológico destes materiais. A nanotecnologia também relaciona a capacidade de se trabalhar a nível atômico ou molecular, para se criar grandes estruturas com elevada organização, visando produzir novos materiais e dispositivos com propriedades únicas. Desse modo, antes de nos aprofundarmos no assunto, é importante tentarmos visualizar o quão pequeno é um nanomaterial. Para facilitar esse entendimento, vejam a interessante comparação feita pelo pesquisador Michael Hochella:⁷ “Se você tentar encontrar uma nanopartícula na superfície de uma bola de futebol, será tão difícil quanto encontrar uma bola de futebol na superfície da Terra”. Essa afirmação está ilustrada na Figura 1.1(a), a qual compara a razão entre os diâmetros de uma nanopartícula (de diâmetro 4 nm) com o de uma bola de futebol, e desta com o diâmetro do planeta Terra. Adicionalmente, a Figura 1.1(b) mostra as dimensões de alguns objetos conhecidos em

escala nanométrica, lembrando que 1 nanômetro equivale a um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

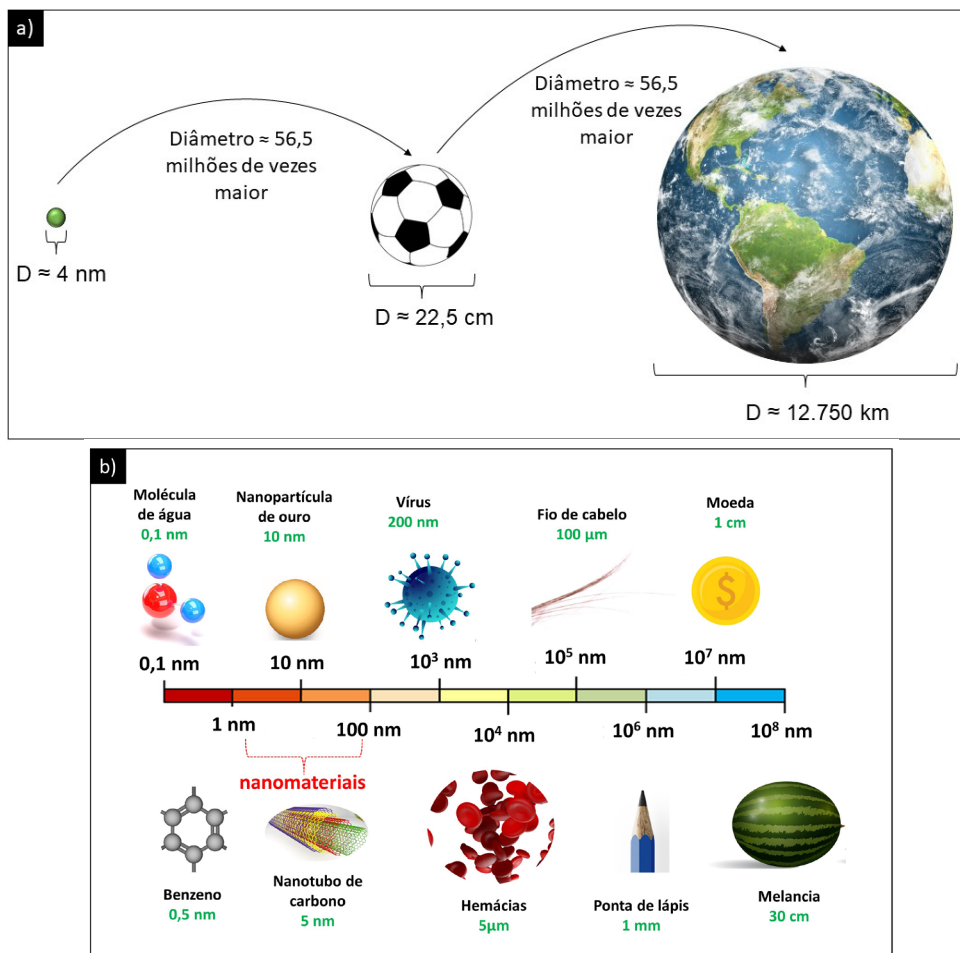


Figura 1.1 – (a) Comparação do tamanho de uma nanopartícula com uma bola de futebol, e desta com o planeta Terra, para entendermos quão pequenos são os objetos na escala nanométrica. (b) Dimensões de objetos conhecidos em escala nanométrica.

Materiais na escala nanométrica podem apresentar propriedades físicas (por exemplo, propriedades elétricas ou magnéticas) e químicas (por exemplo, propriedade catalíticas) bastante diferentes daquelas apresentadas pelo material de mesma composição na escala micro - ou macroscópica. Essas propriedades são modificadas devido, principalmente, ao aumento da razão da área de superfície do material em relação ao seu volume, conforme ilustrado na Figura 1.2. Nessa figura é mostrado um cubo com arestas de 1 cm e, portanto, com uma área de superfície total de 6 cm^2 e volume de 1 cm^3 . Ao se dividir esse cubo em cubos menores, com arestas de 1 mm, o volume é mantido, mas a área total de superfície aumenta para 60 cm^2 . Agora, se esse cubo for

dividido em cubinhos ainda menores, com arestas de 1 nm, então a área total de superfície atingirá 60.000.000 cm². Observe que, apesar do volume total ser mantido (1 cm³), quando o material é dividido em pedaços menores, tem-se um aumento acentuado da relação área de superfície/volume, especialmente quando as dimensões do cubo se aproximam da escala nanométrica. Esse enorme aumento da porcentagem de átomos na superfície do material é um dos fatores responsáveis pelas propriedades diferenciadas dos materiais na nanoescala. Quando a razão área de superfície/volume é elevada, ocorre um aumento na energia da superfície do material, tornando-o mais reativo, já que os átomos presentes na superfície apresentam menor número de coordenação, o que os leva a uma menor estabilidade e maior reatividade em comparação com os átomos do seu interior.

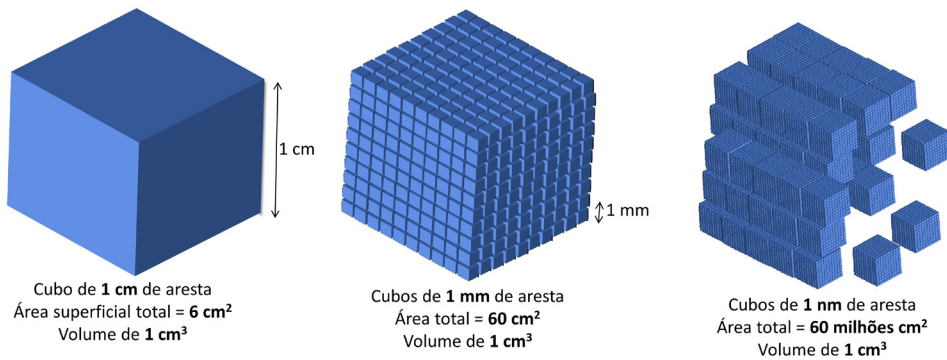


Figura 1.2 – Representação do drástico aumento da razão área de superfície/volume de um cubo originalmente de 1 cm de aresta, dividido em cubos menores de 1 mm e de 1 nm de aresta. Em todos os casos o volume total é mantido como 1 cm³.

Além da elevada área de superfície, nanoestruturas com diâmetros muito pequenos (geralmente menores que 10 nm) podem se comportar como pontos quânticos,⁸ ou seja, como átomos isolados e, por isso, podem assumir níveis discretos de energia, com um aumento do *bandgap* do material.⁹

1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

Nanomateriais podem ser classificados com base nas dimensões do material que se encontra na escala macrométrica (ou das dimensões que não estão na escala nanométrica),¹⁰ conforme mostrado a seguir e ilustrado na Figura 1.3:

- Nanomateriais de zero-dimensão (0D): todas as dimensões do material (x, y, z) se encontram na escala nanométrica, como no caso das nanopartículas e os pontos quânticos (do inglês *quantum dots*).

- Nanomateriais de uma dimensão (1D): o material apresenta uma dimensão fora da escala nanométrica, como no caso de nanofibras, nanotubos e nanofios.

- Nanomateriais de duas dimensões (2D): materiais nos quais duas de suas dimensões estão fora da escala nanométrica, como no caso dos filmes finos.

- Nanomateriais de três dimensões (3D): materiais formados pelo arranjo de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou estruturas porosas 3D, cujo formato atinge dimensões micro/macrométricas, mas que preservam a estrutura nanométrica dos seus constituintes. Exemplos incluem dispersões de nanopartículas, feixes de nanofibras e nanotubos ou, ainda filmes finos contendo várias camadas.

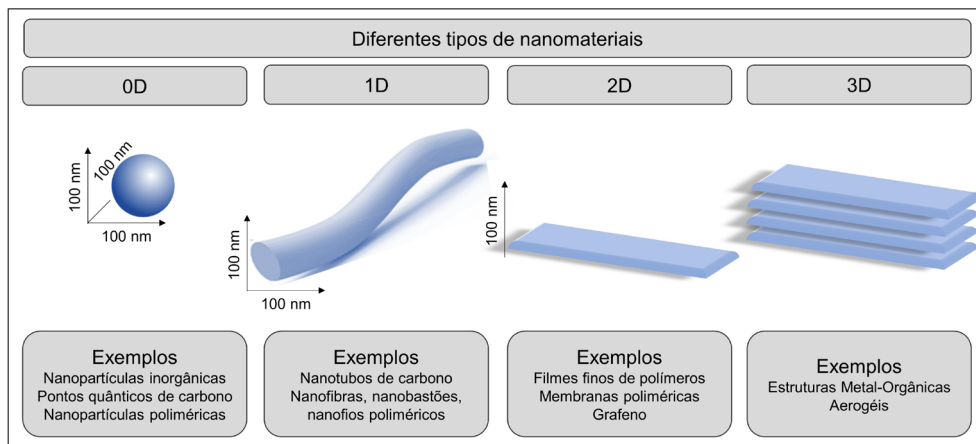


Figura 1.3 – Representação de nanomateriais classificados com Zero-dimensão (0D), Uma-dimensão (1D), Duas-dimensões (2D) e Três-dimensões (3D).

1.3.1 PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS

A produção de nanomateriais pode ser realizada a partir de duas abordagens principais, conhecidas como métodos “*bottom-up*” (de baixo para cima) e “*top-down*” (de cima para baixo). As técnicas que utilizam a abordagem “*bottom-up*” consistem na produção de nanoestruturas construídas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou mesmo através de aglomerados de átomos ou moléculas. São exemplos de técnicas com essa abordagem as diferentes sínteses químicas, técnicas que visam a auto-organização dos átomos e moléculas e técnicas que visam a organização determinada de moléculas e átomos. Já as técnicas com abordagem “*top-down*” têm a perspectiva de obtenção de nanomateriais a partir do material na escala macroscópica, ou seja, a produção a partir do “macro para o nano”. São exemplos de técnicas dessa abordagem o processo de moagem, as técnicas fotolitográficas e de engenharia de precisão.^{5,11} A Figura 1.4 representa esquematicamente dois tipos de processo de formação de nanoestruturas, enquanto a Tabela 1.1 apresenta algumas das principais técnicas utilizadas para formação de nanoestruturas por rotas *top-down* e *bottom-up*. Essas abordagens são utilizadas para fabricação de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D.

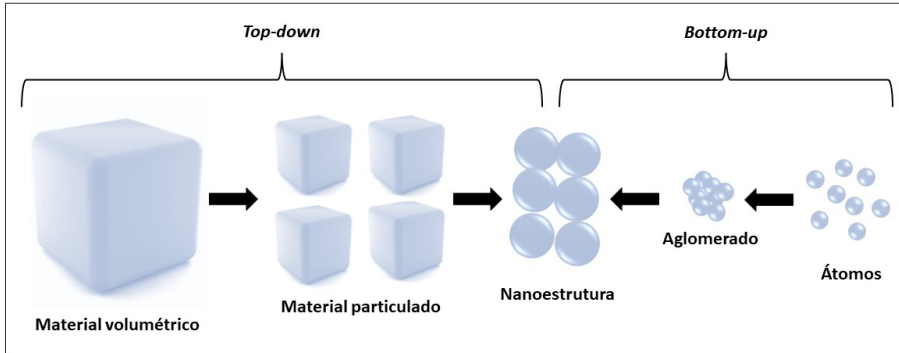


Figura 1.4 – Representação esquemática da produção de nanoestruturas através dos processos “*bot-tom-up*” e “*top-down*”.

Tabela 1.1 – Métodos comuns de nanoestruturação^{5,12–20}

Técnicas com abordagem “ <i>Top-down</i> ”		Técnicas com abordagem “ <i>Bottom-up</i> ”	
Litografia ^{13,14}	Fotolitografia	Técnicas na fase vapor	Técnicas de deposição:
	Litografia por feixe de elétrons (geração de máscaras)		Epitaxia de fase de vapor
	Litografia por imersão		Deposição química de vapor de metal orgânico
	Litografia por ultravioleta extrema (raio-X suave)		Epitaxia de feixe molecular
	Litografia de raio-X		Deposição química de vapor assistida por plasma
	Litografia por feixe de elétrons		Deposição por camada atômica (ALD)
	Litografia por feixe de íons focalizado		Deposição de laser pulsado
	Litografia de impressão <i>step-and-flash</i>		Pulverização (<i>sputtering</i>)
Corrosão (<i>Etching</i>) ¹⁵	Litografia suave (<i>soft</i>)	Técnicas de deposição na fase líquida	Evaporação
	Corrosão “úmida” (<i>Wet Etching</i>)		Síntese por chama
	Corrosão a seco (<i>Dry Etching</i>)		Descarga por arco
	Corrosão iônica reativa		
	Corrosão por plasma		
Ablação por laser ¹⁶	Espiramento (<i>sputtering</i>)	Técnicas de automontagem ²⁰	Precipitação
	Eletr deposição (<i>electrospinning</i>) ^{17,18}		Síntese solvotérmica
Moagem ¹⁹	Moagem mecânica		Síntese sonoquímica
	Moagem criogénica		Irradiação por micro-ondas
	Ligação mecânico-química		Micela reversa
			Eletr deposição
			Automontagem eletrostática
			Monocamadas automontadas (<i>Self-assembled monolayers</i> – SAMs)
		Filmes Langmuir-Blodgett	

1.3.2 NANOMATERIAIS 0D

Dentre os nanomateriais 0D, podemos destacar os pontos quânticos e as nanopartículas de diferentes composições, formatos e tamanhos. Assim como as nanopartículas metálicas e cerâmicas, as nanopartículas poliméricas apresentam preferencialmente formato esférico, porém também é possível obter nanopartículas na forma cúbica e poligonal, podendo ser amorfas, uni ou policristalina.⁹ Além de pontos quânticos e nanopartículas, podemos também classificar como nanomateriais poliméricos 0D aqueles formados a partir de compósitos. Estes são formados pela combinação de materiais de diferentes naturezas, que apresentam propriedades otimizadas quando comparadas com os materiais constituintes individuais (maiores detalhes serão fornecidos no Capítulo 4).

1.3.3 NANOMATERIAIS 1D

Nanomateriais 1D são representados principalmente por nanofibras, nanotubos, nanobastões e nanofios. Os nanomateriais poliméricos 1D são representados, principalmente, pelas nanofibras que podem ser encontradas na natureza, formadas por polímeros naturais, como colágeno, celulose e fibroína, ou podem ser obtidas a partir de polímeros sintéticos empregando-se diferentes técnicas de fabricação. O diâmetro das nanofibras depende da natureza do polímero, se é natural ou sintético, e do método de produção, bem como das condições empregadas em seu processamento. Podemos encontrar nanofibras de diâmetro muito pequeno, e fibras com diâmetros de vários micrômetros (neste último caso, a fibra não é considerada uma nanofibra, mas sim uma microfibras). As nanofibras sintéticas podem ser obtidas por diferentes técnicas, conforme ilustrado na Figura 1.5. Maiores detalhes do processo de produção de nanofibras serão fornecidos no Capítulo 6, com ênfase nas fibras produzidas por eletrospinning, devido à versatilidade do processo e à possibilidade de utilização de vários polímeros.

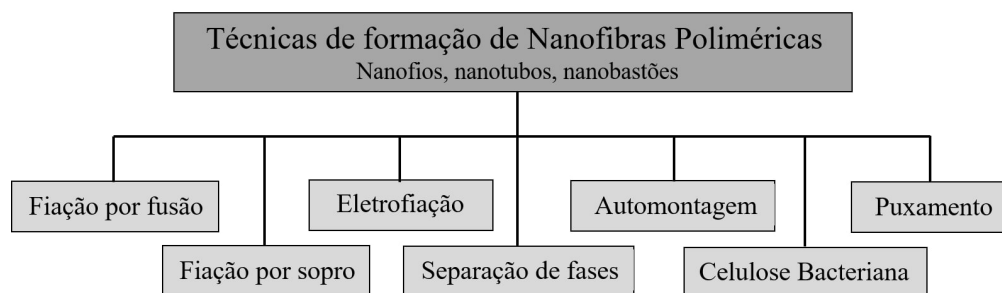


Figura 1.5 – Diferentes técnicas utilizadas para a obtenção de nanofibras poliméricas.

1.3.4 NANOMATERIAIS 2D

Nanomateriais 2D são principalmente representados pelos filmes finos, que apresentam geralmente a espessura na escala nanométrica. Devido às suas propriedades únicas, os filmes finos de polímeros despertam grande interesse em diferentes áreas de pesquisa. Muitos estudos observaram que esses filmes exibem propriedades singulares quando comparados aos materiais na macroescala, como redução no grau de cristalinidade na temperatura de transição vítrea, por exemplo. Existem muitos métodos para a produção de filmes finos, cada um com suas próprias vantagens e limitações. As diferentes técnicas estão resumidas na Figura 1.6, e serão detalhadas nos Capítulos de 8 a 12. O princípio básico de funcionamento de todas as técnicas é produzir um filme homogêneo em um substrato que pode estar em diferentes orientações, podendo ser plano ou não. Cada técnica de formação de filme fino possui seu próprio método de formação com diferentes aparatos experimentais e de controle da espessura do filme.

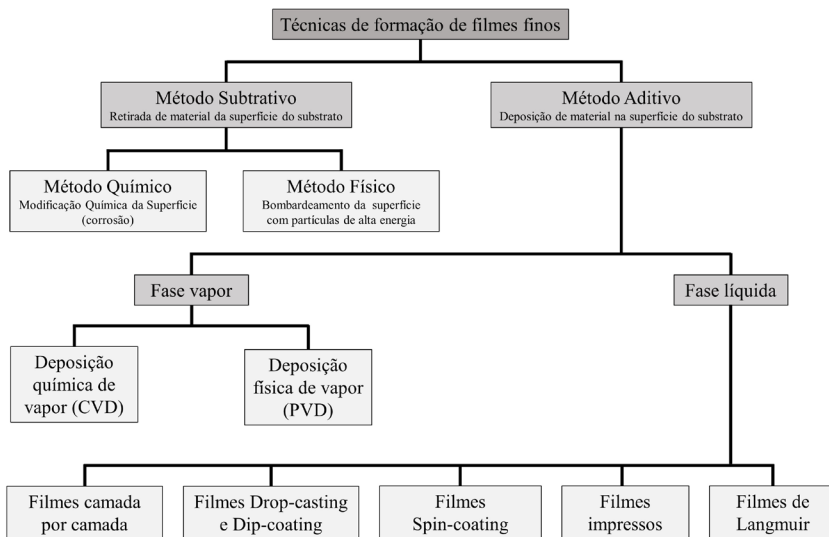


Figura 1.6 – Representação das diferentes técnicas utilizadas para a obtenção de filmes finos.

1.3.5 NANOMATERIAIS 3D

Algumas definições sugerem a inclusão de mais uma classificação de nanomateriais, chamada de nanomateriais 3D. Essa definição pode inicialmente induzir ao erro de se imaginar que se as três dimensões do material se encontram fora da escala nanométrica, e que, portanto, ele não seria considerado um nanomaterial. Contudo, essa classificação engloba os materiais formados por diferentes camadas de materiais nanométricos, ou seja, os nanomateriais 3D, que, diferentemente dos materiais macro/micrométricos, mantém a estrutura na nanoescala de seus constituintes. Por exemplo, no caso de filmes finos, podemos obter diferentes números de camadas altamente organizadas (cada uma em escala nanométrica), mas com espessura final do material resultante em escala micrométrica. Portanto, para classificar esses tipos de materiais formados por várias camadas em escala nanométrica, mais especificamente filmes finos multicamadas, utilizaremos o termo nanomaterial 3D.

1.4 PROPRIEDADES DOS NANOMATERIAIS

Materiais que não apresentam nenhuma dimensão na escala nanométrica frequentemente são chamados de material volumétrico, uma tradução do termo usado em inglês (*bulk material*). No material volumétrico, as propriedades físicas são independentes do tamanho e do formato do material, diferentemente do que ocorre nos nanomateriais, para os quais as propriedades químicas, elétricas, mecânicas e ópticas têm relação direta com o tamanho e com a forma do material. Uma relação resumida

das propriedades de nanomateriais e dos materiais volumétricos pode ser vista na Figura 1.7.

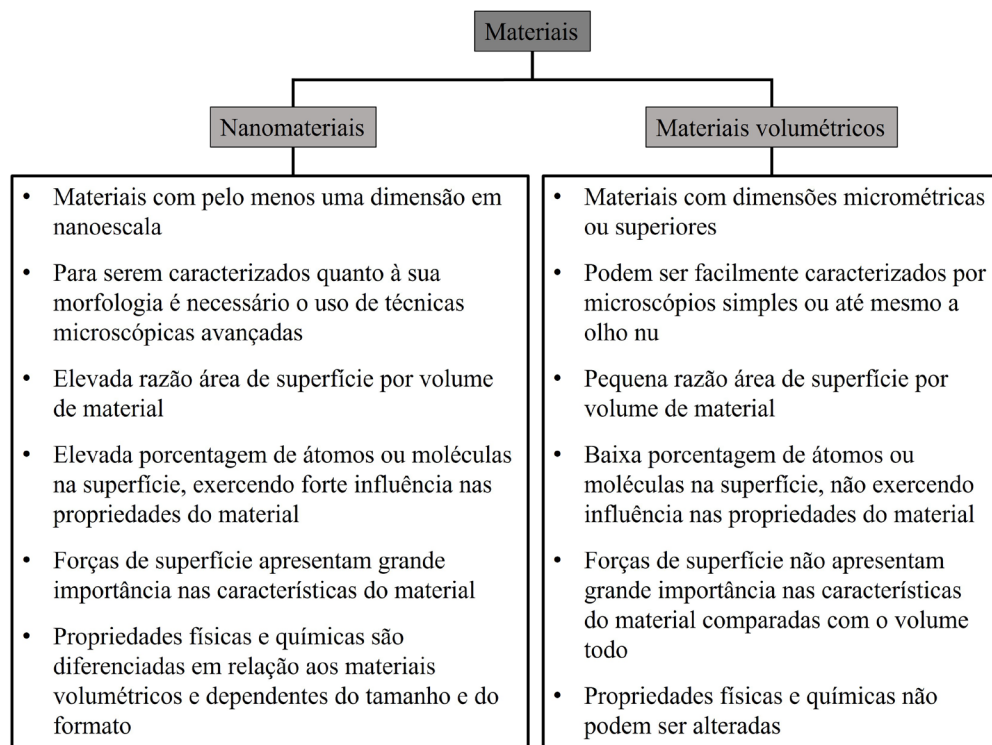


Figura 1.7 – Propriedades gerais de nanomateriais em comparação com materiais volumétricos.²¹

1.4.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS – REATIVIDADE

Como visto nas seções anteriores, nanomateriais apresentam elevada razão área de superfície por volume e, conseqüentemente, uma maior densidade de átomos são encontrados na sua superfície em comparação com o interior. Isso implica no aumento da reatividade desses materiais, e conseqüente menor estabilidade química, fazendo com que esses materiais sejam mais facilmente degradados ou oxidados quando expostos a, por exemplo, luz, temperatura, outros compostos químicos etc. Essa reatividade característica dos nanomateriais, aliada à possibilidade de manipulação da sua morfologia, faz com que eles sejam amplamente empregados como catalisadores. A densidade de átomos na superfície do material influencia suas propriedades, e quanto menor for a partícula, maior será a concentração de átomos presentes na superfície.²² Logo, pode-se considerar que o aumento da reatividade é devido a uma somatória de fatores, pois uma partícula pequena apresenta uma área de superfície específica (área reacional) maior e também uma menor barreira de difusão, graças ao pequeno diâmetro das partículas. Isso leva a um favorecimento da cinética da reação,

fazendo com que transformações químicas aconteçam sob condições mais amenas. Nanopartículas metálicas, por exemplo, experimentam mudanças significativas em suas propriedades catalíticas quando comparadas aos materiais de mesma composição na macroescala.²³

Átomos presentes no interior das partículas apresentam-se rodeados, por todos os lados, por átomos da mesma partícula, e isso faz com que as forças sejam igualmente atrativas em todas as direções, diferentemente do que ocorre com os átomos da superfície, que se encontram apenas rodeados parcialmente por átomos semelhantes, como ilustrado na Figura 1.8. Nesse último caso, esse “desequilíbrio” origina uma força resultante atrativa direcionada para o interior da partícula, relacionada à energia livre de superfície. Essa energia é a responsável, por exemplo, pela formação de gotas esféricas em líquidos (tensão superficial), numa tentativa de se minimizar a área de contato da superfície e balancear essa força resultante. Por esse mesmo motivo, é mais comum se encontrar nanopartículas esféricas do que com outros formatos. Defeitos cristalográficos também podem estar presentes na superfície das nanopartículas e podem resultar em arranjos irregulares de átomos ou moléculas na superfície do cristal, criando ligações incompletas para os átomos em torno dos defeitos, alterando assim a reatividade nessa região. Esses defeitos podem ser representados por um arranjo irregular de alguns átomos ou por vacâncias.

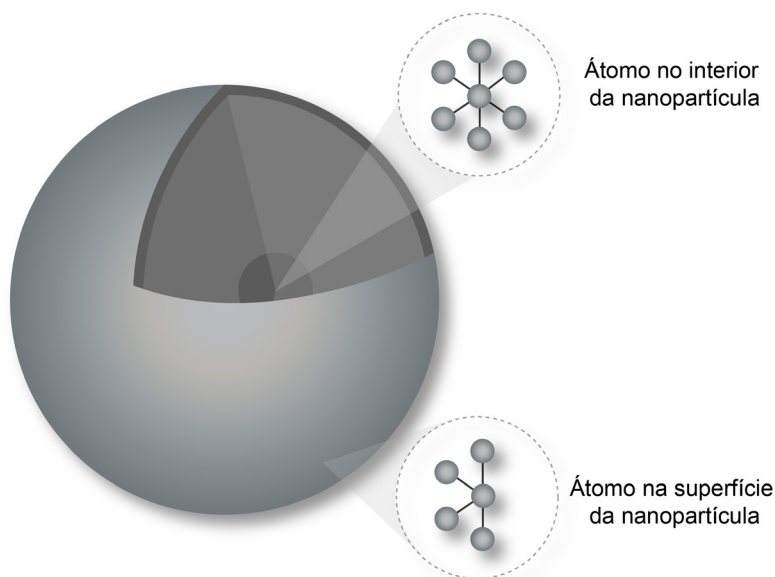


Figura 1.8 – Ilustração das forças atuantes em átomos localizados na superfície e no interior de uma nanopartícula.

1.4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Algumas propriedades ópticas como absorção, emissão, reflexão e transmissão são consideravelmente dependentes da estrutura eletrônica do material. Essa por sua vez, é dependente da composição, do tamanho e da morfologia do material. As propriedades ópticas dependentes do tamanho do material apresentam a contribuição de dois fatores: do espaçamento dos níveis de energia (efeito quântico) e da ressonância plasmônica de superfície,²⁴ detalhados a seguir.

Quando um material absorve luz, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução e, ao retornar para seu nível de energia original, parte dessa radiação pode ser emitida na forma de luz, gerando os efeitos de luminescência. A energia necessária para que o elétron passe de uma banda de valência para uma banda de condução é determinada pelo espaçamento energético entre essas duas bandas, isto é, do *bandgap* de energia do material. Sabe-se que o *bandgap* aumenta com a diminuição do tamanho das partículas,^{25,26} em particular para nanomateriais formados por materiais semicondutores ou condutores. Assim, a absorção e emissão de luz em certos comprimentos de onda dependem fortemente do tamanho e da forma desses nanomateriais devido a esses efeitos de confinamento quântico.

Quando uma partícula metálica ou semicondutora apresenta dimensões menores que o comprimento de onda da radiação incidindo sobre este material, pode-se observar o fenômeno óptico chamado de ressonância de plasmon de superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance (SPR)*), ilustrado na Figura 1.9. Isso se deve ao tamanho diminuto das partículas, cujo comportamento se assemelha ao de átomos isolados, nos quais os elétrons da superfície são facilmente perturbados pela radiação incidente. Especificamente, quando um campo eletromagnético incide na nanopartícula, seus elétrons livres se deslocam no sentido contrário desse campo, formando um dipolo elétrico na partícula, como observamos na Figura 1.9. Esse dipolo elétrico induz à formação de um campo elétrico na partícula, que será o responsável por restabelecer o equilíbrio de cargas. A combinação dessas duas forças – a força de indução do dipolo elétrico e a força do campo elétrico restaurador – gera a ressonância plasmônica.²⁷ A intensidade da ressonância plasmônica de superfície resultante é diretamente proporcional ao número de elétrons excitados na partícula (e, por consequência, ao número de átomos de superfície) e à constante dielétrica do meio. Nanopartículas de metais (como ouro e prata) podem apresentar modos de plasma em que os elétrons livres no material ressoam em uma frequência que depende da composição, tamanho e do formato da partícula²⁵ com grande variação de cores, praticamente ao longo de todo o espectro visível.

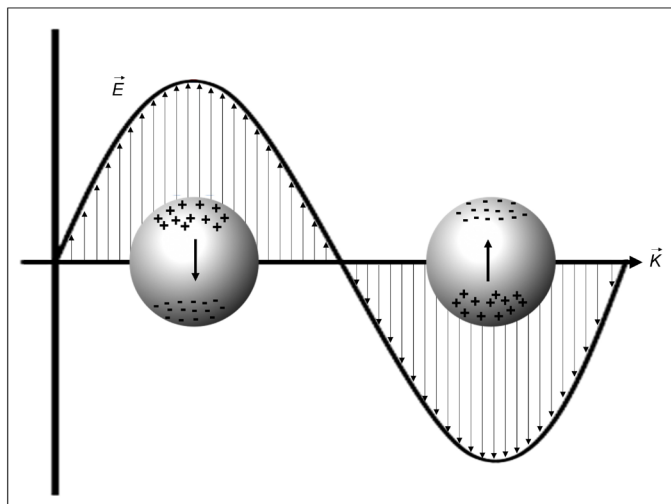


Figura 1.9 – Representação da origem de um dipolo elétrico induzido em uma nanopartícula metálica na presença de um campo eletromagnético.²⁸

1.4.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Assim como nos materiais convencionais, as propriedades elétricas de nanomateriais estão associadas ao transporte de elétrons, mais especificamente, aos portadores de carga. No caso dos nanomateriais, contudo, as propriedades elétricas são também fortemente influenciadas pelo tamanho e formato dos mesmos, como já mencionado no caso do efeito de confinamento quântico.²⁹ De uma forma geral, semicondutores nanoestruturados tendem a apresentar menor condutividade elétrica comparados com sua contraparte na macroescala, devido ao aumento do *bandgap* à medida que ocorre a diminuição das dimensões das partículas, mas outros efeitos podem também influenciar a condutividade.^{30,31}

Na Figura 1.10 estão representadas as bandas de valência e de condução de materiais condutores, semicondutores e isolantes, genericamente representados, bem como da dependência do *bandgap* com o tamanho da partícula.³⁰ Um material metálico apresenta uma região de sobreposição entre as bandas de valência e de condução (em alguns casos, a banda de valência pode ser semipreenchida), indicando que os elétrons da banda de valência não precisam de muita energia para ocuparem a banda de condução, tornando esses materiais bons condutores elétricos. No caso de nanomateriais, ocorre a formação de níveis de energia dentro dos orbitais de valência e de condução, representados por linhas na Figura 1.10, e também a formação de uma região de *bandgap*. Para um elétron ocupar um dos níveis de energia da camada de condução do material, ele precisa adquirir uma certa quantidade de energia para superar a energia do *bandgap*. Logo, quanto maior for o *bandgap* do material, menor a sua condutividade elétrica.

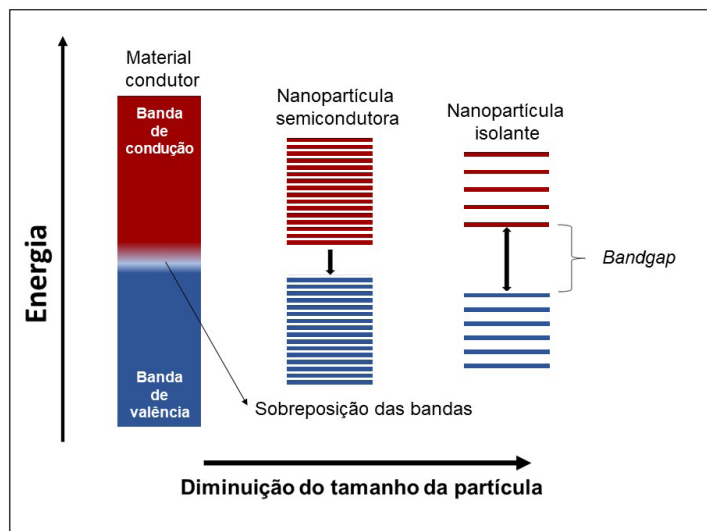


Figura 1.10 – Representação das bandas de valência e de condução de materiais condutores, e de semicondutores e isolantes e da dependência do *bandgap* com o tamanho da partícula.

Importante mencionar que a discussão apresentada é válida para nanomateriais 0D. Para nanomateriais 1D ou 2D, a condutividade elétrica pode até aumentar com a diminuição do tamanho pois, dito de forma resumida, a redução nas dimensões do material pode ocasionar a diminuição de defeitos em sua estrutura, levando a aumento da condutividade elétrica do material.³¹

1.4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Devido à elevada área de superfície específica, muitos nanomateriais podem apresentar melhora nas propriedades mecânicas, em comparação com os materiais volumétricos, devido à redução na probabilidade da existência de defeitos em suas nanoestruturas. Isso é válido especialmente para nanomateriais 1D (como nanofios e nanowhiskers). Nesse contexto, uma estratégia para melhorar as propriedades mecânicas de matrizes poliméricas é através da adição de nanomateriais inorgânicos formando nanocompósitos, e que será mais detalhado no Capítulo 4. Por exemplo, a adição de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2) em matriz de poliuretano acrílico melhora as propriedades mecânicas do polímero, principalmente a sua dureza, resistência ao impacto, abrasão e adesão. No entanto, a adição de uma maior concentração de SiO_2 à matriz polimérica pode reduzir suas propriedades mecânicas, pois a presença de SiO_2 pode diminuir as interações polímero-polímero.^{21,32} Em outro trabalho, verificou-se que a adição de nanotubos de carbono à uma matriz polimérica de policaprolactona (PCL) aumentou o módulo de elasticidade e a resistência à tração do compósito em comparação ao polímero puro.

1.5 CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

O desenvolvimento de um novo material com propriedades desejadas exige um amplo estudo e conhecimento das rotas empregadas na sua síntese e/ou processamento. Tão importante quanto conhecer os mecanismos de obtenção de um novo material é caracterizá-lo adequadamente, a fim de se obter informações quanto à sua estrutura, composição química e propriedades. No caso de materiais em escala nanométrica, além das caracterizações usualmente empregadas para os demais tipos de materiais, é necessário obter informações a respeito de suas dimensões, forma e suas propriedades de superfície, as quais afetam fortemente o desempenho final. Por isso, a determinação com acurácia das propriedades dos nanomateriais é de extrema importância e exige o emprego de diferentes técnicas capazes de avaliar as propriedades na nanoescala.^{33,34} As técnicas mais comumente utilizadas para determinar a distribuição de tamanho de nanomateriais e suas respectivas faixas de medição confiáveis estão listadas na Tabela 1.2. As técnicas de microscopia listadas a seguir são também utilizadas para avaliar a existência de aglomerado de nanoestruturas (especialmente de partículas). Como dito anteriormente, o desenvolvimento e domínio dessas técnicas foi um marco importante na nanotecnologia/nanociência, pois permitiu a visualização e consequente manipulação de átomos e moléculas, possibilitando grande desenvolvimento na área.

Tabela 1.2 – Principais técnicas utilizadas para a determinação do tamanho de nanomateriais.³⁵

Método (abreviação)	Faixa de medição
Microscopias eletrônicas de varredura (SEM) ou transmissão (TEM)	A partir de 1 nm
Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	5 – 500 nm
Microscopia de Força atômica (AFM)	A partir de 1 nm
Difração de raio X (XRD)	A partir de 1 nm

O último capítulo desse livro (Capítulo 15) se destina à discussão das principais técnicas empregadas na caracterização de materiais na nanoescala. Desse modo, neste capítulo iremos descrever sucintamente a importância de algumas caracterizações e citar as principais técnicas usadas para cada objetivo. Para evitar resultados e classificações incorretas na hora de se caracterizar os nanomateriais, deve-se dar atenção especial ao preparo das amostras que serão analisadas, seguindo a preparação recomendada para cada técnica específica.

1.5.1 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO E ESPESSURA

Como visto ao longo deste capítulo, o grande diferencial dos materiais na nanoescala, comparado aos materiais convencionais, é a escala em que se encontram suas estruturas. Por essa razão, não se pode caracterizar completamente um nanomaterial se não quantificarmos suas dimensões, seja no diâmetro e formato de nanopartículas

e nanofibras, na espessura de filmes finos ou da presença de organização molecular (materiais nanoestruturados). Algumas técnicas podem ser aplicadas com esse propósito, incluindo o espalhamento dinâmico de luz (do inglês DLS – *Dynamic Light Scattering*) e as microscopias eletrônicas e de força atômica. O DLS é uma técnica rápida, fácil e não destrutiva, que usa um feixe de luz monocromático, como um laser, para medir o espalhamento de luz e correlacionar com o tamanho das nanopartículas dispersas em solução ou suspensão. As técnicas microscópicas são importantes para examinar e visualizar detalhes estruturais de nanomateriais, permitindo a visualização de nanoestruturas, estruturas presentes dentro das nanoestruturas ou em sua superfície, dependendo da técnica utilizada e das características da amostra.³⁶ Diferente da microscopia óptica, onde se utiliza fonte de luz visível e lentes ópticas para produzir imagens ampliadas na escala micrométrica, a microscopia eletrônica utiliza feixes de elétrons acelerados e lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas para gerar imagens de alta resolução, alcançando a escala atômica.

Já a técnica de microscopia de força atômica (AFM) se baseia na varredura da superfície de uma amostra empregando uma sonda (agulha de dimensões nanométricas) a fim de obter a imagem topográfica com resolução a nível atômico, e também pode fornecer informações relacionadas às propriedades mecânicas e físico-químicas da superfície investigada. Essa técnica foi utilizada por um grupo de pesquisadores para obter a imagem de uma molécula orgânica contendo ligações de hidrogênio, conforme mostra a Figura 1.11.³⁷ Na imagem, observamos que as linhas mais intensas são referentes às ligações covalentes da molécula, e as linhas mais suaves são as ligações de hidrogênio. Trabalhos como esse levantaram discussões na comunidade científica a respeito da ligação de hidrogênio, fortalecendo a hipótese de que esse tipo de ligação na verdade seria uma ligação primária.³⁸ Sem adentrar no mérito dessa discussão, o importante é notar o nível de detalhamento que essas técnicas permitem visualizar, sendo fundamentais para a completa caracterização dos materiais. Recentemente, uma nova técnica denominada pticografia de elétrons foi desenvolvida para superar limitações das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, alcançando resolução recorde na visualização de átomos. Segundo os autores,³⁹ a resolução alcançada possibilita novas perspectivas científicas, uma vez que pode-se descobrir onde estão os átomos de um material de maneira específica e fácil.³⁹

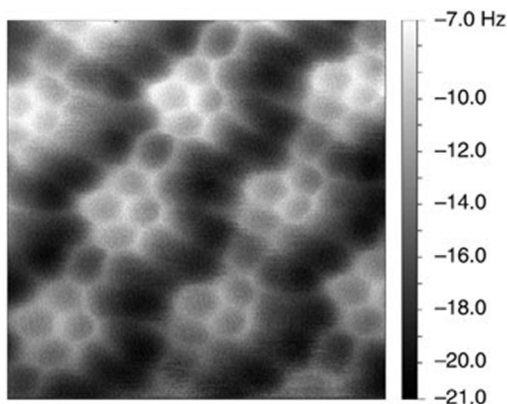


Figura 1.11 – Imagem obtida por AFM de uma molécula orgânica cíclica, onde podemos ver claramente as ligações covalentes e as ligações de hidrogênio. Figura reimpressa com a autorização da referência.³⁷

1.5.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E CARGAS DE SUPERFÍCIE

As propriedades elétricas dos nanomateriais podem ser analisadas pela resistência e/ou condutividade elétrica dos mesmos usando instrumentos como um multímetro digital, um medidor de impedância, uma sonda de quatro pontas, e um componente semicondutor isolante de metal.⁴⁰

Para os nanomateriais em solução coloidal, a carga elétrica superficial das nanopartículas é um dos parâmetros mais importantes na determinação das suas propriedades. A carga superficial afeta a estabilidade da dispersão e o estado de agregação das partículas. Quando apresentam alta carga superficial positiva ou negativa, as partículas tendem a se repelir e formar uma dispersão coloidal mais estável, enquanto as partículas com baixa carga superficial tendem a se aglomerar e precipitar. Essa carga superficial pode ser determinada indiretamente por medições do potencial zeta. Nanopartículas com carga positiva ou negativa em sua superfície atraem uma fina camada de contraíons fortemente unidos em sua superfície, formando a camada Stern.⁴¹ Essa camada, por sua vez, é cercada por uma outra camada de íons, mas sendo estes fracamente associados. Assim, essas duas camadas formam a chamada dupla camada elétrica. Conforme a partícula se move devido à difusão Browniana ou a forças externas, um gradiente é criado entre os íons na camada difusa que se movem com a nanopartícula e aqueles que permanecem no meio de dispersão. O potencial elétrico nesse limite é chamado de potencial zeta e está relacionado à carga superficial da nanopartícula. A utilização do potencial zeta na determinação da carga superficial será discutida no Capítulo 14.

1.5.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICA E ESTRUTURAL

As técnicas comumente usadas para realizar a caracterização óptica de nanomateriais são as espectroscopias de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e de luminescência. Já as propriedades relacionadas à estrutura química dos materiais são comumente avaliadas por técnicas como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, do inglês *X-ray photo electron spectroscopy*) e espectroscopia Raman, através da atribuição das bandas referentes aos grupos/ligações químicas formadoras do material. Tais técnicas também podem ser utilizadas para determinação de interações entre diferentes nanomateriais, sendo atribuídas através do deslocamento de bandas.

1.6 NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS

Polímeros (cuja palavra deriva do grego: *poli* = muitos, e *mero* = unidade de repetição) são macromoléculas formadas por muitas unidades de repetição ligadas quimicamente entre si por ligações covalentes. O número de unidades de repetição pode chegar a centenas de milhares, as quais influenciam diretamente as propriedades finais do material, conforme será visto em mais detalhes no Capítulo 2 e 3. Atualmente, tem-se buscado utilizar polímeros combinados a outros tipos de materiais, originando materiais compósitos (maiores detalhes serão fornecidos no Capítulo 4), com melhora de propriedades voltadas para aplicações nas áreas de engenharia, médica, alimentícia, entre outras. Em alguns casos, quando a fase dispersa na matriz polimérica se encontra na escala nanométrica, tem-se a formação de nanocompósitos, e que podem ter ganhos ainda maiores de propriedades comparados aos compósitos convencionais. Esses materiais têm sido utilizados com sucesso na fabricação de peças de automóveis e aviões. Na área de alimentos, os nanocompósitos poliméricos podem ser aplicados como materiais de barreira para alimentos (processados ou não), ajudando assim no aumento de sua vida útil e podendo torná-los mais seguros. Nanocompósitos poliméricos também apresentam grande potencial em diferentes aplicações biomédicas, porém, quando aplicados nesta área, o material deve apresentar algumas propriedades específicas, como biodegradabilidade e biocompatibilidade. Os nanocompósitos poliméricos podem ainda ser amplamente aplicados em sensores e biosensores eletroquímicos, ópticos e elétricos. Todas essas aplicações dos nanomateriais poliméricos e compósitos são discutidas em mais detalhes nos próximos capítulos.

1.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos um breve histórico sobre a Nanociência e Nanotecnologia, as definições e exemplos sobre a escala nanométrica, bem como a classificação dos nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D. Foram também discutidas e apresentadas as principais propriedades atribuídas aos materiais em escala nanométrica, uma vez que

o grande interesse na nanociência se dá devido as propriedades diferenciadas apresentadas por estes materiais. Ainda, foram apresentadas as principais técnicas de caracterização para obtenção de informações estruturais (composição, ligações químicas), morfológicas (tamanho, formato etc.), de cargas de superfície e ópticas dos nanomateriais. Ao final, foi apresentado um tópico dos diferentes tipos de aplicação de nanotecnologia utilizando materiais poliméricos, foco deste livro em questão. Espera-se que esse primeiro capítulo sirva de base conceitual para melhor entendimento dos capítulos subsequentes.

1.8 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Defina os termos “nanotecnologia” e “nanociência”.

Questão 2

Em relação às nanoestruturas formadas, qual a principal diferença entre as classificações de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D?

Questão 3

Enuncie as diferenças entre os métodos “*top-down*” e “*bottom-up*” para obtenção de nanoestruturas e cite 2 exemplos de técnicas de cada um deles.

Questão 4

De forma geral, como a nanoestruturação influencia nas propriedades dos materiais?

Questão 5

Cite pelo menos 5 formas de obtenção de materiais poliméricos em nanoescala.

REFERÊNCIAS

1. Marcone, G. P. de S.; *Perspect. da Ciência e Tecnol.* 2015, 7, 1.
2. Hunt, W. H.; *JOM* 2004, 56, 13.
3. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.; *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930.
4. Dowling, a; Clift, R.; Grobert, N.; Hutton, D.; Oliver, R.; O’neill, O.; Pethica, J.; Pidgeon, N.; Porritt, J.; Ryan, J.; *Et Al.*; *London R. Soc. R. Acad. Eng. Rep.* 2004, 46, 618.
5. Şengül, H.; Theis, T. L.; Ghosh, S.; *J. Ind. Ecol.* 2008, 12, 329.
6. ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies — Terminology and definitions for nano-objects nanofibre and nanoplate. *Stand. Recomm. S.R. CEN ISO/TS 276872009* 2009, 7.

7. Hochella, M. F.; Lower, S. K.; Maurice, P. A.; Penn, R. L.; Sahai, N.; Sparks, D. L.; Twining, B. S.; Science (80-). 2008, 319, 1631.
8. Baker, J. 50 ideias de Física Quântica que você precisa conhecer; Planeta, Ed.; 1. ed.; São Paulo, 2015.
9. Ravin Narain Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications; Elsevier Editora Ltda.: Alberta - Canadá, 2020.
10. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V.; Mater. Sci. Eng. C 2007, 27, 990.
11. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI); Cart. sobre nanotecnologia 2010.
12. Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M.; Chem. Rev. 2005, 105, 1171.
13. Pimpin, A.; Srituravanich, W. ; Eng. J. 2012, 16, 37.
14. Tran, K. T. M.; Nguyen, T. D.; J. Sci. Adv. Mater. Devices 2017, 2, 1.
15. Andriukaitis, D.; Anilionis, R.; Elektron. ir Elektrotechnika 2008, 77.
16. Ravi-Kumar, S.; Lies, B.; Lyu, H.; Qin, H.; Procedia Manuf. 2019, 34, 316.
17. Mercante, A.; Andre, S.; Macedo, B.; Pavinatto, A.; Correa, S.; Quim. Nova 2021, 44, 717.
18. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; States, U.; States, U. 2019, 119, 5298.
19. Prasad Yadav, T.; Manohar Yadav, R.; Pratap Singh, D.; Nanosci. Nanotechnol. 2012, 2, 22.
20. Kajbafvala, A.; Bahmanpour, H.; Maneshian, M. H.; Li, M.; J. Nanomater. 2013, 2013.
21. Saleh, T. A.; Environ. Technol. Innov. 2020, 20, 101067.
22. Mori, T.; Hegmann, T.; J. Nanoparticle Res. 2016, 18, 1.
23. Tsukuda, T.; Hakkinen, H.; J. Phys. Chem. C 2021, 125, 4927.
24. Mittal, A. K.; Banerjee, U. C. In Nanobiomaterials in Drug Delivery; Elsevier, 2016; pp. 147–170.
25. Singh, M.; Goyal, M.; Devlal, K.; J. Taibah Univ. Sci. 2018, 12, 470.
26. Deotale, A. J.; Nandedkar, R. V.; Mater. Today Proc. 2016, 3, 2069.
27. Chang, W.-S.; Willingham, B.; Slaughter, L. S.; Dominguez-Medina, S.; Swanglap, P.; Link, S.; Acc. Chem. Res. 2012, 45, 1936.
28. Olson, J.; Dominguez-Medina, S.; Hoggard, A.; Wang, L.-Y.; Chang, W.-S.; Link, S.; Chem. Soc. Rev. 2015, 44, 40.
29. Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N. Nanomaterials and Devices; Elsevier, 2015.

30. Singh, R.; Soni, R. K. In *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp. 195–238.
31. Cao, G.; Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials*; World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology; World Scientific, 2011; Vol. 2.
32. Bui, T. M. A.; Nguyen, T. V.; Nguyen, T. M.; Hoang, T. H.; Nguyen, T. T. H.; Lai, T. H.; Tran, T. N.; Nguyen, V. H.; Hoang, V. H.; Le, T. L.; Tran, D. L.; Dang, T. C.; Vu, Q. T.; Nguyen-Tri, P; *Mater. Chem. Phys.* 2020, 241, 122445.
33. Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. de *Nanotecnologia. Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*; Artliber, Ed.; 1a.; São Paulo, 2006.
34. Shanks, R. A. In *Nanostructured Polymer Blends*; Elsevier, 2014; pp. 15–31.
35. Trotta, F.; Mele, A.; *Nanosponges 2019*, 1.
36. De Assumpção Pereira-da-Silva, M.; Ferri, F. A. In *Nanocharacterization Techniques*; Elsevier, 2017; pp. 1–35.
37. Sweetman, A. M.; Jarvis, S. P.; Sang, H.; Lekkas, I.; Rahe, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Champness, N. R.; Kantorovich, L.; Moriarty, P; *Nat. Commun.* 2014, 5, 3931.
38. Zhang, J.; Chen, P.; Yuan, B.; Ji, W.; Cheng, Z.; Qiu, X.; *Science (80-.)*. 2013, 342, 611.
39. Chen, Z.; Jiang, Y.; Shao, Y.-T.; Holtz, M. E.; Odstrčil, M.; Guizar-Sicairos, M.; Hanke, I.; Ganschow, S.; Schlom, D. G.; Muller, D. A.; *Science*, 2021, 372, 826.
40. Shi, D.; Guo, Z.; Bedford, N.; *Nanomater. Devices* 2015, 26, 25.
41. Clogston, J. D.; Patri, A. K. *Zeta Potential Measurement*. 2011; pp. 63–70.

SOBRE OS AUTORES



Rafaela Cristina Sanfelice: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por 2 anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós-doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora

da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas, MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica – PMPIT-UFTM. Nos programas de pós graduação da Unifal, atua no programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).



Adriana Pavinatto: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química – ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Realizou pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação – São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio)sensores com plataforma nanoestruturada.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na *Harvard University* (USA) e durante a graduação na *Friedrich-Schiller-University Jena* (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente é chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

Caio Vinicius Lima Natarelli,¹ Juliano Elvis Oliveira,² Luiz Henrique Capparelli Mattoso,³ Mayara de Oliveira Santos²

2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS E RELEVÂNCIA TECNOLÓGICA¹

Em 1920, o químico alemão Hermann Staudinger publicou um artigo científico intitulado “Über Polymerisation” (“On Polymerization”). Nesse artigo, ele foi o primeiro pesquisador a propor uma estrutura molecular para a borracha. Em seu trabalho foi apresentado que cada molécula de borracha (polímero derivado do isopreno) seria composta por uma cadeia de unidades químicas idênticas (meros). Ele também afirmou que os comportamentos mecânicos da borracha (elevada elasticidade e resistência à tração) são resultado do grande comprimento dessas cadeias, ou seja, de sua elevada massa molar.

Vários anos depois, Staudinger denominou tais moléculas de elevada massa molar de “Makromolekül” (“macromoléculas”). Após inúmeros debates científicos, a teoria macromolecular de Staudinger foi aceita pela comunidade científica. Isso levou a alguns dos desenvolvimentos científicos mais profundos do século XX, afetando muitos aspectos de nossas vidas.

1 Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, SP, Brasil

2 Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG, Brasil

3 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP, Brasil

Desde o século IXX, os pesquisadores relataram massas molares elevadas para alguns produtos naturais, como a borracha, celulose e gelatina. A massa molar de substâncias orgânicas varia entre algumas dezenas até algumas centenas de gramas por mol. Já para as macromoléculas esse valor pode chegar a algumas centenas de milhares de gramas por mol.

Em alguns aspectos, essas macromoléculas podem se comportar como soluções coloidais – elas podem formar dispersões estáveis em determinados solventes e devido a sua elevada massa molar apresentar difusibilidade muito baixa. Naquela época, era desafiador imaginar moléculas de elevada massa molar, ainda mais com a capacidade de formar soluções coloidais. Como uma alternativa a teoria macromolecular de Hermann Staudinger, muitos químicos orgânicos renomados, como Wolfgang Ostwald, Hans Pringsheim e Kurt Hess, sugeriram o conceito de aglomerados ou agregados de moléculas de baixa massa molar unidas por forças intermoleculares de agregação.

De forma brilhante Staudinger se opôs fortemente à teoria defendida por Ostwald, Pringsheim e Hess. Ele argumentou que todas as propriedades físicas e químicas da matéria orgânica são definidas por sua estrutura molecular intrínseca e não por forças físicas externas às moléculas.

2.1.1 ELUCIDAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA BORRACHA NATURAL

Entre 1922 e 1930, Staudinger publicou suas descobertas envolvendo borracha natural em 19 artigos científicos. Seus resultados demonstraram que a ausência da dupla ligação na borracha saturada não alterava significativamente o comportamento natural desse material em solução. Dessa forma, ele afirmava que esses resultados eram evidências científicas da presença de ligações covalentes entre os meros de isopreno nas macromoléculas de borracha natural.

2.1.2 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MACROMOLÉCULAS DE CELULOSE

Nas primeiras décadas do século XX, novos métodos físicos de caracterização de materiais, como a difração de raios X e difração de elétrons foram adotados para estudar fibras naturais (celulose), borracha e algumas proteínas. Enquanto Staudinger publicava suas descobertas sobre o comportamento de soluções de borracha, os químicos Reginald Oliver Herzog e Willi Jancke estudaram a estrutura das fibras de celulose por difração de raios X. Eles observaram padrões de difração incomuns compostos por pontos difusos dispostos simetricamente.

Posteriormente, esses padrões de difração foram interpretados pelo polímata húngaro-britânico Michael Polanyi. Ele sugeriu que pelo menos uma parcela da celulose

era composta por domínios cristalinos e de longas cadeias de anéis de glicose. Apesar dessa conclusão ambígua, a interpretação de Polanyi foi um passo significativo para o estabelecimento da teoria macromolecular.

Entre 1925 e 1926, J.R. Katz, E.A. Hauser e H. Mark observaram que o padrão de difração de raios X de uma amostra de borracha natural estirada exibia um padrão que poderia ser associado a material parcialmente cristalizado. Esse resultado apoiou a ideia de que cadeias macromoleculares são flexíveis ao ponto de que ao serem expostas à deformação mecânica, podem ser organizadas em feixes moleculares orientados.

Nesse momento, a curiosidade da comunidade científica por materiais de elevada massa molar estava crescendo em todo o mundo. Por exemplo, em 1928, Wallace H. Carothers na DuPont Company iniciou uma pesquisa criteriosa envolvendo a síntese de novos materiais de elevada massa molar. Como resultado, ele criou uma nova classe de polímeros totalmente sintéticos chamados poliamidas, ou “nylons”, que podem ser fundidos e transformados em fibras de excelente comportamento mecânico. Seus estudos foram fundamentais para a compreensão das reações de policondensação e ajudaram a consolidar a ideia de macromoléculas compostas por unidades de repetição bem definidas.

2.1.3 A ERA DOS POLÍMEROS

A palavra “polímero” foi introduzida por Jöns Jacob Berzelius na década de 1830 para descrever moléculas nas quais os mesmos grupos atômicos eram arranjados repetidamente. Ele considerou o benzeno (C_6H_6) como um polímero de acetileno (C_2H_2). Ao longo dos anos, o termo cobriu moléculas com um número de átomos cada vez maior, até que eventualmente foi usado para denotar as macromoléculas longas e flexíveis formadas por unidades múltiplas de repetição conhecidas como “meros” (mero é a palavra grega para “partes”). Assim, aquelas macromoléculas que apresentavam em sua estrutura unidades de repetição bem definidas foram classificadas como “polímeros” (poli é a palavra grega para “muitos”).

As décadas de 1930 e 1940 marcaram um crescimento exponencial na descoberta e desenvolvimento de diversos polímeros sintéticos. Nessas décadas vários cientistas tanto nas universidades quanto nas indústrias estudavam rotas de síntese para conversão de monômeros abundantes e baratos em materiais poliméricos. Simultaneamente, os mecanismos de polimerização foram aprimorados para aumentar sua eficiência e rendimento.

Também ocorreram diversos avanços na compreensão da microestrutura e das propriedades dos materiais poliméricos. Isso, por sua vez, permitiu o projeto de materiais poliméricos com propriedades físicas e químicas muito bem definidas. A produção em larga escala do polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamidas (PA), neopreno (a primeira borracha sintética), politetrafluoroetileno (PTFE) e poliestireno (PS) revolucionou a fabricação de fibras artificiais, filmes plásticos, borrachas, embalagens e adesivos. Esses novos materiais sintéticos superavam diversas macro-

moléculas naturais em termos de pureza, custo de produção e homogeneidade de propriedades.

A crescente indústria automotiva e a demanda por borracha durante a Segunda Guerra Mundial amparados pela pesquisa em ciência básica estimularam a produção em grande escala de diversos materiais poliméricos.

A integração entre a pesquisa básica com a aplicada associada a aspectos de inovação tecnológica sempre foi um dos pilares dos materiais poliméricos. Hermann Staudinger recebeu o prêmio Nobel de química em 1953 por toda sua vida dedicada ao estudo e compreensão da química macromolecular.

Em 1963, o prêmio Nobel de química foi concedido a Karl Ziegler e Giulio Natta pelo desenvolvimento de um processo catalítico que ocasionou no controle de reações de polimerização a temperatura e pressão ambientes. Seus estudos abriram o caminho para a produção em massa de polietileno e polipropileno, dois materiais poliméricos muito utilizados em todo o mundo até os dias de hoje.

Paul J. Flory recebeu o prêmio Nobel de química em 1974 por suas contribuições na elucidação do comportamento das macromoléculas poliméricas. Sua pesquisa mostrou que as macromoléculas poliméricas apresentavam uma dispersão de comprimentos de cadeia. Assim, as propriedades dos materiais poliméricos poderiam ser compreendidas como uma média entre as propriedades das macromoléculas com cada comprimento de cadeia. Esse conceito proposto por Flory resultou na definição de distribuição da massa molar dos materiais poliméricos, uma de suas características fundamentais.

Atualmente a sociedade se beneficia dos materiais poliméricos em diversos setores como na produção de próteses e órteses e na regeneração de tecidos, na construção de novos dispositivos eletrônicos orgânicos, em construções mais confortáveis do ponto de vista térmico e acústico e em embalagens inteligentes que indicam a qualidade do alimento para o consumidor.

2.1.4 POLÍMEROS E O MEIO AMBIENTE

O consumo mundial de materiais poliméricos ainda se encontra em expansão. Com uma produção global de várias centenas de milhões de toneladas anuais, os polímeros sintéticos se tornaram um fator significativo na economia de todos os países industrializados do mundo. O grande volume de materiais poliméricos descartados de forma incorreta levou a sociedade a refletir sobre o impacto ambiental desses resíduos não biodegradáveis. Embora atualmente a reciclagem tenha se tornado uma grande indústria, ela ainda apresenta algumas limitações associadas a tecnologias sustentáveis economicamente para alguns resíduos poliméricos.

O descarte e uso incorreto de produtos plásticos pode levar à migração de moléculas de baixa massa molar como resíduos monoméricos (estireno, bisfenol-A, formaldeído etc.) e aditivos (ftalatos, óxidos etc.) para o meio ambiente. A migração dessas moléculas para o solo ou água pode acarretar em contaminação ambiental de diversas

áreas ao redor do mundo. Uma preocupação mundial crescente é que um grande volume de polímeros não biodegradáveis é descartado de forma inadequada. Esses resíduos são submetidos ao intemperismo e à fotodegradação resultando em pequenos fragmentos plásticos denominados de microplásticos. Muitos desses materiais apresentam menor densidade que a água e, uma vez que entram nos sistemas aquáticos ou no solo, são de difícil separação. Alguns organismos aquáticos ou presentes no solo também podem ingerir esses fragmentos plásticos por engano, gerando um enorme impacto em todo um ecossistema.

A esperança para o futuro é que esforços consideráveis sejam dedicados a encontrar maneiras de biodegradação de polímeros orgânicos sintéticos. O processo de biodegradação envolve micro-organismos (como bactérias, fungos e leveduras) que podem quebrar as macromoléculas orgânicas em fragmentos de pequena massa molecular, que podem ser degradados aerobiamente ou anaerobiamente, em dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e água.

Assim, atualmente existe um grande interesse da sociedade por novos materiais poliméricos biodegradáveis, além do desenvolvimento de soluções ambientais para descontaminação da água, solo e atmosférica empregando essa classe de materiais. Nesse sentido, a comunidade acadêmica e industrial está trabalhando em soluções tecnológicas empregando polímeros biodegradáveis (onde a degradação é ocasionada por micro-organismos como bactérias e fungos) e biopolímeros como polissacarídeos e proteínas de origem vegetal e animal.

2.2 DEFINIÇÕES²⁻⁴

No nível molecular, um material polimérico pode ser compreendido como sendo composto por centenas, milhares ou mesmo milhões de átomos unidos entre si. Porém, a definição dos materiais poliméricos envolve conceitos que são muito mais complexos do que isso. A estrutura química dos polímeros engloba diversos aspectos, por exemplo uma dispersão em sua massa molar (comprimento de cadeia), ramificações, isomerismo e taticidade. As macromoléculas que compõem um material polimérico adotam uma gama de conformações físicas. Essas conformações macromoleculares transitam entre estados completamente desordenados e estados ordenados. Assim, as propriedades de qualquer material polimérico representam a contribuição de todas as suas características físicas e químicas. Ao longo deste capítulo, iremos apresentar diversas definições e conceitos que são fundamentais para a compreensão dos materiais poliméricos e suas propriedades.

2.2.1 POLÍMEROS

Polímero é uma substância composta de macromoléculas, que são moléculas de alta massa molecular relativa, cuja estrutura compreende essencialmente na repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa.

2.2.2 MONÔMEROS E MEROS

Monômero é uma molécula que pode sofrer polimerização, contribuindo assim, com unidades constitucionais à estrutura essencial de uma macromolécula. Mero é a maior unidade constitucional contribuída por uma única molécula de monômero para a estrutura de uma macromolécula. Uma representação gráfica de um monômero e um mero está presente na Figura 2.1.

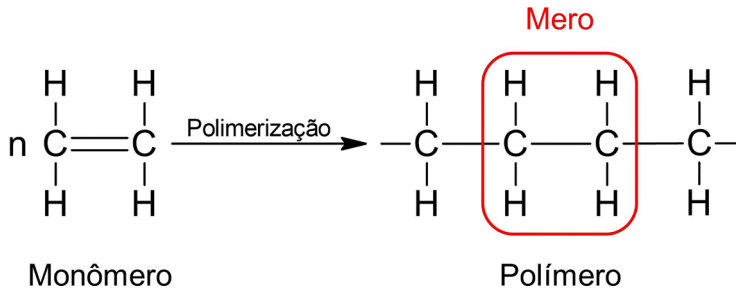


Figura 2.1 – Representação gráfica de um monômero e um mero de um polímero, no caso, um exemplo da reação de polimerização de um polietileno a partir do etileno.

2.2.3 OLIGÔMEROS

Oligômero é uma molécula de massa molecular relativa intermediária, cuja estrutura compreende essencialmente uma pequena pluralidade de unidades derivadas, de fato ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa inferior. As propriedades físicas de um oligômero variam com a adição ou remoção de uma ou mais unidades constitucionais de suas moléculas. Como exemplo de oligômero podemos citar a parafina.

2.2.4 POLIMERIZAÇÃO

Processo de conversão de um monômero ou de uma mistura de monômeros em um polímero.

2.2.5 FUNCIONALIDADE

Número de sítios disponíveis em um monômero para ligações com outras moléculas sob as condições específicas da reação de polimerização, ou seja, número de ligações covalentes que um monômero pode formar com outros reagentes. Essa definição será melhor explorada no tópico “Obtenção” do presente capítulo.

2.2.6 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

Grau de polimerização (GP) é o número de unidades de repetição (meros) presentes na macromolécula. Pode ser obtido por meio da razão entre a massa molar do polímero e a massa molar do mero ($GP = MM_{\text{polímero}}/MM_{\text{mero}}$).

2.2.7 HOMOPOLÍMEROS

São aqueles polímeros derivados de uma espécie de monômero, sendo assim, formado por somente um mero na sua cadeia principal. Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros. A sua representação gráfica simplificada está presente na Figura 2.2.

2.2.8 COPOLÍMEROS

São aqueles polímeros derivados de mais de uma espécie de monômero, sendo assim, formado por pelo menos dois tipos de meros em sua cadeia principal. Exemplos: copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), borracha de butadieno estireno (SBR), entre outros. A sua representação gráfica simplificada está presente na Figura 2.2. Essa definição será melhor explorada no tópico “Nomenclatura” do presente capítulo.

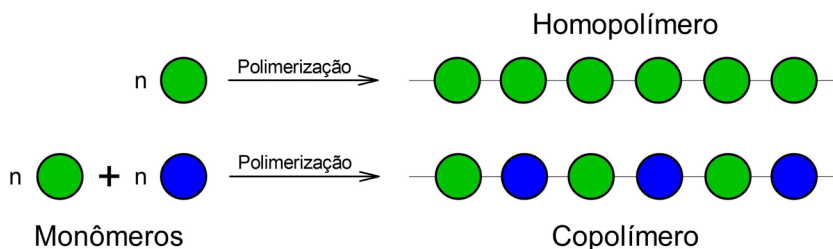


Figura 2.2 – Representação gráfica simplificada de um homopolímero e de um copolímero.

2.2.9 LIGAÇÕES CRUZADAS

Ligação cruzada é uma pequena região em uma macromolécula da qual emanam pelo menos quatro cadeias e é formada por reações envolvendo sítios ou grupos em macromoléculas existentes ou por interações entre macromoléculas existentes. Na maioria dos casos, uma reticulação é uma estrutura covalente, mas o termo também é usado para descrever locais de interações químicas mais fracas, porções de cristallitos e até mesmo emaranhamentos físicos. Processos de reticulação como a cura de um termofixo ou a vulcanização de uma borracha são capazes de introduzir ligações cruzadas num polímero. A sua representação gráfica está presente na Figura 2.3.

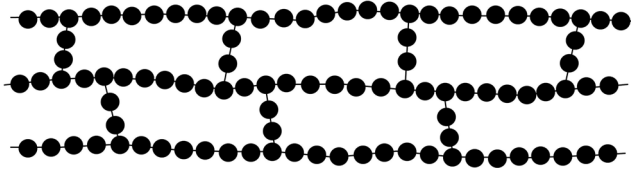


Figura 2.3 – Representação gráfica de um polímero com ligações cruzadas.

2.2.10 VULCANIZAÇÃO

Vulcanização é a reticulação química de polímeros lineares ou ramificados de alta massa molar para formar uma rede polimérica, onde consiste na aplicação de calor e pressão a uma composição de borracha contendo enxofre, a fim de dar forma e propriedades ao produto final desejado. Um exemplo de vulcanização está presente na Figura 2.4.

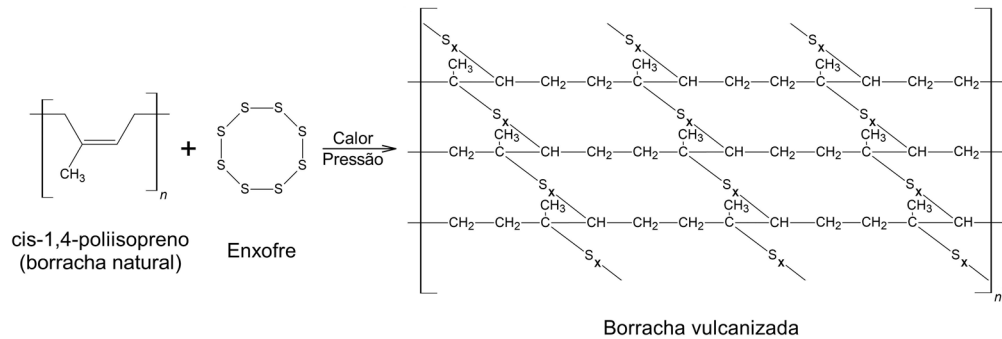


Figura 2.4 – Reação de vulcanização do cis-1,4-poli-isopreno.

2.2.11 TERMOPLÁSTICOS

Polímeros que sofrem uma transformação reversível ao se variar a temperatura, ou seja, quando são submetidos a um aumento de temperatura, estes ficarão amolecidos e serão capazes de serem remoldados. Quando forem resfriados, se tornarão rígidos novamente, com dimensões definidas de acordo com o novo molde utilizado. Exemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), entre outros.

2.2.12 ELASTÔMEROS

Polímero que exibe elasticidade semelhante à borracha, que quando submetidos a tensões trativas possuem grande capacidade de deformação, a pelo menos 200% do

seu tamanho original, e quando essas tensões são cessadas, são capazes de recuperar toda a deformação sofrida. Exemplos: borracha natural (NR), borracha de butadieno estireno (SBR), borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR), entre outros.

2.2.13 TERMOFIXOS

Termofixo é um pré-polímero (macromolécula capaz de sofrer polimerização adicional, ou seja, macromolécula em estágio intermediário de polimerização) quando em um estado sólido macio ou viscoso que muda irreversivelmente em uma rede de polímero infusível e insolúvel através do processo de cura, devido à capacidade de gerar ligações cruzadas. Ao serem submetidos a um aquecimento, eles não serão amolecidos e, portanto, não podem ser remoldados. Ao continuar o aquecimento, o polímero não passará por um processo de fusão e sim, por um processo de degradação, devido as ligações cruzadas que amarram a estrutura polimérica. Exemplos: baquelite, poliuretano (PU) e outros tipos de resinas.

2.2.14 FIBRAS

Material com razão de aspecto (L/D), que é a relação entre o comprimento L e o diâmetro da fibra, superior a pelo menos 100. Dentre os materiais passíveis de se constituir na forma de fibras, os polímeros são uma opção. A poliamida (nylon) e os poliésteres são alguns dos polímeros utilizados na produção de fibras poliméricas.

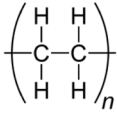
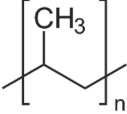
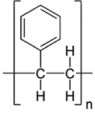
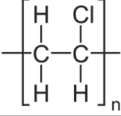
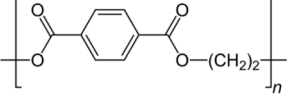
2.2.15 ADITIVOS

Aditivo é uma substância adicionada a uma amostra para uma variedade de finalidades. Existem vários tipos de aditivos, como as cargas que podem atuar como enchimento ou reforço mecânico, os pigmentos que dão cor ao polímero, os plastificantes que podem melhorar a flexibilidade do material, entre outros.

2.2.16 POLÍMEROS COMMODITIES

Os polímeros commodities são aqueles que têm baixo valor agregado, sendo produzidos em alta escala e utilizados para as mais diversas aplicações. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.1.

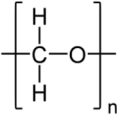
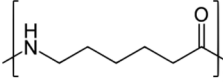
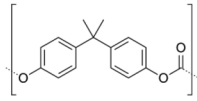
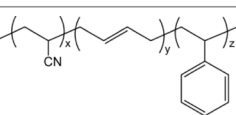
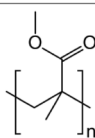
Tabela 2.1 – Exemplos de polímeros commodities

Polímero	Sigla	Estrutura Química
Polietileno	PE	
Polipropileno	PP	
Poliestireno	PS	
Policloreto de vinila	PVC	
Politereftalato de etileno	PET	

2.2.17 PLÁSTICOS DE ENGENHARIA

Os plásticos de engenharia são aqueles produzidos para aplicações específicas, devido a suas propriedades que são consideradas superior às dos polímeros commodities, portanto, são produzidos numa menor escala. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.2.

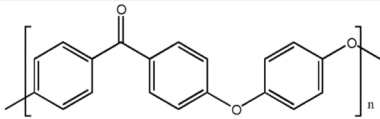
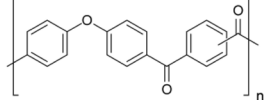
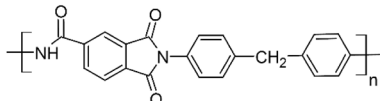
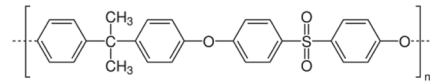
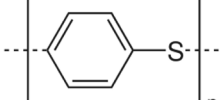
Tabela 2.2 – Exemplos de plásticos de engenharia

Polímero	Sigla	Estrutura Química
Polióxido de metileno	POM	
Poliamida 6	PA 6	
Polycarbonato	PC	
Copolímero acrilonitrila butadieno estireno	ABS	
Polimetil metacrilato	PMMA	

2.2.18 POLÍMEROS DE ALTO DESEMPENHO

Os polímeros de alto desempenho são aqueles com propriedades únicas que são produzidos sob demanda para uma aplicação específica, possuindo assim, um alto valor agregado. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Exemplos de polímeros de alto desempenho

Polímero	Sigla	Estrutura Química
Poli(éter-éter-cetona)	PEEK	
Poli(aril-éter-cetona)	PAEK	
Poliamida-imida	PAI	
Polisulfona	PSU	
Polissulfeto de fenileno	PPS	

2.2.19 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis, de acordo com recomendações da divisão de Polímeros da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) publicadas em 2012, são suscetíveis à degradação por atividade biológica, reduzindo a massa molar das macromoléculas que constituem a substância. Exemplo: Policaprolactona (PCL).

2.2.20 POLÍMEROS BIOBASEADOS

A divisão de Polímeros da IUPAC definiu polímeros biobaseados como sendo compostos derivados, total ou parcialmente, de produtos biológicos provenientes de biomassa (substâncias orgânicas produzidas por sistemas vivos que são exploráveis como materiais). É importante ressaltar que um polímero biobaseado não necessariamente é biodegradável. Exemplo: Polietileno verde (PE verde).

2.2.21 BIOPLÁSTICOS

A *European Bioplastics* define bioplásticos como sendo um polímero biobaseado e/ou que apresente características biodegradáveis. Exemplo: PCL, PA e Polihidroxialcanoato (PHA).

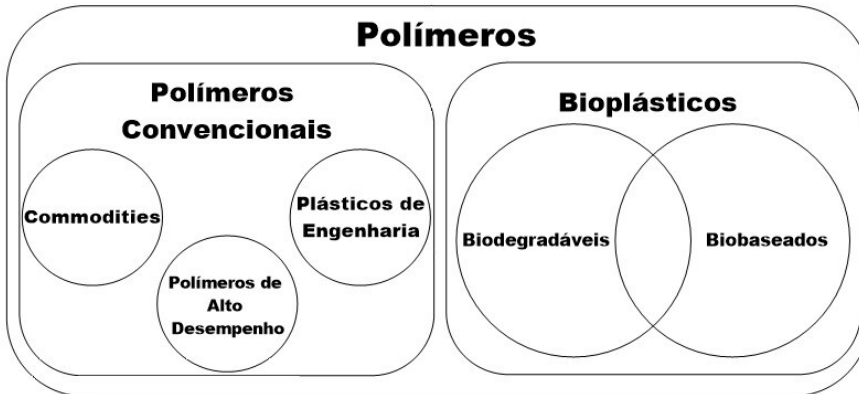


Figura 2.5 – Representação da classificação dos polímeros com base em suas definições.

2.3 OBTENÇÃO ⁵⁻⁸

Os materiais poliméricos estão presentes nas mais variadas áreas e em diversas atividades do nosso dia a dia. Com base na sua definição, os polímeros podem ser encontrados em diferentes aplicações, desde sua utilização em veículos espaciais até sua aplicação em materiais cotidianos como sacolas plásticas e embalagens.

Dessa forma, os polímeros têm sua importância consolidada para a sociedade há muitos anos. Importância essa que vem crescendo em grande escala desde o fim da Segunda Guerra Mundial.

No entanto, os polímeros em geral, devido à variedade de propriedades e características que cada um deles apresenta, podem ser classificados com base em diversos parâmetros. Além da classificação dos polímeros com base nas propriedades térmicas, estrutural, espécie de monômeros etc., um exemplo de classificação dos polímeros se dá com base no método de obtenção desse tipo de material.

Assim, os polímeros podem ser classificados em **biopolímeros (polímeros naturais)** e **polímeros sintéticos**.

De acordo com a recomendação da IUPAC, os **biopolímeros (polímeros naturais)** são uma substância composta por um tipo de biomacromoléculas, que por sua vez, são macromoléculas produzidas por organismos vivos. Ou seja, como o próprio nome já sugere, são os polímeros que são produzidos pelos seres vivos e são obtidos prontos na natureza. Desse modo, é possível citar a celulose, a zeína, a borracha natural e a quitina como exemplos de biopolímeros.

Diferentemente dos polímeros naturais, os **polímeros sintéticos** são, de acordo com a IUPAC, aqueles fabricados artificialmente e que não são biopolímeros. Inicialmente, os polímeros sintéticos pretendiam imitar os polímeros naturais. No entanto, com o passar do tempo, diversos polímeros foram sendo descobertos e produzidos com uma vasta gama de propriedades e aplicações cotidianas e, por fim, para aplicações que exigiam alta performance. Por isso, os polímeros sintéticos são subclassificados em **commodities, plásticos de engenharia e polímeros de alto desempenho**.

2.3.1 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros sintéticos são obtidos por meio de um processo chamado de **polimerização**. A polimerização consiste na síntese do material em que os monômeros reagem entre si, unindo-se uns aos outros, para formar a macromolécula polimérica.

Os monômeros envolvidos podem ou não ser da mesma espécie. Portanto, o polímero obtido a partir da síntese é classificado com base nos tipos de monômeros utilizados no processo de polimerização, conforme ilustrado na Figura 2.6. Sendo assim, os polímeros podem ser classificados em:

1. **Homopolímeros:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta somente um mero em sua estrutura química.

2. **Copolímero:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta mais de um mero em sua estrutura química.

3. **Terpolímero:** quando os monômeros envolvidos na reação de polimerização dão origem a um polímero que apresenta três meros em sua estrutura química.

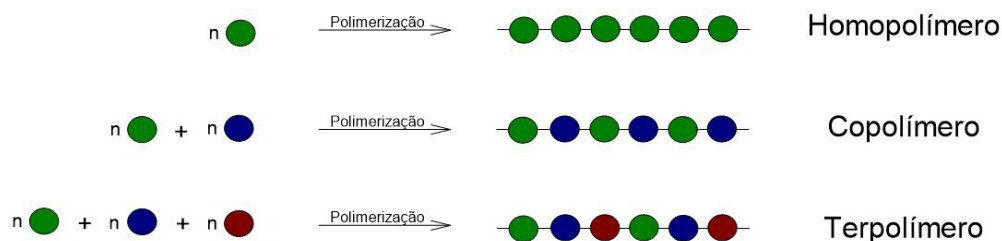


Figura 2.6 – Representação gráfica simplificada dos tipos de polímeros obtidos com uma ou mais espécies de monômeros.

É importante ressaltar que a natureza dos monômeros e a quantidade de espécies envolvidas no processo de polimerização influenciam nas propriedades finais do polímero sintetizado.

Outro fator determinante nas características do polímero sintético é a **funcionalidade dos monômeros**. A funcionalidade (f) pode ser entendida como sendo o número de pontos reativos de uma substância durante a reação de polimerização, ou seja, é

o número de centros ativos em uma molécula que são suscetíveis para reagir e se ligar com outra molécula. Insaturações (ligações duplas ou triplas) e grupos funcionais de compostos orgânicos, por exemplo, são exemplos de pontos reativos contabilizados na definição de funcionalidade.

Desse modo, como pode ser visto na Figura 2.7, se uma molécula apresenta um único ponto reativo, ela apresenta funcionalidade $f=1$. De forma análoga, uma molécula com dois pontos reativos apresenta $f=2$, uma molécula que apresenta 3 pontos reativos tem funcionalidade $f=3$ e assim sucessivamente.

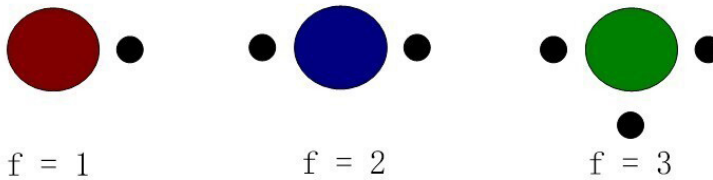


Figura 2.7 – Representação esquemática de funcionalidades em que cada círculo colorido representa um monômero e os pontos pretos representam centros ativos funcionais.

Para produção de um polímero, é necessário que os monômeros apresentem determinada funcionalidade mínima. Espécies que apresentem funcionalidade menor que dois não são capazes de formar macromoléculas.

Isso se dá, pois, uma vez que dois monômeros, sejam eles iguais ou diferentes entre si, tenham apenas um ponto reativo, a reação entre eles irá resultar em uma molécula com grau de polimerização igual a 2, de modo que o produto não irá apresentar elevada massa molar.

Por outro lado, considerando outros dois monômeros em que cada um tenha $f=2$, a reação entre eles resultará em uma ligação formada em um de seus dois pontos reativos. Ou seja, a molécula resultante ainda irá apresentar dois pontos reativos, cada um deles proveniente de um dos monômeros. A presença de 2 pontos reativos nessa molécula formada dá condições para que mais monômeros se liguem à molécula, aumentando seu grau de polimerização, permitindo a formação de moléculas com elevada massa molar. A reação entre monômeros monofuncionais ($f=1$) e bifuncionais ($f=2$) é ilustrada na Figura 2.8.

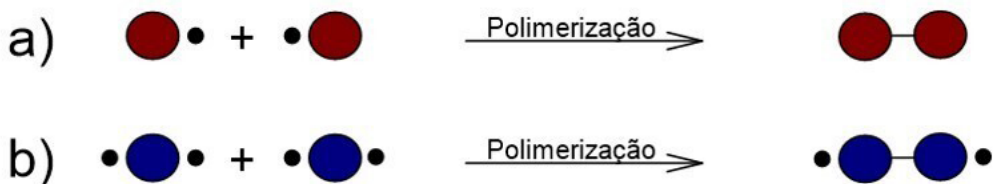


Figura 2.8 – Representação esquemática da reação entre (a) monômeros monofuncionais e (b) monômeros bifuncionais.

As reações de polimerização apresentam diferentes rotas e etapas. O conjunto de etapas específicas de cada tipo de polimerização é chamado de **mecanismo de reação**. Dessa forma, as reações de polimerização podem ser classificadas de acordo com as características individuais de cada mecanismo.

Há dois principais mecanismos de polimerização por meio dos quais é possível sintetizar os mais variados polímeros. São eles: Polimerização por crescimento em cadeia e polimerização por crescimento em etapas.

2.3.1.1 Polimerização em cadeia

O processo de polimerização em cadeia recebe esse nome pelo mecanismo de reação que ele apresenta, onde os monômeros são adicionados sucessivamente a macromolécula em formação. Nesse processo, geralmente o centro ativo corresponde a insaturações e alguns ciclos. Esse tipo de síntese se dá em três etapas distintas.

A primeira delas é a chamada etapa de **iniciação**. Na iniciação ocorre a geração de centros ativos a partir da cisão das insaturações e ciclos presentes nos monômeros. A formação dos centros ativos se dá por meio da decomposição de uma molécula em radicais livres, cátions ou ânions, denominada de iniciador de polimerização. Uma vez que o primeiro monômero foi atacado pelo iniciador, a etapa de iniciação se encerra. A representação gráfica dessa etapa é mostrada na Figura 2.9.1.

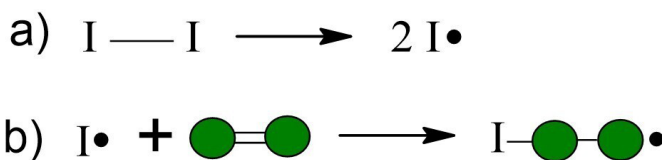


Figura 2.9.1 – Representação da (a) decomposição do iniciador e (b) funcionalidade do primeiro monômero.

A segunda etapa é conhecida como **propagação**. Na propagação, o centro ativo do produto final da etapa de iniciação ataca outro monômero, se ligando a ele. Esse processo de adição sucessiva de monômeros a cadeia em formação se repete para os monômeros presentes no meio reacional – justificando o nome do processo. Devido ao fato de ocorrer a adição sucessiva de novos monômeros ao polímero, esse mecanismo também é conhecido como **poliadição**. A etapa de propagação está ilustrada na Figura 2.9.2.

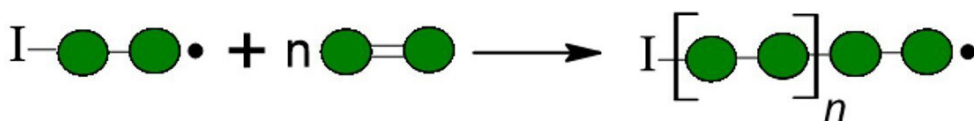


Figura 2.9.2 – Representação gráfica da etapa de propagação da poliadição para n monômeros.

Por fim, tem-se a etapa de **terminação**, em que ocorre a eliminação do centro ativo e os monômeros param de ser adicionados à macromolécula. Essa eliminação pode se dar por dois métodos distintos: Combinação de duas macromoléculas ou por desproporcionamento.

A terminação pelo método de **combinação** se caracteriza pela junção de duas macromoléculas em crescimento no meio reacional. Assim, o encontro dessas moléculas resulta na interação dos centros ativos de cada uma delas, formando uma ligação de modo que as cadeias vão se combinar em uma única macromolécula. A macromolécula resultante apresenta elevada massa molar uma vez que sua massa molar corresponde à soma das massas molares das moléculas individuais que se combinaram.

A terminação pelo **desproporcionamento** ocorre quando um hidrogênio do carbono adjacente àquele da extremidade de uma cadeia em crescimento se transfere para o carbono da extremidade de outra cadeia, também em crescimento. O carbono que transfere um átomo de hidrogênio para outra cadeia forma uma dupla ligação com o carbono da extremidade, eliminando o centro ativo. Por outro lado, o recebimento do hidrogênio elimina o centro ativo da cadeia receptora.

A Figura 2.9.3, a seguir, mostra esquematicamente a etapa de terminação da poliadicação considerando a terminação pela combinação de duas moléculas.

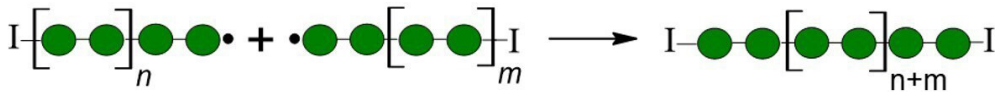


Figura 2.9.3 – Representação gráfica da etapa de terminação da poliadicação pela combinação de duas macromoléculas com n e m graus de polimerização.

Nesse método de polimerização, todos os monômeros presentes em meio reacional se ligam uns aos outros de modo que todos os seus átomos constituintes estarão presentes no polímero produzido. A Figura 2.10, a seguir, mostra as etapas da poliadicação na reação de polimerização para obtenção do polietileno. Embora a polimerização em cadeia apresente três etapas bem definidas, cada etapa ocorre a uma velocidade alta, de modo que uma elevada massa molar é alcançada rapidamente.

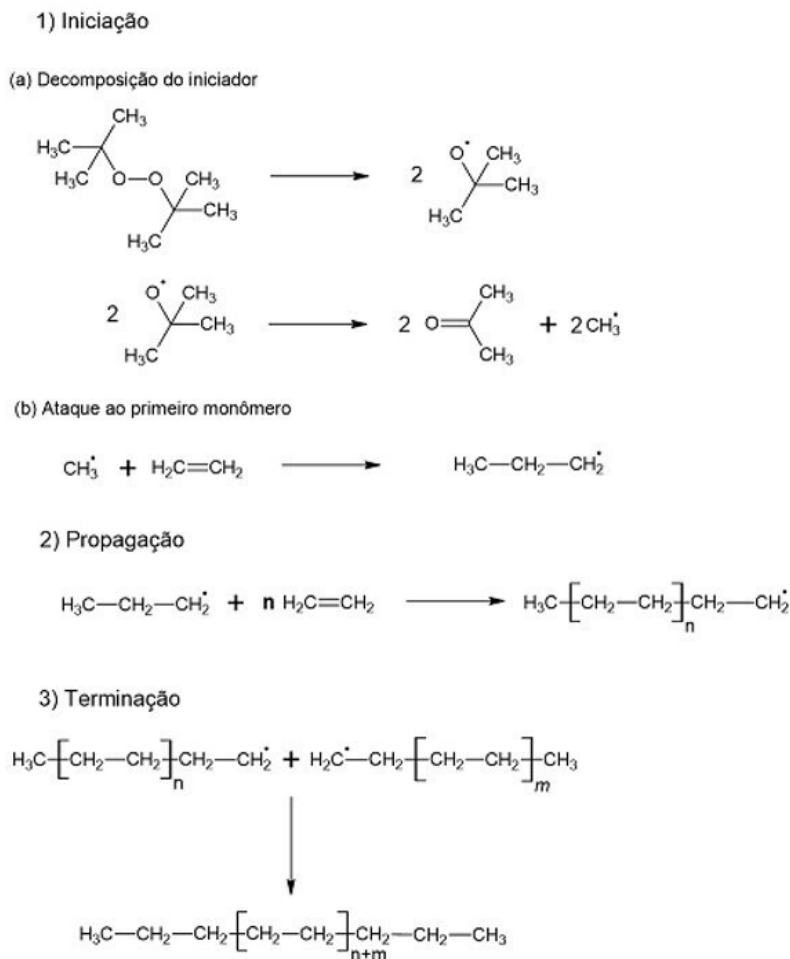


Figura 2.10 – Mecanismo de reação em cadeia na síntese de polietileno.

2.3.1.2 Polimerização em etapas

A polimerização em etapas é um outro tipo de reação de polimerização por meio da qual é possível produzir polímeros sintéticos. Diferente do que ocorre na polimerização em cadeia, na polimerização em etapas o centro ativo para a síntese polimérica consiste em grupos funcionais. Outra diferença em relação à polimerização em cadeia é que, no processo de polimerização em etapas pode-se ocorrer a formação de produtos secundários com baixa massa molar, como por exemplo, H_2O e HCl .

Além disso, a polimerização em etapas não necessita da presença de um iniciador para formação dos centros ativos. O iniciador é dispensado pois todos os monômeros são reativos, interagem e formam ligações pelo fornecimento de calor ao sistema reacional.

Uma consequência disso é que, uma vez que calor é fornecido ao sistema, os monômeros reagem entre si formando, simultaneamente, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros etc., conforme ilustrado na Figura 2.11. Essas espécies, independentemente de sua massa molar, são igualmente reativas em relação aos monômeros originais, característica denominada de “Princípio da igual reatividade”.

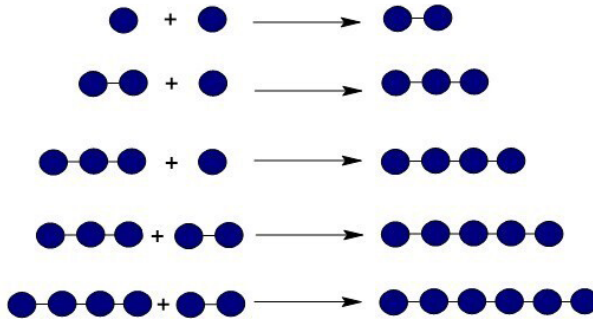


Figura 2.11 – Representação gráfica da formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e hexâmetros.

O que acontece é que a massa molar se torna suficientemente elevada com o tempo, após grande conversão dos monômeros, quando moléculas com baixo grau de polimerização (como por exemplo dímeros ou tetrâmeros) começam a reagir entre si para formar o polímero. Ou seja, a obtenção do polímero se dá em etapas individuais em que os monômeros e oligômeros se condensam, eliminando moléculas secundárias até o momento em que seja alcançada elevada massa molar. Devido a essa característica, esse mecanismo de reação é chamado de polimerização em etapas e também é conhecido por **policondensação** (Figura 2.12).

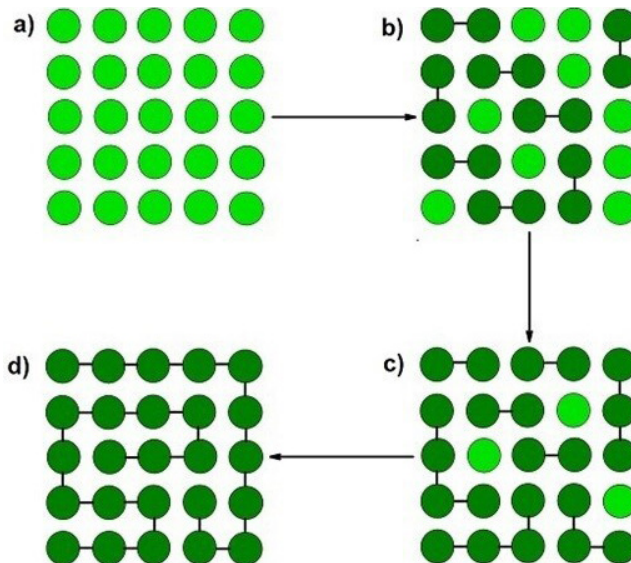


Figura 2.12 – Representação dos (a) monômeros em meio reacional, (b) formação de dímeros, (c) oligômeros reagindo e aumentando a massa molar e (d) obtenção da macromolécula.

Conforme já discutido, na poliadicação a formação dos centros ativos nos monômeros ocorre através da intervenção de um iniciador. No entanto, na policondensação a funcionalidade dos monômeros é dada por grupos funcionais. A funcionalidade $f=2$ é requisito mínimo necessário para polimerização, de modo que monômeros com $f=2$, geralmente, formam polímeros com cadeia linear. Para monômeros com $f>2$, o polímero sintetizado pode apresentar ramificações e/ou ligações cruzadas. A Figura 2.13 ilustra a polimerização a partir de monômeros com funcionalidade $f=2$ e $f=3$ para visualização.

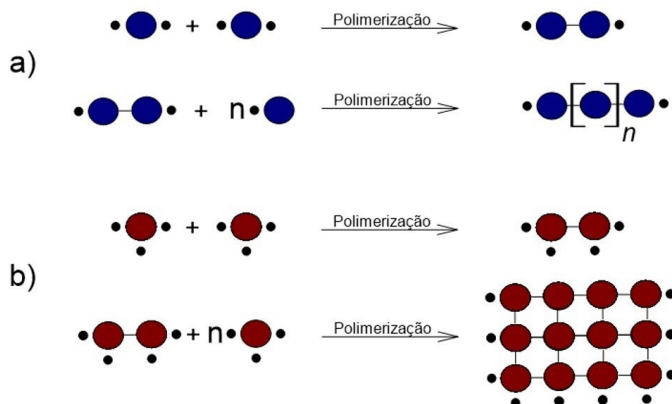
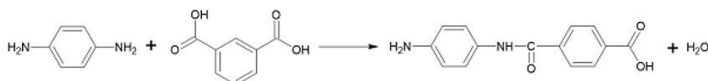


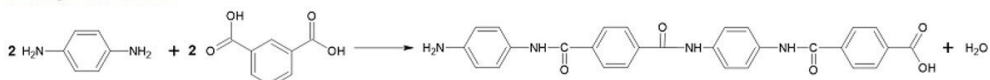
Figura 2.13 – Representação gráfica da polimerização de (a) monômeros bifuncionais e (b) monômeros trifuncionais.

Nesse mecanismo de síntese polimérica nem todos os átomos presentes nos monômeros estarão presentes na composição final do polímero obtido. Esse fato é consequência da eliminação de moléculas de baixa massa molar na reação entre os grupos funcionais dos monômeros que darão origem ao polímero. A Figura 2.14 traz um exemplo de mecanismo de reação por polimerização em etapas na obtenção de poliaramida.

Formação de dímeros



Formação de tetrâmeros



Formação do polímero

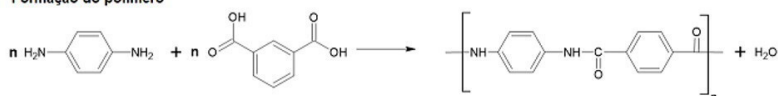


Figura 2.14 – Mecanismo de policondensação na produção de poliaramida.

2.3.1.3 Comparações entre polimerização em etapas e polimerização em cadeia

Muitas vezes, a compreensão dos dois principais mecanismos de polimerização pode ficar mais clara ao se comparar suas principais características. Nesse sentido, a Tabela 2.4 a seguir resume algumas das principais informações que diferenciam a polimerização em etapas da polimerização em cadeia.

Tabela 2.4 – Diferença entre os mecanismos de polimerização

Polimerização em cadeia (poliadição)	Polimerização em etapas (policondensação)
Necessita de um iniciador para ocorrer	Ocorre sem a presença de um iniciador
Massa molar elevada é alcançada logo no início da reação	Massa molar cresce lentamente com o tempo de reação
Centro ativo é uma insaturação	Centro ativo é um grupo funcional
Todos os átomos dos monômeros estão presentes no polímero	Nem todos os átomos dos monômeros estão no polímero formado
Geralmente produz cadeia carbônica	Geralmente produz cadeia heterogênea

2.4 NOMENCLATURA⁹

A partir dos conceitos de monômeros, meros, polímeros e do conhecimento a respeito das reações de polimerização, é possível entender as regras de nomenclatura para os materiais poliméricos.

Como se sabe, um polímero é definido como uma substância constituída pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos. A(s) espécie(s) de átomo(s) ou grupo(s) de átomo(s) em que consiste a unidade de repetição ao longo da cadeia polimérica é(são) chamada(s) de mero, enquanto a(s) molécula(s) que dá(ão) origem ao mero é(são) chamada(s) de monômero.

Dito isso, a primeira regra, de acordo com a recomendação da divisão de Polímeros da IUPAC publicada em 2008, é que a nomenclatura deve levar em consideração o monômero, precedido do termo “poli”, do modo como é exposto na Tabela 2.5.

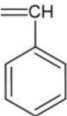
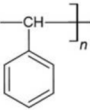

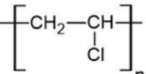
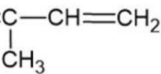
Regra Geral: O nome do polímero é dado pela expressão **“poli” + nome do monômero**. Por exemplo: Polietileno, Poliestireno, polipropileno etc.

No entanto, alguns monômeros têm nome composto por mais de uma palavra. Nesse caso, a recomendação da IUPAC é de que o nome do monômero seja colocado entre parênteses na nomenclatura, precedido do termo “poli”. Por exemplo, o polímero oriundo do monômero “cloreto de vinila” tem nomenclatura dada por poli(cloreto de vinila), conforme mostra a Tabela 2.5.

Essa recomendação também se aplica para estruturas que apresentem alguma ambiguidade. Assim, também é recomendado o uso dos parênteses para eliminar essa

ambiguidade. Isso se segue, por exemplo, para estruturas que apresentam isomerismo geométrico. Nesse caso, o monômero aparece entre parênteses, incluindo o tipo de isômero que representa, precedido pelo termo “poli”. Por exemplo, um polímero derivado do isopreno, também mostrado na Tabela 2.5, com isomeria cis é chamado de poli(cis-1,4-isopreno) e o isômero trans do isopreno resulta no polímero poli(trans-1,4-isopreno).

Tabela 2.5 – Nomenclatura de alguns polímeros de acordo com a IUPAC

Monômero	Polímero
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Etileno	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ Poli(etileno)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  Estireno	$\left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$  Poli(estireno)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$  Cloreto de Vinila	$\left[\text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$  Poli(cloreto de vinila)
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  Isopreno	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ Poli(1,4 trans-isopreno)
	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ Poli(1,4 cis-isopreno)

Porém, com o intuito de facilitar a nomenclatura, não é incomum observar nos textos técnicos que, mesmo polímeros originados de monômeros com nome composto, são escritos sem a presença dos parênteses, simplesmente adicionando o tempo “poli” antes do primeiro termo do monômero. Assim, é possível encontrar o nome poli(metil metacrilato) na forma de polimetil metacrilato.








Para a isomeria geométrica, em termos de simplificação, há uma alteração na ordem dos termos utilizados para identificar o polímero. Nesses casos, a designação da isomeria inicia a nomenclatura e o termo “poli” acompanha o monômero. Assim, para o caso de um polímero derivado do isômero isopreno, a nomenclatura é dada por cis-1,4-poliisopreno para o isômero cis e trans-1,4-poliisopreno para o isômero trans.

Uma outra regra de simplificação amplamente utilizada, relatada em livros didáticos, é o uso de siglas para identificação dos polímeros. Assim, nomes complexos apresentam abreviação em poucas letras.

Regra de abreviações: Em linhas gerais, utiliza-se a inicial de cada termo do polímero para determinação da sigla. **Nota:** As siglas são, geralmente, obtidas a partir da terminologia em inglês do polímero. Por exemplo: **Poli**Estireno apresenta a sigla **PS**, que é abreviado do inglês **Poly**Styrene; **Poli**Cloreto de Vinila do inglês **Poly**Vinyl Chloride é abreviado para **PVC**.

Devido a extensa aplicação dos polímeros no dia a dia, alguns dos termoplásticos commodities passaram a ser identificados por símbolos e códigos. Essa identificação tem o objetivo de facilitar o processo de reciclagem e segue a norma técnica ABNT NBR 13230. Assim sendo, os polímeros mais amplamente utilizados no cotidiano são identificados para poderem ser mais facilmente separados e devidamente reciclados. A Tabela 2.6 a seguir apresenta a simbologia dos polímeros.

Tabela 2.6 – Símbolos e códigos para identificação dos polímeros commodities

Símbolo	Sigla	Nome do polímero
	PET	Polietileno tereftalato
	PEAD	Polietileno de alta densidade
	PVC	Policloreto de vinila
	PEBD	Polietileno de baixa densidade
	PP	Polipropileno
	PS	Poliestireno
	OUTROS	Polímeros diferentes dos supracitados

A discussão apresentada até aqui se refere à nomenclatura de homopolímeros, ou seja, polímeros constituídos por uma única espécie de monômero. Porém, uma atenção especial deve ser dada à nomenclatura de polímeros constituídos por dois ou mais meros, os chamados copolímeros.

Para a nomeação de copolímeros, leva-se em consideração os comonômeros, ou seja, os tipos monômeros presentes.

Um fator levado em consideração na nomeação dos copolímeros é referente à disposição dos meros na estrutura copolimérica. Em relação a essa disposição, são 4 as




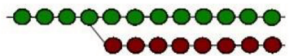
possibilidades: os copolímeros aleatórios, em que não há uma sequência lógica de distribuição dos meros na cadeia copolimérica; os copolímeros em bloco, no caso de os meros estarem ligados em sequência, ou seja, estarem em blocos que se alternam entre os tipos de meros; os copolímeros alternados, em que os meros se intercalam por toda a extensão do copolímero; e os copolímeros grafitizados, em que a cadeia principal é um homopolímero e apresenta uma ramificação que consiste em uma outra cadeia homopolimérica, no entanto, formada por monômeros de outra espécie.

De acordo com a IUPAC, os nomes dos monômeros aparecem ligados por um termo conector que serve para indicar o tipo de estrutura do copolímero. O termo referente ao tipo de estrutura é escrito de forma abreviada e em itálico entre os nomes dos monômeros. Pela recomendação da IUPAC, a ordem de citação dos monômeros na nomenclatura dos copolímeros é arbitrária.

Regra geral para copolímeros: O nome do polímero é dado pela expressão “poli” + (nome de um dos monômeros – *termo indicativo da estrutura do copolímero* – nome do outro monômero).

Um exemplo de nomenclatura para cada tipo de copolímero, em termos de estrutura é mostrado na Tabela 2.7 a seguir em que se considera copolímeros de estireno e butadieno.

Tabela 2.7 – Nomenclatura para cada tipo de arranjo de um copolímero formado pelos monômeros de estireno e butadieno

Tipo	Estrutura	Nomenclatura
Aleatório		Poli(estireno- <i>co</i> -butadieno)
Em bloco		Poli(estireno- <i>block</i> -butadieno)
Alternado		Poli(estireno- <i>alt</i> -butadieno)
Grafitizado		Poli(estireno- <i>graft</i> -butadieno)

2.5 ARQUITETURA MOLECULAR ¹⁰⁻¹²

Uma cadeia de um polímero pode ser disposta de diferentes formas ou arquiteturas moleculares (configuração e conformação macromolecular), as quais são dependentes do modo como o material foi polimerizado e de sua interação com o meio externo. Os principais tipos de arquitetura moleculares a serem mencionados são as cadeias lineares e ramificadas, além dos isomerismos conformacional, estrutural e o espacial.

2.5.1 CADEIAS LINEARES E RAMIFICADAS

Um polímero com cadeias lineares é obtido ao ser polimerizado a partir de monômeros bifuncionais, de forma que as cadeias poliméricas serão formadas linearmente e terão somente duas terminações. Quando se utiliza monômeros que possuem trifuncionalidade ou sob condições de processamento específicas, um ponto de ramificação pode ocorrer na cadeia polimérica, resultando em prolongamentos a partir da cadeia principal. Uma representação dos dois tipos de cadeias está presente na Figura 2.15.

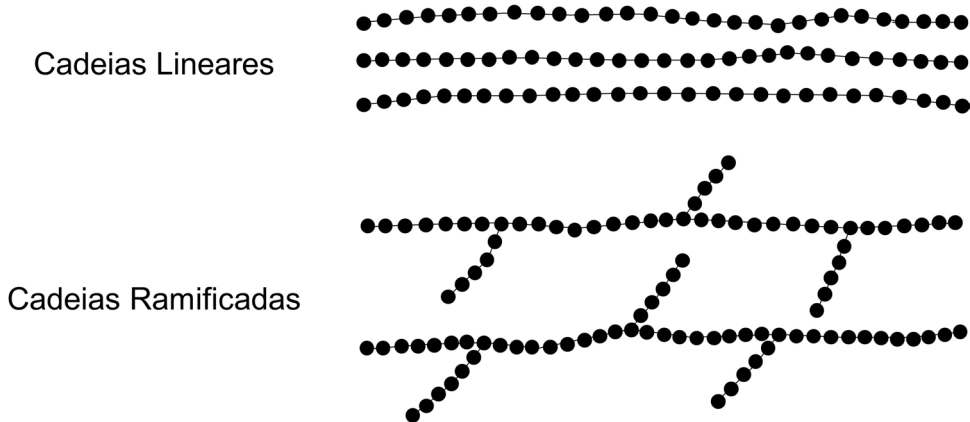


Figura 2.15 – Representação gráfica de cadeias poliméricas lineares e ramificadas.

O polietileno (PE) é um exemplo de polímero que pode apresentar as variações de cadeia, a depender do tipo e condições de polimerização utilizada. Os principais tipos de polietileno utilizados são o de alta densidade (PEAD), que é um polímero de cadeia linear, e o de baixa densidade (PEBD), que é um polímero de cadeia ramificada.

2.5.2 ISOMERISMO CONFORMACIONAL

O isomerismo conformacional está presente nos polímeros devido a capacidade dos grupos moleculares em rotacionar ao redor de uma ligação química, sendo assim passíveis de possuírem conformação *trans* ou *gauche*. A representação dessas conformações está presente na Figura 2.16. Em geral, a conformação *trans* é mais entalpicamente favorável do que a *gauche*, entretanto, é extremamente improvável que somente esta conformação irá ocorrer.

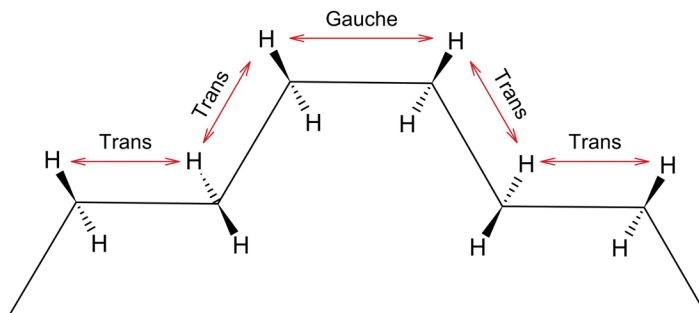


Figura 2.16 – Representação gráfica das conformações *trans* e *gauche* em um segmento de polietileno.

A conformação zig-zague planar é composta por somente conformações *trans* e, geralmente, ocorre em polímeros lineares no estado sólido que não possuem grupos laterais, tendo assim, maior facilidade de empacotamento. Um exemplo de polímero que pode possuir essa conformação é o polietileno (PE), segundo demonstrado na Figura 2.17.

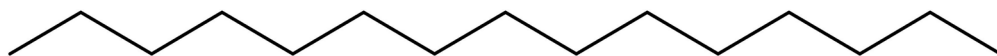


Figura 2.17 – Representação gráfica da conformação zig-zague planar.

A conformação helicoidal envolve a presença de ambas as conformações (*trans* e *gauche*) de forma ordenada. Esse tipo de conformação geralmente ocorre em polímeros no estado sólido, que possuem grupos laterais grandes, cuja presença destes grupos acaba por distorcer a organização das cadeias e originar este tipo de conformação (Figura 2.18).

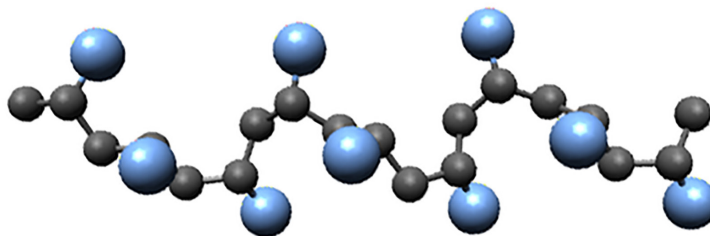


Figura 2.18 – Representação gráfica da conformação helicoidal, onde as esferas pretas são os átomos de carbonos e as esferas azuis são os grupos laterais.

A conformação em novelo envolve a presença de ambas as conformações (*trans* e *gauche*), entretanto, não há uma ordem na presença delas. Esse tipo de conformação está presente em cadeias poliméricas que estejam em solução ou no estado fundido, ou na parte amorfa de um polímero em estado sólido. Uma representação desse tipo está presente na Figura 2.19.

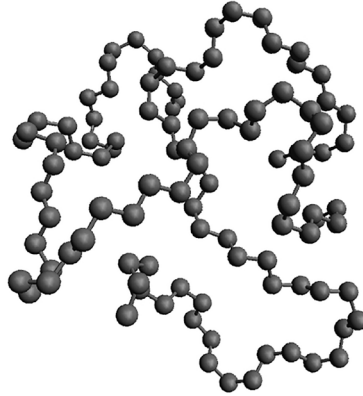


Figura 2.19 – Representação gráfica da conformação em novelo, onde apenas os átomos de carbono estão representados.

2.5.3 ISOMERISMO ESTRUTURAL

Similarmente a moléculas de baixa massa molar, os polímeros também podem possuir isomeria estrutural, cujo mero de dois polímeros terão a mesma quantidade de elementos, mas organizados de forma distinta. Um exemplo de isomeria estrutural encontra-se na comparação entre os polímeros poli(álcool vinílico) e poli(etileno glicol), conforme demonstrado na Figura 2.20.

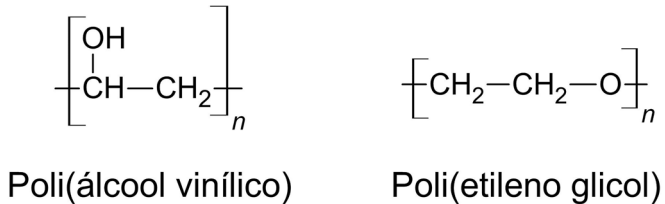


Figura 2.20 – Estruturas química do poli(álcool vinílico) e do poli(etileno glicol), dois isômeros estruturais.

2.5.4 ISOMERISMO ESPACIAL

O isomerismo espacial ou estereoisomerismo para os polímeros está, principalmente, focado na presença de isômeros *cis-trans* e de enantiômeros.

O isomerismo *cis-trans* é importante para os polímeros devido à diferença nas propriedades físico-químicas dos isômeros. Um exemplo é o polímero derivado do isopreno, que possui dois isômeros espaciais (Figura 2.21), o *cis*-1,4-poli-isopreno, também chamado de borracha natural, o qual é um material mole e grudento no seu

estado não vulcanizado, e o *trans*-1,4-poli-isopreno, comumente denominado de *gutta-percha*, sendo um material não grudento e muito mais duro.

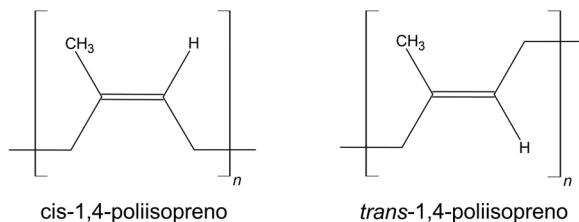


Figura 2.21 – Isomeria *cis-trans* presente na estrutura do polímero derivado do isopreno.

O enantiomerismo é outro tipo de isomerismo importante para os polímeros, pois a presença de carbonos assimétricos com grupos laterais na cadeia polimérica é capaz de gerar uma regularidade espacial conhecida como taticidade. Para um polímero, a depender da regularidade, três tipos de arranjos são passíveis de ocorrer e são denominados **isotático**, **sindiotático** e **atático**, conforme estão representados na Figura 2.22. Um polímero, caso possua os grupos laterais dispostos do mesmo lado da cadeia polimérica é chamado de isotático e se possuir a disposição dos grupos laterais de maneira alternada, é chamado de sindiotático. Entretanto, caso não haja nenhuma regularidade na disposição dos grupos laterais, ele é um polímero atático.

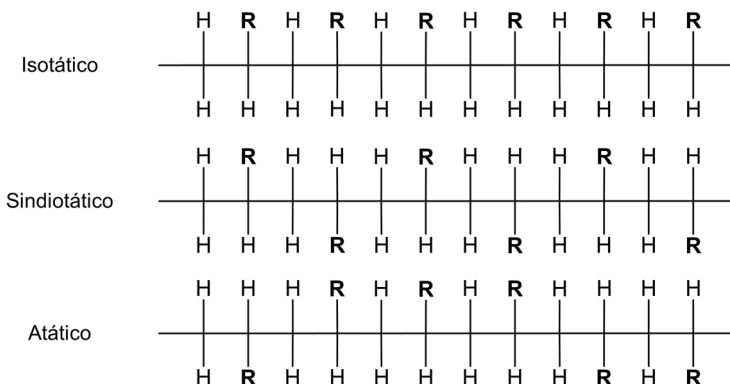


Figura 2.22 – Representação gráfica da taticidade dos polímeros.

2.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS ¹³⁻¹⁶

Considerando a presença dos polímeros no nosso cotidiano e reconhecendo a importância desses materiais para sociedade atual, compreender as características dos materiais poliméricos se torna essencial para quem se envolve com polímeros.

A compreensão do comportamento e das características dos materiais poliméricos contribui para a definição de parâmetros de processamento, escolha do material e para a determinação de suas aplicações. Para contemplar este estudo, é necessário, então, abordar as características estruturais dos materiais poliméricos. A estrutura do

material tem relação direta com as propriedades que o material apresenta, que por sua vez irá ditar quais as possibilidades de aplicações e definir suas limitações.

2.6.1 VISCOELASTICIDADE

Uma propriedade de suma relevância dos polímeros está relacionada com o comportamento de deformação do material quando submetido a uma aplicação de tensão sobre ele. O estudo desse comportamento é chamado de **reologia**. No ramo da reologia, o fluxo ou o escoamento de um material contém a definição de dois comportamentos extremos: os sólidos perfeitos e os fluidos perfeitos.

Para entender esses dois comportamentos, imagine que em um material hipotético foi aplicada uma tensão que causou nesse material uma deformação. Após a retirada da tensão aplicada, assume-se duas possibilidades de resposta da deformação imposta: a de que toda a deformação é recuperada e a de que a deformação resultante não é recuperada.

Para o primeiro caso, ou seja, quando a deformação é totalmente recuperada em um processo **reversível**, diz-se que a deformação é **elástica**. A esse comportamento é atribuído a definição de **sólido elástico perfeito** ou **sólido elástico ideal**. Pode-se entender o comportamento de tensão e deformação de um sólido perfeito como sendo o mesmo observado em uma mola. Assim sendo, da mesma forma do que acontece para uma mola, a deformação é proporcional à tensão de aplicação e, quando a tensão é retirada, a deformação se recupera e a mola responde de modo a recuperar a deformação, retornando ao estado inicial, imediatamente antes da aplicação de tensão. Uma representação esquemática de um sólido perfeito é mostrada na Figura 2.23, a seguir.

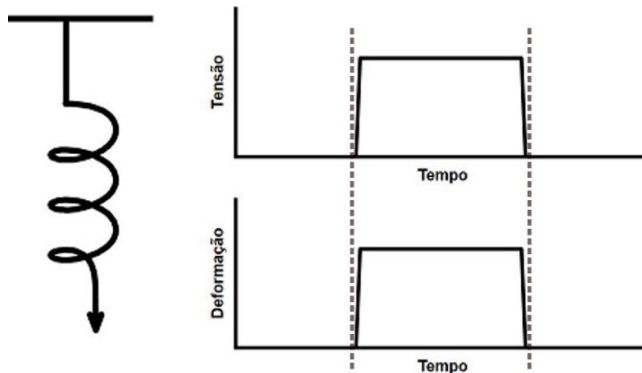


Figura 2.23 – Representação do comportamento de tensão e deformação de um sólido perfeito.

Por outro lado, quando a deformação do material não é recuperada, diz-se que o processo é **irreversível** e é caracterizado como sendo um fluxo **viscoso**, sendo o material em questão definido como um **fluido viscoso perfeito** ou **ideal**. Analogamente à associação de uma mola a um sólido perfeito, um fluido perfeito é associado a um amortecedor para ilustrar seu comportamento de tensão e deformação. Desse modo,

ao aplicar uma tensão, uma deformação começa a se formar no material. Caso a tensão seja mantida por um período de tempo, a deformação irá aumentar linearmente enquanto a tensão for aplicada. Ao aliviar a aplicação da tensão, a deformação deixa de aumentar, no entanto, não recupera, de modo que a tensão resultante e permanente é igual àquela observada no material imediatamente antes de a tensão ser removida. A Figura 2.24 ilustra esquematicamente o comportamento de um fluido perfeito.

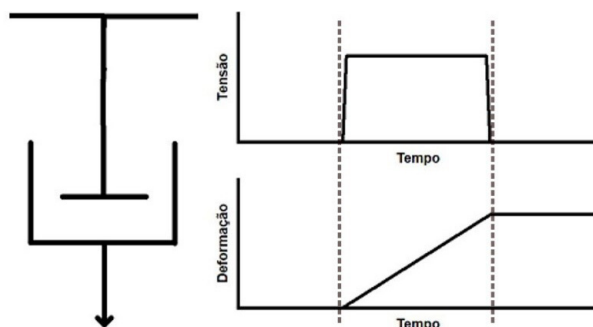


Figura 2.24 – Representação do comportamento de tensão e deformação de um fluido perfeito.

Nesses sistemas de tensão e deformação, a escala de tempo em que o fenômeno ocorre tem grande importância para entender a resposta do material. Para tanto, é determinado o chamado **número de Deborah**, De .

O número de Deborah é dado pela razão entre o tempo necessário para o material retornar a seu estado de equilíbrio (após remoção da solitação mecânica aplicada), chamado de tempo de relaxação, λ_r , e o período de tempo pelo qual a tensão foi aplicada, t , ou seja $De = \lambda_r/t$.

De também é compreendido como sendo a relação entre as componentes elásticas e viscosas de um material. Para sólidos ideais, o tempo de relaxação é suficientemente grande em relação ao tempo de aplicação da tensão mecânica, de modo que $De \rightarrow \infty$. Já para os fluidos ideais o tempo de relaxação é muito pequeno, se comparado com o tempo de aplicação da tensão mecânica, de modo que $De \rightarrow 0$.

No entanto, tanto do ponto de vista mecânico da tensão e deformação, quanto do tempo de vista de escala temporal, os materiais poliméricos não se enquadram em nenhum dos extremos definidos, ou seja, não são definidos como sólidos elásticos ideais com $De \rightarrow \infty$ e nem como fluidos viscosos ideais com $De \rightarrow 0$.

Na verdade, os polímeros têm um comportamento intermediário pois apresentam uma componente viscosa e uma componente elástica no seu perfil reológico. Devido a isso, os materiais poliméricos são chamados de materiais **viscoelásticos**.

Considerando as associações de mola e amortecedor para sólidos elásticos ideais e fluidos viscosos ideais, respectivamente, para os polímeros, que são viscoelásticos, a associação feita em termos de tensão e deformação une os dois comportamentos citados uma vez que apresentam ambas as componentes elástica e viscosa.

Existem dois principais modelos que visam explicar o comportamento dos polímeros pela junção dos equivalentes mecânicos de uma mola e de um amortecedor. São eles: Modelo de Maxwell e Modelo de Kevin-Voigt.

O modelo de Maxwell, mostrado na Figura 2.25, é geralmente aplicado para viscoelásticos que estão no estado fluido. Nesse modelo, a mola, representando a componente elástica, é colocada em série com o amortecedor, representando a componente viscosa. Assim, ao se aplicar uma tensão, a deformação é dada pela soma das contribuições de cada dispositivo. A contribuição da componente elástica (mola) é dada instantaneamente enquanto a deformação proveniente da componente viscosa (amortecedor) aumenta gradualmente durante todo o tempo em que a tensão é aplicada. Ao se remover a tensão, a deformação elástica se recupera e a deformação viscosa corresponde à deformação permanente.

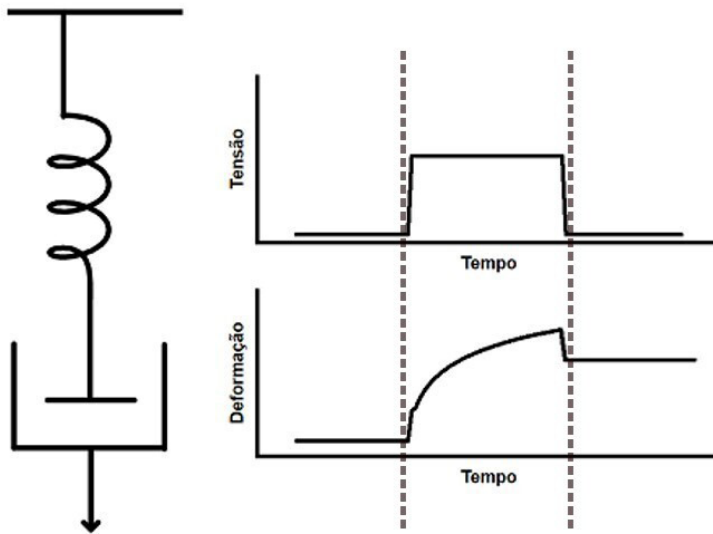


Figura 2.25 – Representação do modelo de Maxwell para um líquido viscoelástico.

O modelo de Kevin-Voigt, mostrado na Figura 2.26, por outro lado, explica o comportamento de viscoelásticos no estado sólido. Aqui, os dispositivos mola e amortecedor são colocados em paralelo de modo que, ao aplicar uma tensão por um determinado período de tempo, a deformação se dará gradualmente. Nesse modelo, a mola não consegue se deformar instantaneamente pois essa deformação é retardada pelo amortecedor, em outras palavras, a deformação elástica é restringida pela deformação viscosa. Ao remover a aplicação da tensão, a deformação começa a se recuperar gradualmente até não restar deformação permanente, ou seja, a deformação viscosa é recuperada pela contribuição da deformação elástica.

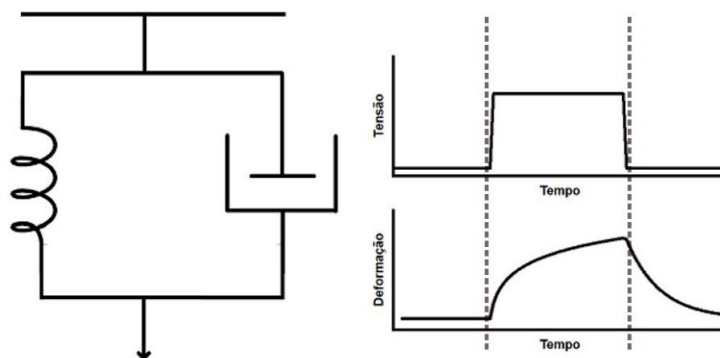


Figura 2.26 – Representação do modelo de Kelvin-Voigt para um sólido viscoelástico.

Materiais viscoelásticos têm número de Deborah intermediário, ou seja, $0 < De_{\text{viscoelástico}} < \infty$. Geralmente, para polímeros em temperaturas acima da temperatura de fusão o tempo de relaxação se encontra no intervalo $1\text{s} < \lambda_T < 1000\text{ s}$, já para soluções poliméricas, esse parâmetro varia de $1 \times 10^{-12}\text{s} < \lambda_T < 1 \times 10^{-3}\text{ s}$.

Contudo, além dos estudos sobre o comportamento de tensão e deformação e da escala de tempo, a reologia se dedica a estudar o escoamento dos materiais. Nesse sentido, tem-se a definição de **viscosidade**. A viscosidade de um material é entendida como a quantificação da resistência que um fluido apresenta em escoar.

Para materiais poliméricos, o valor da viscosidade é ditado pela estrutura física e química da macromolécula. Porém, essa propriedade não é fixa, ao contrário, a viscosidade tem uma variação a depender das condições ao qual o fluido é submetido.

A variação da viscosidade pode se dar em função da temperatura do polímero, da pressão exercida sobre ele e pode ainda variar em função da taxa de cisalhamento aplicada. No caso de taxa de cisalhamento, têm-se diferentes comportamentos quando se analisa o material sob uma variação da taxa de cisalhamento e quando se analisa o material sob uma taxa de cisalhamento constante.

Sob uma taxa de cisalhamento que varia, os viscoelásticos podem ter três comportamentos diferentes, conforme exposto na Figura 2.27:

- 1) **Fluidos Dilatantes:** Materiais que aumentam sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento;
- 2) **Fluidos Newtonianos:** Materiais cuja viscosidade não varia com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento;
- 3) **Fluidos Pseudoplásticos:** Materiais cuja viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

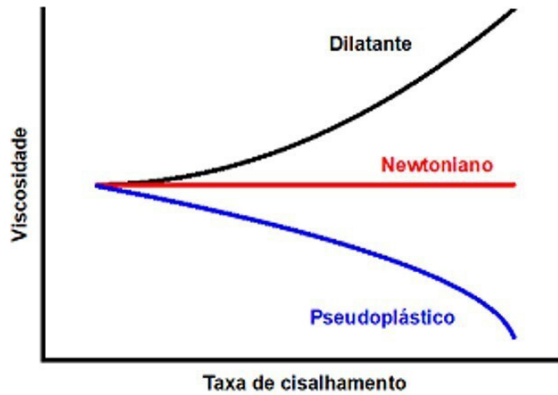


Figura 2.27 – Representação gráfica do comportamento da viscosidade sob uma taxa de cisalhamento variável.

Sob uma taxa de cisalhamento constante, os comportamentos possíveis de serem observados nos polímeros viscoelásticos, conforme pode ser visto na Figura 2.28 são:

- 1) **Fluidos Tixotrópicos:** Materiais que de forma reversível diminuem a viscosidade com o tempo sob aplicação de taxa de cisalhamento constante;
- 2) **Fluidos Independentes do Tempo:** Materiais que a viscosidade não apresenta variações quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante por um determinado período de tempo;
- 3) **Fluidos Reopéxicos:** Materiais cuja viscosidade aumenta de forma reversível se forem submetidos a uma taxa de cisalhamento constante por um intervalo de tempo.

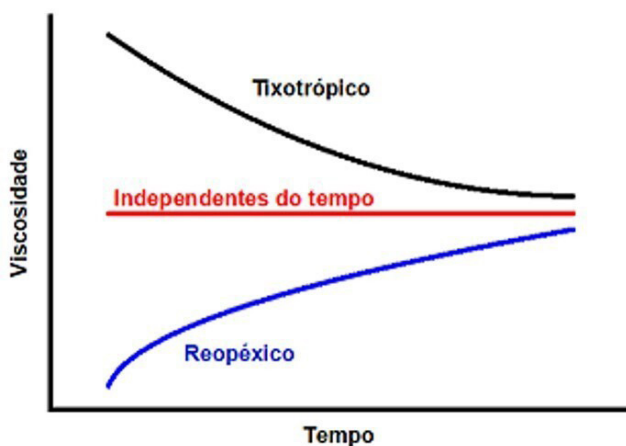


Figura 2.28 – Perfis de comportamento de variação da viscosidade com o tempo.

Logo, as características reológicas de viscoelasticidade, escala temporal de deformação e as variações da viscosidade devem sempre ser levadas em consideração para entendimento do polímero, uma vez que cada polímero tem suas próprias particularidades nas propriedades. Ou seja, não é possível generalizar determinado comportamento para todos os polímeros. Desse modo, fica evidente a importância de se conhecer as propriedades reológicas dos materiais poliméricos tanto no estado fundido quanto em solução.

2.6.2 FORÇAS INTERMOLECULARES E INTRAMOLECULARES

As forças moleculares presentes nos polímeros são responsáveis por influenciar em propriedades que são frequentemente consideradas em termos de pesquisa e produção desses materiais, como temperatura de fusão, rigidez, estabilidade química e física, ponto de ebulição, temperatura de transição vítrea e cristalinidade, por exemplo.

Em materiais poliméricos, dois tipos de forças são consideradas: as forças atuantes na ligação entre os átomos que constituem a cadeia polimérica e as forças envolvidas na interação física entre cadeias poliméricas diferentes.

As forças referentes às ligações químicas dos átomos de uma mesma cadeia são chamadas de forças **intramoleculares**. Esse tipo de ligação, a ligação química, é considerada de curto alcance. De modo geral, as forças intermoleculares que dizem respeito as ligações atômicas, mostradas na Figura 2.29, podem ser de três tipos diferentes:

1) **Metálica:** As ligações metálicas são aquelas que ocorrem envolvendo átomos metálicos e são caracterizadas pela facilidade de um átomo metálico ceder elétrons, formando uma “nuvem de elétrons”, e formar cátions. Considera-se que os elétrons cedidos não pertencem a nenhum átomo específico e que possuem mobilidade para vagar pela nuvem de elétrons;

2) **Iônica:** As ligações iônicas, diferente das ligações metálicas, ocorrem quando apenas um átomo envolvido na ligação é capaz de ceder elétrons enquanto o outro átomo envolvido precisa receber tais elétrons. Portanto, as espécies envolvidas apresentam grande diferença de eletronegatividade entre si. Nessas ligações, o recebimento e a doação de elétrons se dão de modo a tornar as camadas de valências completas;

3) **Covalente:** As ligações covalentes consistem na ligação entre dois átomos ou duas espécies de átomos que necessitam receber átomos para completar sua camada de valência, ou seja, é um tipo de ligação comum entre átomos que apresentam considerável eletronegatividade. Para atingir esse objetivo, tais átomos compartilham elétrons aos pares, completando suas camadas de valência.

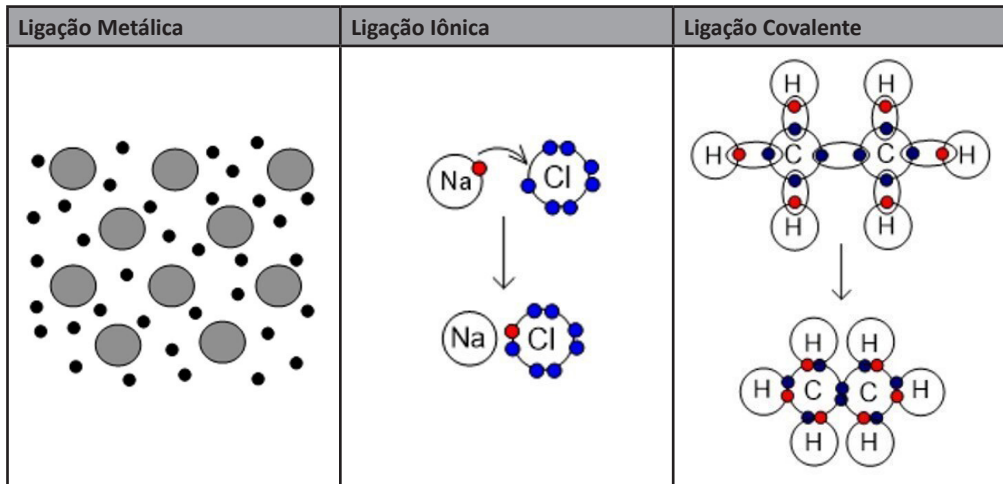


Figura 2.29 – Representação das interações intramoleculares.

Nos polímeros, as forças intramoleculares são majoritariamente referentes às ligações covalentes, como observado na ligação entre átomos de carbono e entre carbono e hidrogênio, por exemplo. São ligações estáveis e, por isso, para rompê-las é necessário um fornecimento de energia considerável. Dessa forma, a estabilidade dos polímeros é mensurada com base nas ligações da cadeia principal, ou seja, com base nas forças intramoleculares.

Por outro lado, as forças referentes às interações entre duas moléculas poliméricas diferentes são conhecidas como **forças intermoleculares**. Essas interações entre moléculas são interações do tipo física e, portanto, são mais fracas e consideradas de longo alcance, se comparadas as ligações químicas. As forças intermoleculares são chamadas de forças de Van der Waals e representam o somatório de todas as interações físicas que acontecem entre as moléculas em geral.

As forças de Van der Waals dependem da distância entre as moléculas. Assim, muitas propriedades físicas dos polímeros são dependentes da conformação (arranjos relacionados à rotação sobre ligações simples) e da configuração (arranjos relacionados à ligação química real sobre um determinado átomo), uma vez que ambos afetam a proximidade entre os segmentos de cadeia e conseqüentemente a intensidade das forças secundárias. As forças de Van der Waals podem ser de três naturezas distintas:

1) **Interações dipolo induzido-dipolo induzido ou interações de dispersão de London:** São interações de caráter universal pois está presente em todos os tipos de moléculas, inclusive nos polímeros. Essas interações ocorrem entre moléculas que não apresentam momento dipolo resultante, ou seja, moléculas apolares. O que acontece é que a nuvem eletrônica de cada momento não é estática. Ao contrário, é comum ocorrer descolamento dessa nuvem eletrônica provocando um momento dipolo momentâneo, caracterizado pela formação de cargas parciais (δ^+ e δ^-), que por sua vez, irá induzir a formação de um dipolo em uma outra molécula, resultando em interações físicas entre as moléculas apolares. As interações dipolo induzido-dipolo induzido são mostradas esquematicamente na Figura 2.30.

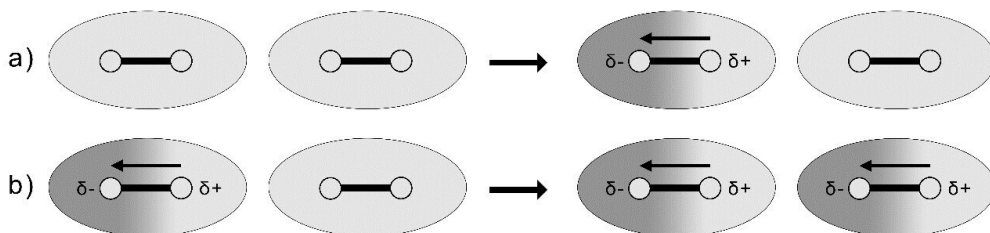


Figura 2.30 – Interações de dispersão de London dada por a) deslocamento da nuvem eletrônica de uma molécula apolar e b) indução do dipolo em molécula apolar adjacente.

2) **Interações dipolo permanente-dipolo permanente ou interações de Keesome:** Esse tipo de interação intermolecular ocorre com moléculas que apresentam momento dipolo permanente. Esse momento dipolo é proveniente da diferença de eletronegatividade dos átomos constituintes da molécula, causando uma distribuição assimétrica de carga na molécula. Assim, essa molécula apresenta cargas parciais bem definidas e permanentes. As interações físicas são dadas, então, por forças de atração e repulsão eletrostática, como pode ser visto na Figura 2.31.

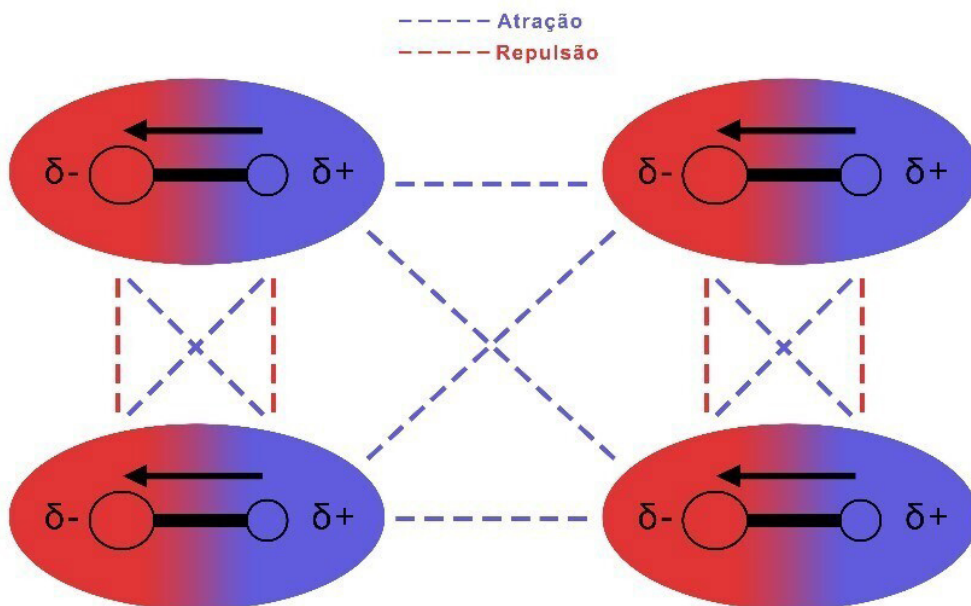


Figura 2.31 – Interações de Keesome dada entre moléculas polares que apresentam interações físicas eletrostáticas entre si.

Um tipo específico de interações dipolo permanente-dipolo permanente são as chamadas Ligações de Hidrogênio. Esse tipo de interação tem o mesmo princípio daquelas vistas nas interações de Keesome com a ressalva de que o polo positivo envolvido é sempre referente ao hidrogênio de uma molécula. Esse hidrogênio interage com

átomos correspondentes ao dipolo negativo de uma molécula adjacente, usualmente são Flúor, Oxigênio e Nitrogênio, formando a ligação de hidrogênio;

3) **Interações dipolo permanente-dipolo induzido ou Interações de Debye:** As interações de Debye são interações físicas que ocorrem entre moléculas apolares e moléculas polares, ou seja, moléculas com dipolo resultante nulo e permanente, respectivamente. Nesse caso, a molécula polar induz a formação de um dipolo resultante diferente de zero na molécula apolar, formando um dipolo induzido. Após a formação do dipolo, interações físicas de atração e repulsão ocorrem entre as moléculas envolvidas. Esse tipo de interação é mostrado na Figura 2.32.

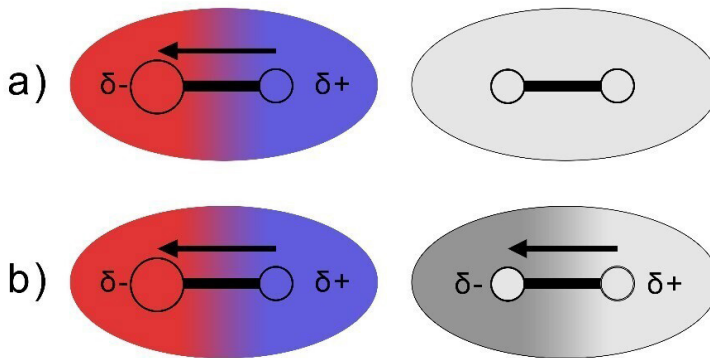


Figura 2.32 – Interações de Debye em que a) uma molécula polar interage com uma molécula apolar e b) induz um momento dipolo na molécula apolar.

Diversos exemplos da influência das forças moleculares nos polímeros podem ser dados. Por exemplo, na condição ambiente, as substâncias metano, etano e eteno são todas gasosas, enquanto o hexano e octano são líquidos e o polietileno é um sólido. Essa tendência na mudança do estado físico dessas substâncias na condição ambiente se deve principalmente a um aumento na massa molar de cada substância e no aumento das forças moleculares à medida que o comprimento da cadeia aumenta.

Outro exemplo da influência das forças moleculares é em relação a cadeias poliméricas apolares. Os segmentos de cadeia em polímeros apolares, como o polietileno e o polipropileno são atraídos uns aos outros por forças intermoleculares fracas resultantes da interação envolvendo dipolos induzidos. As forças de dispersão de London são as principais forças presentes entre as cadeias em muitos termoplásticos e elastômeros. No entanto, as principais ligações intermoleculares em polímeros termofixos são as forças primárias covalentes.

Em relação a polímeros com momento dipolo resultante, os segmentos de cadeia em polímeros fortemente polares, como poli(álcool vinílico) e a celulose, são atraídos uns aos outros por ligações de hidrogênio, nas quais os átomos de oxigênio em um segmento são atraídos pelos átomos de hidrogênio de outro segmento da macromolécula. As ligações de hidrogênio intermoleculares geralmente estão presentes em fi-

bras, como algodão, lã, seda, poliamidas (PA), poliacrilonitrila (PAN), poliésteres e poliuretanos (PUs).

2.6.3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Devido à energia cinética inerente as cadeias poliméricas, sua fração amorfa se encontra em movimento constante. A mobilidade dos segmentos moleculares é reduzida em menores temperaturas de forma reversível. A temperatura na qual esse movimento dos segmentos moleculares da cadeia polimérica amorfa se torna significativo é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g). Alterações na temperatura de transição vítrea de um polímero e consequentemente na mobilidade dos segmentos de cadeia impacta em diversas propriedades dos materiais polímeros como seu comportamento mecânico e em seu processo de cristalização.

Diversas abordagens termodinâmicas e cinéticas são empregadas para compreender e mensurar a variação nas propriedades à medida que um polímero passa do estado vítreo (abaixo da temperatura de transição vítrea) para o estado borrachoso (acima da temperatura de transição vítrea). Esses envolvem o coeficiente de expansão, a compressibilidade, o índice de refração e a capacidade calorífica.

A Tabela 2.8 mostra a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f) de alguns polímeros.

Tabela 2.8 – Temperaturas T_g e T_f para alguns polímeros

Polímero	Sigla	T_g (°C)	T_f (°C)
Poliamida 6	PA 6	47 – 57	220
Poliamida 6,6	PA 6,6	47 – 57	269
Poli(amida-imida)	PAI	277	—
Policarbonato	PC	150	—
Poli(éter éter cetona)	PEEK	137 – 152	335 – 395
Polietileno de alta densidade	PEAD	—	146
Polietileno de baixa densidade	PEBD	(-133) – (-103)	105 – 115
Politereftalato de etileno	PET	69 – 115	265
Cis-1,4-poliisopreno	IR	(-74) – (-69)	36
Polimetilmetacrilato atático	PMMA	106 – 113	—
Polipropileno isotático	PP	2 – 11	186
Poliestireno atático	PS	100	—
Politetrafluoretileno	PTFE	120	327 – 345
Poli(álcool vinílico)	PVOH	48 – 72	156 – 191
Poli(acetato de vinila)	PVAc	24 – 31	175
Poli(cloreto de vinila)	PVC	71 – 98	210 – 310

2.6.4 CRISTALINIDADE

A estrutura química determina a facilidade de um material polimérico sofrer o processo de cristalização e apresentar uma microestrutura composta por regiões amorfas e cristalinas. Em geral, a facilidade de cristalização de um polímero está associada a uma estrutura macromolecular simétrica que permite um empacotamento próximo dos segmentos de cadeia. A cristalinidade também é favorecida por interações intermoleculares intensas (forças secundárias). Assim, polímeros como o polietileno de alta densidade (PEAD) e o politetrafluoretileno (PTFE) que apresentam cadeias altamente simétricas têm uma alta tendência para formar sólidos de elevada cristalinidade. Já o policloreto de vinila (PVC) atático, com seu átomo de cloro assimétrico, tende a apresentar uma grande fração amorfa e o cloreto de polivinilideno (PVDC), com seus dois átomos de cloro, tende a apresentar uma grande fração cristalina, uma vez que os átomos de cloro são simétricos. O efeito das interações intermoleculares pode ser constatado no poli(álcool vinílico) (PVOH) atático que é parcialmente cristalino, mesmo apresentando uma cadeia assimétrica. Essa tendência a cristalização do PVOH é atribuída à presença de ligações de hidrogênio intermoleculares.

De forma geral, as interações intermoleculares também impactam muitas propriedades, incluindo a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f). O PEAD, embora altamente simétrico, tem uma temperatura de fusão da fase cristalina baixa (135 °C), enquanto o náilon 66, simétrico e que apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares, exibe uma temperatura de fusão da fase cristalina (T_f) de aproximadamente 270 °C.

2.6.5 POLÍMEROS EM SOLUÇÃO

A formação de uma solução polimérica ocorre por meio da dissolução das macromoléculas do polímero no estado sólido em um solvente líquido. Essa dissolução é entendida como sendo a separação das interações intermoleculares, como as interações de dispersão de London, interações de Kessome, interações de Debye e as ligações de hidrogênio.

O mecanismo de solubilização do polímero se dá em duas etapas. A primeira delas consiste na difusão das moléculas do solvente para o polímero, formando um gel (sistema em que uma fase líquida – solvente – está dispersa em uma fase sólida – polímero). A segunda etapa consiste na desintegração do gel formado devido ao excesso de moléculas do solvente no polímero que leva à separação das cadeias, rompendo as forças intermoleculares. Dessa forma, as cadeias poliméricas são separadas umas das outras dando origem a uma solução verdadeira.

A solubilização é influenciada tanto por fatores físicos do polímero, como cristalinidade, densidade e intensidade das forças intermoleculares e massa molar, quanto por fatores químicos do solvente e do polímero, como sua polaridade.

As características físicas de cristalinidade, intensidade das interações intermoleculares e massa molar, de modo geral, aumentam a dificuldade de solubilização dos polímeros quanto mais pronunciadas essas características forem. Por outro lado, a solubilidade depende da afinidade química entre o polímero e o solvente. Solventes que apresentarem similaridade nas forças de dispersão (δD), de Debye e de Kessome (δP) e nas ligações de hidrogênio (δH) com os polímeros são considerados bons solventes.

Nesse sentido, um solvente é considerado bom solvente quando é compatível com o polímero e é capaz de solubilizá-lo facilmente, dispersando as cadeias de modo que as interações entre o solvente e o polímero superam as interações intermoleculares das moléculas poliméricas. Do contrário, quando o solvente não consegue dissolver o polímero, por não ser compatível de modo que as interações solvente-polímero não superam as interações polímero-polímero, o solvente é considerado um mau solvente.

Para mensurar se um solvente é apropriado para solubilizar determinado polímero é utilizado o chamado parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade é uma estimativa da facilidade em separar as moléculas de uma substância. Para polímeros, esse parâmetro está associado ao processo de solubilização, pois assim se tem a separação das moléculas até redução drástica na intensidade das interações intermoleculares.

Ou seja, a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero deve ser pequena para que seja possível ocorrer de forma eficiente o processo de solubilização. A magnitude da diferença dos parâmetros, geralmente, é menor que a unidade. Porém, de acordo com a Teoria de Hildebrand, para muitos polímeros, essa diferença pode ser maior, chegando a um valor de 1,7.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos um breve histórico sobre os materiais poliméricos, as definições e suas principais classificações. Foram também discutidas e apresentadas as regras de nomenclatura. Ainda foram apresentados os principais aspectos da estrutura dos materiais poliméricos e suas propriedades. As diferentes aplicações de nanoestruturas poliméricas, foco deste livro em questão serão apresentadas nos demais capítulos. Espera-se que esse capítulo sirva de base teórica para auxiliar na compreensão dos demais capítulos e que possa motivar a todos os interessados a buscar aprofundar seu conhecimento nos materiais poliméricos nas obras apresentadas ao longo do texto.

2.8 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Qual a definição de polímero, oligômero, mero e monômero?

Questão 2

Como os materiais poliméricos podem ser classificados em relação às suas propriedades mecânicas?

Questão 3

Toda molécula de baixa massa molar pode ser utilizada como monômero em uma reação de polimerização? Justifique

Questão 4

Qual a diferença entre polímeros biodegradáveis, biobaseados e bioplásticos?

Questão 5

Explique as principais diferenças entre a polimerização em etapas (policondensação) e em cadeia (poliadição).

Questão 6

Cite duas classificações em relação à arquitetura molecular dos materiais poliméricos. Correlacione cada uma delas com as propriedades do material.

Questão 7

Como a presença de ligações cruzadas interferem nas propriedades térmicas de um polímero?

Questão 8

Correlacione estrutura e propriedade de polímeros no estado sólido e em solução.

REFERÊNCIAS

1. Morawetz, H. *Polymers: The Origins and Growth of a Science*; Dover Publications: Nova Iorque, 2002.
2. Andrade, C.; Dias, M.; Lucas, E.; Oliveira, C.; Tabak, D. *Compêndio de Nomenclatura Macromolecular*; E-papers: Rio de Janeiro, 2002.
3. Mano, E. B.; Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*; Edgar Blücher: São Paulo, 1999.
4. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; McNaught, A. D.; Wilkinson, A., Eds.; 2nd ed.; Blackwell Science: Oxford, 1997.
5. Odian, G. *Principles of Polymerization*; 4th ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 2004.
6. Oliveira, C. M. F.; Coutinho, F. M. B. *Reações de Polimerização em Cadeia - Mecanismo e Cinética*; Interciência: Rio de Janeiro, 2006.
7. Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis*:

- Theory and Practice; Springer: Berlin, 2013.
8. Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. Polymer Chemistry; Springer: Berlin, 2017.
 9. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 13230: Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia; 2008.
 10. Billmeyer, F. W. Textbook of polymer science; 3rd ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 1984.
 11. Canevarolo Jr., S. V Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros; Artliber Editora: São Paulo, 2006.
 12. Young, R. J.; Lovell, P. A. Introduction to Polymers; 3rd ed.; CRC Press: Nova Iorque, 2011.
 13. Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science; 4th ed.; Wiley-Interscience: Nova Iorque, 2005.
 14. Rubinstein, M.; Colby, R. H. Polymer Physics; Oxford University Press: Oxford, 2003.
 15. Bretas, R. E. S.; D'Ávila, M. A. Reologia De Polimeros Fundidos; 2nd ed.; EdUFSCar: São Carlos, 2006.
 16. Seymour, R. B.; Carraher, C. E. Structure—Property Relationships in Polymers; Springer US: Boston, 1984.

SOBRE OS AUTORES



Caio Vinicius Lima Natarelli: Engenheiro de materiais formado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ (2017) e mestre em Engenharia de Biomateriais pela Universidade Federal de Lavras – UFLA (2019). Atualmente é aluno de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais, com foco em polímeros e biopolímeros.



Juliano Elvis Oliveira: Doutor em Ciência e Engenharia de pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2011). Atualmente é professor na Universidade Federal de Lavras onde atua em cursos de graduação e pós-graduação em química e engenharia. Tem experiência na área de polímeros biodegradáveis e biopolímeros, nanoestruturas poliméricas e liberação controlada.



Luiz Henrique Capparelli Mattoso: possui graduação em Engenharia de Materiais, com mestrado e doutorado (1993) em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. Tem especialização na França, e EUA e pós-doutorado em Nanotecnologia no Departamento de Agricultura dos Estados Unidos pelo programa Labex (Laboratório da Embrapa no Exterior). Trabalhou com o Prof. Dr. Alan MacDiarmid, laureado com o Prêmio Nobel de Química de 2000, com o qual publicou artigos em revistas especializadas. É pesquisador da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária desde 1994, já foi chefe de PeD e chefe-geral da unidade. Já orientou/supervisionou uma centena de alunos de doutorado e mestrado e pós-doutorandos. Coordenou vários projetos de pesquisa de âmbito Nacional, em particular a Rede de Pesquisa em Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Tem atuado nos seguintes temas: nanotecnologia, polímeros condutores, biopolímeros, bionanocompósitos, sensores, biomateriais, nanofibras, nanocelulose, borracha natural e desenvolvimento de materiais poliméricos de fonte renovável.



Mayara de Oliveira Santos: Mestranda no programa de pósgraduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Lavras, na linha de pesquisa de Materiais e o Meio Ambiente. Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Lavras (UFLA) em que recebeu o prêmio de mérito acadêmico por ter se destacado com o melhor desempenho do curso. Tem experiência como monitora na disciplina de Laboratório de Física A. Foi membro do núcleo de estudos Grupo Interdisciplinar de Cerâmicos. Atuou como bolsista no Programa Institucional de Bolsas em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI/CNPq) em um projeto com ênfase em materiais cerâmicos intitulado: Influência do teor de caco em formulação de frita no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Exerceu atividade profissional em estágio extracurricular na área de processamento de polímeros para produção de embalagens.

CAPÍTULO 3

BIOPOLÍMEROS, PROCESSAMENTO E APLICAÇÕES

Filipe Habitzreuter,¹ Amanda Grizzo Gabriel,¹ Leonardo Henrique Semensato,¹
Danilo Martins dos Santos,² Sérgio Paulo Campana Filho¹

3.1 INTRODUÇÃO

Os biopolímeros constituem uma importante classe de polímeros que atrai crescente atenção e interesse tanto de pesquisadores quanto de indústrias. Em contraste com polímeros sintéticos, que são produzidos a partir de derivados de petróleo, portanto de fontes não renováveis, os biopolímeros são produzidos por organismos vivos, como plantas, animais e fungos, *via* processos metabólicos intracelulares complexos que envolvem reações catalisadas por enzimas e reações de polimerização.¹ É importante destacar que alguns autores incluem, nessa categoria, polímeros sintetizados a partir de matérias-primas de origem natural,² como poli(acetato de vinila) (PVA), poli(ácido láctico) (PLA) e polietileno, desde que produzido a partir de bioetanol, e também podem incluir aqueles que são biodegradáveis. No entanto, no desenvolvi-

1 Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – Avenida Trabalhador São Carlense, 400 – CEP: 13560-590, São Carlos, SP, Brasil

2 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Instrumentação – Rua XV de Novembro, 1452 – CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

mento deste capítulo o termo biopolímeros será empregado para identificar os polímeros produzidos por organismos vivos, exceto quando especificado.

Dentre os mais importantes e abundantes biopolímeros, destacam-se os polissacarídeos (por exemplo, celulose, amido, quitina, quitosana, alginatos, ácido hialurônico), as proteínas (colágeno, gelatina, zeína, fibroína), os polinucleotídeos, os poli-isoprenos (borracha natural) e os poliésteres (poli(b-hidroxibutirato)/PHB, poli(b-hidroxivalerato)/PHV, poli(hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV)³. Além da ampla disponibilidade e do fato de serem obtidos de fontes renováveis, os polissacarídeos e as proteínas têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de novos materiais com importantes aplicações em várias áreas, em função de suas características estruturais, propriedades físico-químicas e atividades biológicas, com destaque para biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade.

As fontes naturais, processos de extração, aspectos importantes sobre a caracterização estrutural e físico-química de alguns dos principais biopolímeros, bem como de derivados obtidos por modificações químicas, são desenvolvidos neste capítulo. Técnicas de processamento, como eletrofiação, fiação por sopro e impressão 3D são brevemente descritas e suas aplicações na preparação de materiais funcionais nanoestruturados à base de polissacarídeos, sobretudo quitina e quitosana, são discutidas. Questões conceituais são apresentadas ao fim do capítulo, de maneira que o leitor possa aferir a assimilação do conteúdo desenvolvido.

3.2 PRINCIPAIS BIOPOLÍMEROS: FONTES, ESTRUTURAS, PROPRIEDADES E PROCESSABILIDADE

Nesta seção são discutidas as principais características de biopolímeros com ênfase em polissacarídeos e proteínas, destacando os aspectos mais importantes relacionados ao emprego dessas macromoléculas, como matérias-primas para elaboração de novos materiais.

3.2.1 POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são polímeros formados por longas cadeias de carboidratos unidos por ligações glicosídicas, as quais podem ser lineares, ramificadas, enxertadas ou reticuladas, constituindo classe numerosa e diversificada. Apresentam elevada abundância na natureza, atuando como reservas energéticas e na sustentação e proteção mecânica em plantas, como são os casos de amido e celulose, respectivamente. Além disso, são responsáveis por funções estruturais em artrópodes e membranas celulares de fungos e leveduras, como são os casos de quitina e quitosana, respectivamente, tendo alta taxa natural de renovação.

3.2.1.1 Celulose

A celulose (Figura 3.1a) é um dos biopolímeros mais abundantes na biosfera, ao lado de amido e lignina, sendo encontrada, principalmente, nas células de plantas, mas também em algas, fungos e bactérias.⁴ A celulose é formada por unidades de monossacarídeo β -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) (Figura 3.1a).⁵⁻⁸ Na celulose nativa, denominada celulose I, os grupos hidroxila tendem a formar numerosas ligações hidrogênio, inter e intramoleculares, resultando em cristaltitos monocínicos e tricínicos intercalados com regiões amorfas.^{6,8} Tais interações resultam na insolubilidade da celulose em água e baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos, tornando o processamento desse polímero um desafio.⁹ Além disso, como outros polissacarídeos, a celulose não é termoplástica e sofre degradação quando processada termicamente.¹⁰ Nesse sentido, diversas estratégias têm sido adotadas para melhorar a processabilidade desse polímero. Dentre elas, pode-se citar a dissolução da celulose em soluções de líquido iônico e, após o processamento, regeneração em um não solvente.^{10,11} Isso permite a aplicação de diferentes técnicas de processamento baseadas em solução, incluindo fundição, moldagem, fiação úmida e eletrofiação. Contudo, o uso de líquidos iônicos apresenta como principal desvantagem o elevado custo, dificultando aplicações em larga escala¹¹. A despolimerização controlada de celulose, *via* reações de hidrólise (principalmente pela ação de ácidos devido à elevada susceptibilidade dos polissacarídeos em geral) e métodos físicos como trituração a seco, cisalhamento, tratamento com irradiação de ultrassom de alta intensidade, resulta em produtos mais solúveis e melhor processabilidade. No entanto, também resulta na degradação de importantes propriedades do polímero, principalmente aquelas estreitamente relacionadas com seu elevado grau de polimerização, isto é, com sua natureza macromolecular.

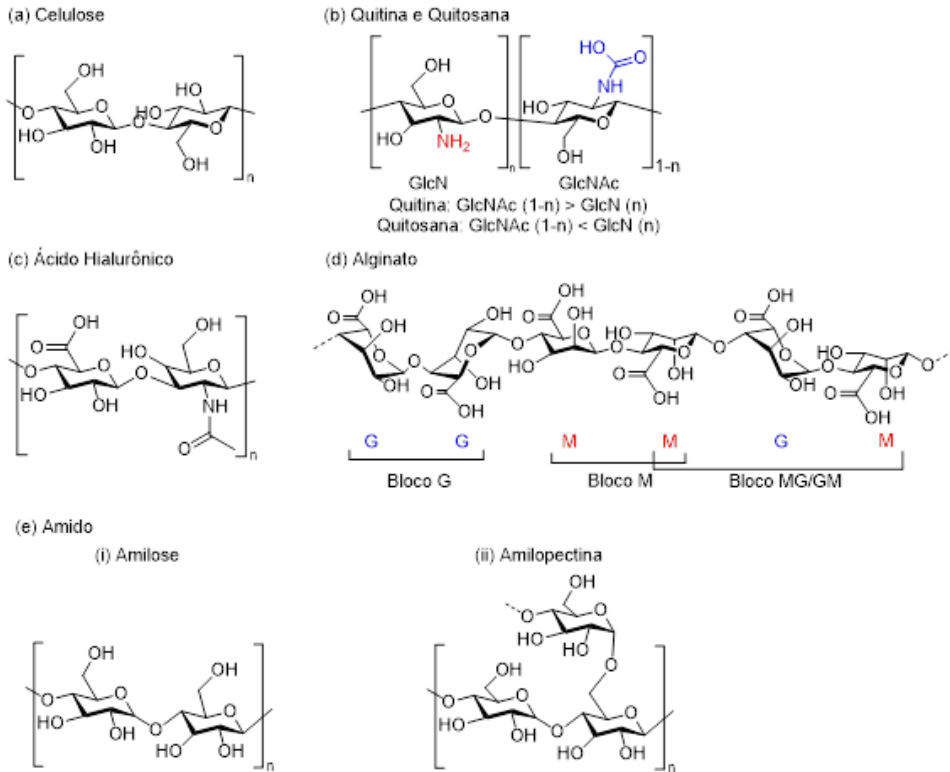


Figura 3.1 - Estruturas idealizadas das unidades repetitivas de celulose (a), quitina e quitosana⁶ (b), ácido hialurônico¹² (c), alginato¹³ (d), e do amido¹⁴ (e): (i) amilose; (ii) amilopeptina¹⁵.

Outra importante estratégia visando melhorar a processabilidade da celulose consiste em sua derivatização, a qual se dá por meio de reações químicas (por exemplo, carboximetilação, hidroxipropilação). Os grupos hidroxilas ligados aos carbonos 2, 3 e 6 das unidades glucopiranosose são os principais sítios em tais reações, que resultam na introdução de novas funções químicas nas cadeias de celulose e, conseqüentemente, na alteração de suas propriedades físico-químicas^{9,16}. De acordo com as novas funcionalidades resultantes das reações executadas, alguns derivados de celulose apresentam solubilidade em solventes comuns, incluindo a água¹⁶. Entretanto, a maioria das reações de derivatização de celulose se dá em meio heterogêneo, ou seja, partículas sólidas de celulose são suspensas no meio contínuo que contém os reagentes, de maneira que a acessibilidade aos sítios reativos das cadeias poliméricas é diferente no que tange aos domínios amorfos e cristalinos, sendo que aqueles dos domínios amorfos são muitos mais acessíveis. Em geral, tais reações heterogêneas resultam em produtos não uniformes no que diz respeito aos *locais* das modificações químicas e à extensão que a reação se deu, o que pode resultar em irreprodutibilidade de propriedades. Assim, o desenvolvimento de metodologias e rotas reacionais que permitam superar tais dificuldades segue sendo um campo muito ativo de pesquisas na área.⁹

Em geral, sistemas nanoestruturados à base de polissacarídeos são obtidos a partir da aplicação da estratégia denominada “*top-down*” ou “*disassembly*”, expressões que indicam que são empregados procedimentos que visam “desmontar” a complexa rede macromolecular nativa e isolar especificamente os elementos dos domínios cristalinos com dimensões nanométricas. Assim, nanoestruturas derivadas da celulose nativa, ou pré-processada via tratamentos físico-químicos e biológicos, podem ser obtidas pela execução de reações de acidólise empregando soluções concentradas de ácidos fortes, sendo que H_2SO_4 e HCl são os mais comumente empregados. Como nas já citadas reações heterogêneas de derivatização, a acidólise ocorre predominantemente nos domínios amorfos, os quais são hidrolisados e, devido ao seu baixo grau médio de polimerização (\overline{GP}), eliminados por lavagens enquanto o sólido insolúvel é constituído por nanoestruturas. Assim, nanocristais e nanofibras de celulose vêm sendo obtidos via acidólise e amplamente processados na forma de hidrogéis, filmes, aerogéis, e não tecidos, bem como em combinação com outras macromoléculas, para gerar materiais com propriedades físico-químicas, funcionalidades e atividades biológicas e mecânicas superiores.^{4,17,18}

3.2.1.2 Quitina e quitosana

Quitina é encontrada como elemento estrutural em invertebrados, por exemplo, em artrópodes, moluscos, anelídeos e celenterados, bem como nas paredes celulares de alguns fungos do grupo dos zigomicetos, ascomicetos, deuteromicetos e basidiomicetos, além de esponjas de água doce.^{19–21} A enorme diversidade de seres vivos em que é encontrada torna a quitina o biopolímero com a segunda maior taxa de renovação natural anual, inferior somente à da celulose.²² Sua enorme incidência em animais marinhos é responsável pela chamada “neve marinha”, fenômeno de deposição de matéria orgânica no fundo dos oceanos.²³

A quitina é formada por unidades 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcN) e 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcNAc) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (Figura 3.1b), em que há amplo predomínio de unidades GlcNAc.^{19,24} Na natureza, a quitina pode estar associada com proteínas, pigmentos e minerais, como nas carapaças de crustáceos, o que requer, nestes casos, que sejam executadas sequências de tratamentos químicos e físico-químicos, visando ao isolamento do polissacarídeo.²⁵ A quitina ocorre como estruturas polimórficas, a saber α , β e γ , as quais resultam de diferentes orientações espaciais das cadeias poliméricas nos domínios cristalinos, e que afetam fortemente as propriedades físico-químicas e atividades biológicas do polímero.²⁰

Como a celulose, a quitina é insolúvel em meios aquosos e na maioria dos solventes orgânicos comuns, e também é susceptível à degradação térmica, o que impõe severas limitações quanto a sua processabilidade. Assim, também no caso de quitina são empregadas com sucesso as estratégias visando à obtenção de nanoestruturas via acidólise²⁰ e derivatização química,^{19,26} as quais resultam em importantes vantagens para o processamento. Nanocristais de quitina, também conhecidos como *whiskers*, são pre-

parados, principalmente, através da acidólise, mas também por oxidação mediada por radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO).²⁷ As nanoestruturas resultantes são facilmente processadas para formar filmes,²⁸ membranas porosas,²⁹ além de serem utilizadas como agentes de reforço em matrizes poliméricas.³⁰

A *N*-desacetilação da quitina em meio fortemente alcalino sob diferentes condições reacionais quanto ao tempo e temperatura resulta na formação de quitosanas, copolímeros lineares formados por unidades 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcN) e 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose (GlcNAc) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), com predomínio de unidades GlcN (Figura 3.1b).^{31,32} O uso do termo quitosanas se justifica, conforme o entendimento da *European Chitin Science*, pois a escolha da quitina de partida pode gerar produtos diferentes. Tais propriedades da quitina incluem: (i) *sua polimorfa* (alfa- ou beta-); (ii) *grau médio de acetilação* (GA), que corresponde ao número médio de unidades GlcNAc na cadeia do polímero; (iii) *grau médio de polimerização* (GP); e (iv) *as condições empregadas na reação de N-desacetilação* – principalmente temperatura e tempo. Com isso, o produto resultante apresentará diferentes (GA), (GP), e diferentes distribuições de unidades GlcN e GlcNAc ao longo das cadeias. Conseqüentemente, as propriedades físico-químicas e atividades biológicas das quitosanas podem ser diferentes.^{33,34}

Embora possa ser encontrada em alguns fungos, a quitosana é produzida industrialmente a partir da *N*-desacetilação de alfa-quitina, majoritariamente extraída de carapaças de crustáceos e cascas de camarões³⁵ originadas do processamento industrial de frutos do mar.^{19,31,36,37} Diferentemente de quitina, e dependendo de GA e GP, quitosanas são solúveis em soluções aquosas diluídas de diversos ácidos (e. g. ácido acético, ácido clorídrico), em geral quando $\text{pH} < \text{pKa}$ dos grupos amino das unidades GlcN, como consequência da ocorrência de numerosas cargas positivas devido à protonação dos grupos amino, favorecendo o processamento do polímero.³⁸

Quitosanas exibem interessantes atividades biológicas, como biodegradabilidade, atoxicidade e bioatividade,^{39–41} o que tem sido amplamente investigado para fundamentar aplicações em diferentes setores, como em Biomedicina, Farmácia e de Alimentos. A execução de modificações químicas, principalmente nos grupos hidroxila e amino das unidades estruturais de quitosana, permite a preparação de derivados com diferentes características, propriedades e atividades, a depender das rotas reacionais e reagentes empregados. Dispondo de vasta gama de reagentes e rotas reacionais, é possível preparar derivados de quitosana com natureza hidrofóbica,⁴² hidrofílica,⁴³ anfifílica,⁴⁴ aniônica,⁴⁵ catiônica³² e anfotérica.⁴⁶ As reações de derivatização de quitosana almejam conferir novas propriedades físico-químicas, como solubilidade em ampla faixa de pH e capacidade de micelização, ou potencializar atividades preexistentes, inclusive atividade antimicrobiana.³⁸ Assim, por exemplo, os derivados de quitosana resultantes de reações com cloreto de glicidiltrimetilamônio³² e poli(etilenoglicol),⁴³ são hidrossolúveis em ampla faixa de pH ($2 < \text{pH} < 11$), enquanto a reação de quitosana com cloreto de palmitoila resulta em derivado hidrofóbico que forma micelas nas condições adequadas.⁴³

Os derivados de quitosana vêm sendo amplamente explorados visando à preparação de materiais nanoestruturados com elevado potencial para aplicações como carreadores de fármacos,^{43,47} curativos para lesões de pele³² e géis termorreversíveis para aplicações tópicas.⁴³

3.2.1.3 Ácido hialurônico

O ácido hialurônico (AH), encontrado na matriz extracelular (MEC) de diferentes tecidos conjuntivos como principal elemento macromolecular estrutural e funcional contribui para a regulação do balanço hídrico, atua como lubrificante e amortecedor e, ao mesmo tempo, atua como supressor de radicais livres.⁴⁸ É um copolímero linear que consiste em unidades dissacarídicas alternadas de ácido α -1,4-D-glucurônico e β -1,3-N-acetil-D-glucosamina, unidas por ligações do tipo β (1 \rightarrow 3) e β (1 \rightarrow 4) (Figura 3.1c).¹³

É frequentemente referido como hialuronato, uma vez que está presente *in vivo* na forma hidrossolúvel salina, *i. e.* como poliânion.⁴⁹ É produzido em escala industrial a partir de tecidos animais (*e. g.* crista de galo) ou fermentação microbiana,⁵⁰ enquanto a obtenção de AH de grau de pureza médico demanda o emprego de técnicas de separação, como digestão por proteases, ultrafiltração por membrana, precipitação por adição de não solvente e liofilização, as quais são necessárias para isolar AH de outros biopolímeros e moléculas às quais está complexado.⁵¹

De maneira similar a outros polímeros, as propriedades físico-químicas e biológicas do ácido hialurônico são dependentes de sua massa molar, a qual é fortemente influenciada pela fonte e também pelos procedimentos de extração e isolamento.⁵¹ Em função de sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividades, AH é considerado uma matéria-prima promissora para várias aplicações médicas e cosméticas. Atualmente, AH é amplamente utilizado em ortopedia, cicatrização de feridas, terapias regenerativas, liberação controlada de drogas, implantes e produtos antienvhecimento.^{48,51,52}

3.2.1.4 Alginato

Alginatos ocorrem em algas marinhas marrons (*e.g.* *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum*, *Macrocystis pyrifera*), atuando como proteção e também como elemento capsular em algumas bactérias (*e.g.* *Azotobacter vinelandii*).⁴⁸ Os alginatos são constituídos por unidades de ácido β -D-manurônico (M) e ácido α -L-gulurônico (G) unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) (Figura 3.1d), distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia do polímero.¹⁴ Muitos autores se referem a esse polissacarídeo como alginatos para destacar a grande variabilidade no comportamento físico-químico em decorrência de alguns fatores como composição, massa molar, proporções e sequência de ligação das unidades M e G, relacionada a condições ambientais da fonte e mudanças climáticas relevantes.^{14,53} Essa variabilidade está demonstrada na

Figura 3.1d, onde são apresentados os blocos que podem formar diferentes alginatos (blocos G, M e MG).

Os alginatos são geralmente extraídos a partir de algas marrons e os processos de extração industrial são baseados na imersão de algas marinhas acidificadas em uma solução de carbonato de sódio para converter o ácido alginico insolúvel em alginato de sódio, que é hidrossolúvel.^{14,53} Em função de suas propriedades singulares, principalmente a capacidade de promover gelificação e atuar como espessante de soluções, bem como ser empregado como suporte de imobilização, os alginatos são amplamente utilizados nas indústrias alimentícias, de cosméticos, farmacêutica, têxtil e de papel. Alguns estudos *in vivo* relataram imunogenicidade e respostas inflamatórias, provavelmente devido à impurezas (metais pesados, endotoxinas, proteínas e compostos polifenólicos) presentes na amostra de alginato investigada. Assim, especialmente para determinadas aplicações biomédicas e farmacêuticas, é importante que os procedimentos de purificação sejam criteriosamente desenhados e executados, de modo a eliminar contaminantes o tão completamente quanto possível, e para garantir um controle aceitável sobre suas propriedades físico-químicas e taxa de biodegradação.^{54,55}

3.2.1.5 Amido

O amido é o polissacarídeo de reserva encontrado em diversas espécies vegetais, sendo sua estrutura formada por macromoléculas de amilose e amilopectina.^{56,57} A amilose é um polímero de cadeia linear formado por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 (Figura 3.1e-i), enquanto que a amilopectina apresenta estrutura ramificada e é composta por unidades de glicose unidas linearmente em α -1,4 e cadeias laterais de glicose com ligações α -1,6 nos pontos de ramificação (Figura 3.1e-ii).⁵⁷ A proporção amilose/amilopectina depende principalmente da fonte botânica, variedades de uma mesma espécie e do grau de maturação da planta e exerce grande influência nas propriedades físico-químicas do amido.^{56,57}

O baixo custo, a abundância e a ampla distribuição geográfica tornam o amido uma promissora matéria-prima para o desenvolvimento de materiais.^{58,59} Adicionalmente, a grande versatilidade do amido em termos de processabilidade justifica o grande interesse nesse biopolímero para aplicações em diversos setores industriais como o alimentício, farmacêutico, têxtil e petrolífero.⁵⁹ Isso ocorre pois o amido é solúvel em solventes não tóxicos e pode ser processado na presença de plastificantes por meio de técnicas tradicionais de processamento de polímeros, como extrusão e moldagem por injeção. Algumas dessas aplicações incluem o uso do amido para o desenvolvimento ou formulação de emulsificantes, estabilizantes, ligantes, agentes gelificantes, coagulantes, lubrificantes, formadores de filme, espessantes e agentes de suspensão.^{59,60} Além disso, o amido pode ser processado para formar materiais termoplásticos,⁶¹ comestíveis e totalmente biodegradáveis.⁶²

3.2.2 PROTEÍNAS

3.2.2.1 Colágeno

O colágeno é a proteína mais comum em mamíferos e desempenha um papel estrutural fundamental em muitos tecidos, incluindo ossos, cartilagens, córnea, ligamentos, pele, dentes e tendões.⁶³ A unidade básica do colágeno é o tropocolágeno que, por sua vez, apresenta estrutura composta por três cadeias polipeptídicas entrelaçadas em formato helicoidal triplo. A sequência de aminoácidos no colágeno é caracterizada por unidades tripeptídicas Gly-X-Y, sendo que um resíduo de glicina (Gly) está disposto a cada três repetições de (Gly-X-Y)_n e X e Y correspondem, frequentemente, aos aminoácidos prolina (Pro) e hidroxiprolina, respectivamente.⁶⁴ Atualmente são conhecidos 28 tipos de colágeno, os quais diferem em termos de composição e sequência de aminoácidos, bem como nos arranjos estruturais das cadeias polipeptídicas (*i.e.* diferenças na extensão das triplas hélices e capacidade de formação de fibras e fibrilas), denominados por algarismos romanos (Tipos I a XXVIII), sendo o colágeno de tipo I o mais comum.⁶³

A composição e arranjo estrutural dos colágenos ditam suas propriedades físico-químicas e reológicas.⁶⁵ O colágeno é obtido a partir de diversas espécies animais (por exemplo bovinos, suínos e peixes) e tem ampla aplicação na indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia, bem como em aplicações biomédicas em função de sua atoxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade.^{63,66} O colágeno é insolúvel em água e, em algumas aplicações, seu uso requer a desnaturação da estrutura proteica. Isso se dá através de métodos de desnaturação envolvendo tratamentos químicos ou térmicos que resultam na produção da gelatina e do colágeno hidrolisado.⁶⁷

3.2.2.2 Zeína

A zeína é a principal proteína de armazenamento encontrada no milho (*Zea mays*), sendo composta por 17 aminoácidos, dos quais os principais são ácido glutâmico (21-26%), que confere caráter hidrofílico, leucina (20%), prolina (10%) e alanina (10%), responsáveis pelo caráter hidrofóbico.⁶⁸ Com base nas massas molares e solubilidade dos peptídeos que a formam, a zeína pode ser classificada em α -, β -, δ - e γ -zeína, sendo as α -zeínas mais abundantes e amplamente comercializadas.⁶⁹ A alta proporção de resíduos de aminoácidos apolares e a deficiência de aminoácidos básicos e ácidos são responsáveis pela insolubilidade da zeína em água, sendo que o solvente comumente utilizado para a dissolução desta proteína é solução etanol/água 70% v/v.^{68,69} A zeína possui uma variedade de aplicações em importantes setores industriais, como o de adesivos, embalagens, cerâmico, farmacêutico, cosmético e têxtil⁶⁹⁻⁷³ em função de sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, mas, principalmente, pela alta disponibilidade e baixo custo, bem como versatilidade em termos de processamento na forma de filmes, fibras, géis e membranas.⁷⁴⁻⁷⁶

3.2.2.3 Fibroína

A fibroína é uma proteína extraída, principalmente, a partir de casulos produzidos pela espécie *Bombyx mori*, popularmente conhecida como bicho-da-seda.⁷⁷ Esses casulos são formados por fibras de fibroína unidas por sericina (uma proteína responsável por manter unidas as cadeias de fibroína). A extração da fibroína se dá através de procedimento sequencial de degomagem, para remoção da sericina, dissolução das fibras fibroína em solventes orgânicos ou líquidos iônicos, diálise e liofilização.⁷⁸

A fibroína é composta por duas cadeias proteicas, sendo uma de baixa massa molar (26 kDa) e outra de massa molar bem mais elevada (390 kDa), as quais estão presentes na proporção 1:1 e são unidas através de ligações dissulfeto. As proteínas que formam a fibroína são compostas principalmente pelos aminoácidos glicina (Gly), alanina (Ala), serina (Ser) e tirosina (Tyr).⁷⁹ A fibroína é biodegradável, biocompatível, flexível e resistente à tração.

Embora insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, a fibroína pode ser processada por diversas técnicas em diferentes formas como filmes, tubos, micropartículas, nanoesferas, não tecidos, adesivos, criogéis e matrizes impressas em 3D, cujo uso vem sendo estudado em diversos setores, dentre os quais o biomédico se destaca.^{77,78}

3.3 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A escassez de recursos naturais esgotáveis e a elevada demanda global de energia, majoritariamente dependente de fontes não renováveis exceto a longuíssimo prazo, bem como o agravamento da poluição ambiental e das consequências do aquecimento global, estão levando a grave crise e preocupação mundial. Há, portanto, interesse crescente no desenvolvimento de materiais a partir de biopolímeros devido às suas bioatividades, como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, renovabilidade e sustentabilidade. O processamento desses polímeros é de extrema importância, pois permite que essas propriedades sejam aplicadas em sistemas utilizados em diversas áreas, até mesmo em atividades corriqueiras do nosso dia a dia. Entre as aplicações dos biopolímeros são relevantes aquelas associadas ao desenvolvimento de tecidos e órgãos na área de Engenharia de Tecidos, de curativos para lesões cutâneas, membranas de diálise, filtros para o tratamento de água, de elementos de eletrônica, de sistemas de liberação controlada de medicamentos e embalagens. Tais aplicações estão intimamente ligadas às características estruturais, propriedades físico-químicas e atividades biológicas dos biopolímeros, e também à sua versatilidade intrínseca que permite o processamento dos biopolímeros *via* manufatura aditiva, e como nanofibras, filmes, materiais porosos, hidrogéis, micelas e nanopartículas.

Inicialmente é importante conhecer as demandas que a aplicação desejada do material a ser produzido exige, de maneira a selecionar o polímero, a necessidade de empregar aditivos, como reticulantes e reforços, a técnica a ser usada no processamento, bem como as condições e parâmetros do processamento que, independentemente

mente da técnica selecionada, têm importante influência sobre as características e propriedades dos materiais produzidos. Assim, em geral, materiais à base de polímeros sintéticos apresentam propriedades mecânicas superiores quando comparados àqueles produzidos a partir de biopolímeros. Entretanto, a ausência de biocompatibilidade limita o emprego de muitos polímeros sintéticos, mas o processamento de blendas de polímeros sintéticos e biopolímeros, ambos biocompatíveis, resulta em promissor candidato a biomaterial com propriedades mecânicas adequadas à demanda a que será submetido,⁸⁰ Adicionalmente, o emprego de agentes reticulantes biocompatíveis pode contribuir para a melhoria de propriedades mecânicas. Também, em se tratando de biomaterial, é importante considerar a taxa de biodegradação, *i. e.*, a susceptibilidade à degradação enzimática nas condições de uso.

O objetivo deste tópico é trazer uma visão geral sobre o processamento de biopolímeros relevantes, fornecendo informações sobre a estrutura, as dificuldades encontradas e também soluções já estudadas para contornar os desafios.

3.3.1 MANUFATURA ADITIVA (IMPRESSÃO 3D)

Manufatura aditiva ou impressão 3D consiste no processamento de materiais poliméricos para obtenção de objetos. A técnica permite a expressão material do modelo projetado por computador (*computer-assisted design* – CAD) de uma dada estrutura tridimensional, com arquitetura, geometria, topografia e morfologia desejadas para atender demandas específicas em termos de propriedades e funcionalidades. A formação do objeto ocorre pela impressão de camadas consecutivas do material processado.⁸¹ Possui grande impacto no mundo contemporâneo devido às suas vantagens, como a enorme variedade e versatilidade dos designs, minimização de resíduos e capacidade de fabricar estruturas complexas de forma relativamente rápida.^{81,82}

Existem várias técnicas de impressão 3D, entre elas podemos citar a fusão e deposição de material (do inglês *fused deposition modeling* – FDM), estereolitografia (*Stereolithography* – SLA), sinterização seletiva por laser (*Selective laser sintering* – SLS) e jato de tinta (ou *inkjet printing*).

Na técnica FDM, um filamento contínuo de polímero termoplástico é aquecido e extrudado na plataforma ou no topo das camadas previamente impressas. Os filamentos se solidificam após a impressão, possibilitando a obtenção de um material tridimensional.⁸² A técnica SLA se baseia na utilização de luz ultravioleta para promover reação de polimerização em monômeros fotossensíveis. Ou seja, a intensidade de luz ultravioleta (UV) é controlada por computador, induzindo a polimerização de camada por camada do material impresso, promovendo sua solidificação.⁸¹ O SLA utiliza um feixe de laser direcionado para elevar a temperatura do polímero, causando sua fusão. Novas camadas são adicionadas ao topo e o processo se repete, resultando na forma desejada.⁴⁸

A técnica de jato de tinta é similar às impressoras 2D convencionais, porém em lugar da tinta de cartucho é colocada uma solução do polímero a ser processado, en-

quanto o papel é substituído por uma plataforma móvel de três eixos controlada eletronicamente.^{83,84}

Biopolímeros são matérias-primas muito atraentes para diversas aplicações, em especial na área biomédica, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividades, como ação antimicrobiana.⁸⁵ A combinação de manufatura aditiva e biopolímeros é muito promissora, especialmente para fabricação de dispositivos biomédicos complexos, como dispositivos microfisiológicos cardíacos, redes vasculares, dispositivos de prótese anatômicos e com integridade estrutural.^{83,85} De modo geral, as matérias-primas disponíveis para impressão 3D de biomateriais são muito limitadas, principalmente quanto a biopolímeros e polímeros sintéticos biocompatíveis, sendo a escolha da matéria-prima uma das etapas mais críticas.^{85,86}

A depender da técnica de impressão a ser empregada, a formulação da tinta, ou seja, a forma e a composição do material que será impresso, pode variar significativamente.⁸³ As tintas biopoliméricas devem apresentar redes poliméricas estáveis, resistindo a tensões de forças capilares com retração restrita na secagem, evitando deformações e rachaduras nas formas impressas.⁸⁷ De modo geral, as abordagens de impressão 3D de biopolímeros envolvem reticulação durante o processo de impressão, pois estes polímeros, geralmente, não apresentam propriedades mecânicas suficientemente adequadas para sustentar suas estruturas. Assim, por exemplo, tintas diluídas podem resultar em deformação do material com perda de fidelidade da forma devido à secagem que ocorre durante a sua impressão. Para contornar esse problema, o aumento da concentração da solução polimérica ou a reticulação podem auxiliar no processamento, devido à maior viscosidade.⁸⁵

Apesar de desafiador, o emprego de proteínas e polissacarídeos para produzir materiais *via* impressão 3D vem sendo explorado. Assim, colágeno, zeína e caseína, entre outras proteínas, e celulose, alginatos e quitosana, entre os polissacarídeos, têm sido empregados no desenvolvimento de tintas para impressão 3D. Dentre as maiores dificuldades, se destacam o prolongado tempo para gelificação e também para manter a tinta no estado líquido, o baixo índice de consistência e o intumescimento do material produzido.

Dentre as estratégias empregadas para superar essas dificuldades, a combinação com outros biopolímeros, a incorporação de plasticizantes na tinta e a reticulação iônica têm sido exploradas.⁸⁸ Como exemplos destacam-se a impressão de colágeno/alginato de sódio, material promissor para emprego na Engenharia de Tecidos cartilaginosos;⁸⁹ material composto de proteína de soja, alginato de sódio e gelatina para utilização em alimentos⁹⁰ e também produção de microagulhas de zeína para administração transcutânea de antígenos.⁹¹

Além disso, existem diversos trabalhos na literatura evidenciando a utilização de polissacarídeos para impressão 3D.⁹²⁻⁹⁴ A resolução das camadas depositadas pela impressão 3D pode variar significativamente de acordo com o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas e, portanto, com o grau médio de polimerização e conformação das cadeias, intimamente ligada à sua rigidez, e também com a presença de rami-

ficações e reticulação.⁸⁸ Dentre os polissacarídeos mais utilizados estão alginato, quitosana, celulose e amido.^{83,95}

Um exemplo bastante comum é a produção de hidrogéis de alginato *via* impressão 3D. O processo geralmente envolve a extrusão de solução aquosa do biopolímero e, em seguida, sua reticulação imediata, por exemplo, por meio de reticulação submersa ou pulverização de aerossol. Os hidrogéis também podem ser obtidos por reticulação iônica, combinando alginato com soluções que possuam cátions como lítio e bário. Esses materiais apresentam propriedades que simulam a matriz extracelular (MEC) da pele, além de possuírem estabilidade estrutural e resistência mecânica.⁴⁸

A utilização da quitosana ou compostos à base de quitosana para impressão 3D possibilita a obtenção de diversas formas, as quais são muito utilizadas em Engenharia de Tecidos como hidrogéis, suportes biocompatíveis (*scaffolds*) e outros dispositivos para engenharia de tecidos ósseos, regeneração de cartilagens, curativos para lesões cutâneas, entre outros.⁹⁶ A quitosana é solúvel em soluções aquosas de ácidos diluídos e suas cadeias se expandem em uma conformação semirrígida devido à repulsão iônica entre os grupos amônio ($-NH_3^+$) distribuídos ao longo das cadeias. Assim, a tinta de quitosana apresenta uma diminuição na sua viscosidade devido ao cisalhamento, o que pode ser benéfico para impressão 3D baseada em extrusão. Entretanto, suas baixas propriedades mecânicas e sua taxa de degradação podem ser algumas desvantagens. Esses fatores podem ser controlados pela combinação da quitosana com outros polímeros, tanto sintéticos, por exemplo poliacetato de vinila (PVA) e poliácido láctico (PLA), e também naturais (por exemplo alginato, colágeno). A alta reatividade química dos grupos amino também pode ser explorada para funcionalizar e adequar a estrutura macromolecular da quitosana para a aplicação pretendida. Assim, a derivatização e a reticulação também são alternativas importantes para seu processamento.^{88,96}

Existem muitos relatos sobre o emprego de celulose e seus derivados para impressão 3D. Entretanto, os materiais resultantes do processamento dificilmente atendem aos requisitos de produtos de alto desempenho para comercialização. Assim, por exemplo, tais materiais apresentam baixa estabilidade térmica, sendo esta uma das principais deficiências.⁴⁸ Geralmente, os filamentos contendo celulose para impressão 3D por FDM são compostos de polímeros sintéticos (PVA, PLA), reforçados com preenchimentos à base de celulose, como nanocristais e nanofibras. Outras possibilidades são a combinação de soluções ou suspensões de celulose com outros polímeros formadores de hidrogel (por exemplo, alginatos), e o emprego de aditivos a fim de adequar suas propriedades reológicas e de processamento.⁴⁸ Assim, por exemplo, material denso e com alta resistência baseado em acetato de celulose foi produzido *via* impressão 3D.⁹⁷

O amido tem sido utilizado no processo de impressão 3D, pois tanto em estado granular como na forma gelatinizada, o polissacarídeo pode ser incorporado a sistemas biopoliméricos de modo a melhorar as propriedades de fluxo, o que resulta em materiais biodegradáveis com geometrias precisas.⁸⁸ Na impressão 3D de produtos alimentícios, o amido também é comumente utilizado como um agente espessante/

gelificante ou modificador reológico, além de ser uma fonte importante de carboidratos.⁹⁶ A estrutura do amido é abundante em grupos hidroxila, o que fornece a possibilidade de modificação/funcionalização química para produzir derivados de amido ou polímeros à base de amido para impressão 3D.⁹⁶

3.3.2 NANOFIBRAS

As nanofibras são amplamente utilizadas em diversas aplicações, como engenharia biomédica, sistemas de filtração de ar e de efluentes industriais, tratamento de água, eletroeletrônica e em farmacêutica, principalmente como componentes de sistemas de liberação controlada de medicamentos. Nanofibras têm sido alvo de interesse não apenas por suas propriedades notáveis, como alta área de superfície e porosidade, mas também pela elevada e crescente demanda de mercado, sendo relevante no campo da nanotecnologia.⁹⁸ A obtenção de fibras que integrem biopolímeros em sua composição expande as possibilidades de aplicações, principalmente na área biomédica.⁸⁰

O processamento de biopolímeros visando à produção de nanofibras pode-se valer de diversas técnicas como a eletrofiação (*electrospinning*), sendo o principal método de obtenção de fibras.⁹⁹ A partir de 2009, foi desenvolvido um método alternativo à eletrofiação para formação de nanofibras poliméricas: a fiação por sopro (*solution blow spinning*).⁹⁸ Ambas as técnicas permitem a produção de nanofibras de polímeros sintéticos e de biopolímeros e são discutidas ao longo deste tópico e com mais detalhes no Capítulo 6: Nanofibras Eletrofiadas.

A eletrofiação depende da aplicação de um campo elétrico elevado entre o capilar metálico da seringa que contém a solução polimérica e o coletor metálico das fibras processadas. Resumidamente, a solução polimérica contida em seringa, acoplada à bomba com a qual o fluxo de solução é controlado, é expelida pela ponta do capilar. A gota formada é mantida pela tensão superficial até que esta é superada por intensas forças eletrostáticas e assume forma de cone (cone de Taylor), pelo qual são ejetados jatos finos de solução polimérica eletricamente carregada, levando à formação de manta nanofibrosa ou não tecido sobre a superfície do coletor.¹⁰⁰ Embora a eletrofiação seja uma técnica versátil e amplamente estudada, requer equipamentos sofisticados e especialmente desenhados para sua execução em condições seguras, pois emprega tensões elétricas elevadas (tipicamente de 5 a 50 kV) e alvos eletricamente condutores, além de resultar em taxa de deposição relativamente baixa.

Dentre os biopolímeros mais empregados em eletrofiação estão quitosana, celulose, colágeno e alginato, com destaque para o primeiro. Entretanto a eletrofiação de quitosana, que é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos (pH \approx 4,5) e expressa acentuado caráter policatiónico nessa condição representa desafio importante na área, pois a solução apresenta tensão superficial elevada, demandando a aplicação de elevada tensão elétrica (acima de 10 kV) para produzir nanofibras, mas nanopartículas são também frequentemente formadas.¹⁰¹ Alternativa interessante é a dissolução de quitosana em ácido acético (90%), que não afeta a viscosidade da solução mas diminui

a tensão superficial, aumenta a densidade de carga do jato e permite a produção de nanofibras de quitosana.¹⁰² A eletrofiação de blendas de quitosana com outros biopolímeros (e.g. fibroína, colágeno) e com polímeros sintéticos também tem sido estudada. Exemplos incluem poli(óxido de etileno) (PEO), policaprolactona (PCL), PLA e PVA.^{101,103} A eletrofiação de derivados de quitosana que apresentam solubilidade em ampla faixa de pH, como quitosana cationizada¹⁰⁴ e quitosana hidrofílica⁴³ é uma alternativa interessante para superar as dificuldades devido à restrita solubilidade de quitosana.¹⁰⁵

Celulose e quitina, apesar de estarem entre os biopolímeros mais abundantes da biosfera, não são amplamente processados via eletrofiação em consequência da baixa solubilidade. Por outro lado, derivados solúveis de celulose (e.g. acetato de celulose, triacetato de celulose, etil celulose, hidroxipropil celulose, metil celulose) têm sido amplamente explorados para produzir nanofibras *via* eletrofiação.^{101,106}

Colágeno é a proteína mais abundante no corpo humano, fundamental como elemento estrutural de tecidos e órgãos, inclusive da pele, e importante matéria-prima para a produção de biomateriais e dispositivos para aplicações biomédicas e farmacêuticas. Entretanto, o desenvolvimento de nanofibras a partir de colágeno puro *via* eletrofiação é pouco relatado na literatura, sendo também um grande desafio na área. Assim, a eletrofiação de blendas de colágeno/polímeros sintéticos (e.g. PCL/colágeno/nanopartículas de insulina-quitosana¹⁰⁷) e colágeno/biopolímeros (e.g. colágeno/zeína,¹⁰⁸ colágeno/quitosana¹⁰⁹) vem sendo explorada.

O processamento de alginatos *via* eletrofiação, apesar de o polissacarídeo ser solúvel em água, também é um processo em desenvolvimento, dificultado pelo baixo grau de emaranhamento das cadeias poliméricas decorrente da conformação rígida/estendida do alginato em solução aquosa. A adição de glicerol à solução aquosa de alginato promove o estabelecimento de novas ligações hidrogênio e o emaranhamento das cadeias, facilitando a eletrofiação.¹¹⁰ Também, o processamento de blendas de alginatos com polímeros sintéticos (e.g. PEO e PVA¹¹⁰) tem sido explorada.

A técnica de fiação por sopro também tem sido empregada para a produção de nanofibras como alternativa à eletrofiação devido à capacidade de produzir grande número de fibras em menor tempo. Adicionalmente, o processamento *via* fiação por sopro demanda equipamentos menos sofisticados e condições mais seguras de processamento, pois, neste caso, a formação do cone de Taylor a partir da solução polimérica não resulta da aplicação de tensão elétrica elevada, como ocorre no caso da eletrofiação. No aparato empregado para essa técnica há um par de bicos concêntricos, nos quais uma solução de polímero é forçada através do bico interno a uma taxa de fluxo controlada por uma seringa ligada a uma bomba. A gota formada na ponta do bico interno é estirada por um fluxo de gás de alta pressão, que flui ao redor da gota através do bico externo. A superfície da gota se distorce em uma forma cônica e múltiplos filamentos do polímero são lançados em direção ao coletor. Como vantagens, esse processo apresenta a não necessidade de aplicação de alta tensão, podendo ser aplicado diretamente em organismos vivos, baixo custo, aparato experimental simples e alta taxa de deposição.^{111,112}

A fiação de quitosana por essa técnica também pode ser um desafio devido à sua alta viscosidade. Assim, a combinação com outro polímero pode melhorar sua processabilidade. O uso de quitosana com poli(ácido *D*-lático) (PDLA), poli(ácido lático-co-ácido glicólico) (PLGA), polietilenoglicol (PEG) e PVA já se demonstrou eficaz para obter fibras com morfologias e propriedades adequadas para aplicações biomédicas, entretanto, os materiais obtidos também podem ser aplicados em diversas áreas.^{113,114} A fiação de celulose continua sendo desafiadora, mas existem diversas estratégias para contorná-la, como a combinação do acetato de celulose com poliacrilonitrila, permitindo a obtenção das nanofibras.¹¹⁵

3.3.3 FILMES, MEMBRANAS, HIDROGÉIS

Em consequência de serem filmogênicos e de suas propriedades reológicas, biopolímeros também podem ser processados visando à produção de filmes, membranas e hidrogéis. A formação de filmes poliméricos e suas propriedades finais envolvem vários fatores, principalmente: *i*) interações inter e intramacromoleculares que promovem a reticulação física da rede polimérica ou a reticulação covalente das cadeias poliméricas formando uma rede tridimensional semirrígida na qual o solvente é imobilizado; *ii*) a estrutura do polímero, da qual depende o grau de coesão das macromoléculas; *iii*) a presença de outras moléculas (*e. g.* plasticizantes); *iv*) o solvente usado e a temperatura.¹¹⁶ Filmes de biopolímeros como amido,¹¹⁷ derivados de celulose,¹¹⁸ quitosana,¹¹⁹ quitina¹²⁰ e alginato¹²¹ têm sido muito utilizados na indústria alimentícia,¹²² tanto para alimentos frescos como processados para estender a vida útil; e aplicações biomédicas, como curativos para lesões de pele¹²³ e sistemas de liberação de medicamentos.¹²⁴

Os métodos mais utilizados visando à produção de filmes poliméricos são casting (Capítulo 9) e extrusão, pois são de fácil utilização e baixo custo.^{62,124} O método de *casting* consiste no espalhamento da solução polimérica (precursora) sobre um substrato sólido (*e. g.* placa de Petri, lâmina de vidro) e então é permitida a evaporação do solvente para resultar no filme polimérico.¹²⁵ Geralmente, os filmes à base de polissacarídeos e proteínas demonstram excelente permeabilidade seletiva aos gases O₂ e CO₂. No entanto, devido à natureza hidrofílica, tais filmes exibem baixa propriedade de barreira à umidade, o que pode não ser interessante para determinadas aplicações, e a adição de materiais hidrofóbicos (*e.g.* ceras naturais, monoglicerídeos acetilados e surfactantes) à formulação tem sido proposta para melhorar a propriedade de barreira à umidade.¹²⁶ A depender da aplicação, propriedades mecânicas específicas também podem ser requeridas e, dessa forma, as formulações contendo polissacarídeos (por exemplo, alginatos, celulose, quitosana) e proteínas (proteínas do leite, proteína de soja, colágeno, gelatina) e também polímeros sintéticos (PVA, PEO, PEG e polivinilpirrolidona (PVP)) têm sido propostas visando à melhoria das propriedades mecânicas dos filmes.^{126,127}

Exemplos bem sucedidos do emprego de blendas de biopolímeros incluem: *i*) o revestimento de sementes com quitosana/PEG, o qual exhibe atividade antimicrobia-

na;¹²⁸ ii) o filme amido/celulose, que tem propriedades interessantes para aplicações biomédicas e ambientais;¹²⁹ iii) o filme fibroína de seda/quitosana, empregado para encapsulação e liberação controlada de fármacos.¹³⁰

Apesar de ser uma técnica simples e das inúmeras possibilidades de composição de filmes, a técnica de *casting* apresenta algumas desvantagens, principalmente o longo tempo de secagem e a dificuldade de produção de filmes de grandes dimensões. Dessa forma, o estudo do processamento de filmes de biopolímeros por extrusão tem sido bastante explorado.

A maior parte dos filmes de polímeros sintéticos é produzida pelo processo de extrusão, o qual combina trabalho mecânico, calor e pressão, o que modifica a estrutura do material.¹³¹ Os biopolímeros, geralmente, não podem ser extrudados, pois não possuem pontos de fusão definidos e sofrem decomposição com o aquecimento.¹¹⁶ Entretanto, a adição de plasticizantes aos polímeros de alta massa molecular tem sido proposta com resultados satisfatórios, pois reduz o ponto de fusão do polímero e confere flexibilidade ao filme.¹³² De fato, o amido por si só não pode ser extrudado, mas a adição de glicerol à formulação, o qual enfraquece as interações intermacromoleculares, permite a extrusão de filmes flexíveis.⁶² Assim, o amido plasticizado com glicerol e reforçado com nanocristais de celulose pôde ser extrudado para resultar em bionanocompósito.¹³³

Biopolímeros também têm sido muito utilizados para o desenvolvimento de materiais porosos, como membranas e *scaffolds*, por exemplo, suportes biodegradáveis. As membranas possuem estrutura flexível e são utilizadas como interface entre dois ambientes distintos, atuando como barreira seletiva de modo a controlar o transporte de substâncias.¹³⁴ As membranas podem ser aplicadas para filtração convencional, osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração.¹³⁵ Há um número crescente de pesquisas para tratamento de águas residuais envolvendo aplicação de membranas compostas por biopolímeros, como celulose, quitosana, quitina, amido e alginato. Estudos indicam que celulose, quitina e quitosana podem atuar na remoção de poluentes ambientais, como corantes, metais pesados, herbicidas e pesticidas.^{58,136}

O termo *scaffold* é reservado para membranas que possuem a propriedade de auxiliar no processo de regeneração tecidual. Como analogia podemos comparar o *scaffold* ao andaime empregado na construção civil, pois ambos fornecem sustentação para os processos de regeneração tecidual e edificação, respectivamente, mas não são mais necessários uma vez que tais processos tenham sido concluídos. *Scaffolds* proporcionam ambiente para adesão, migração e proliferação celular e também auxiliam no transporte de gases e nutrientes, sendo muito utilizados como curativos para lesões de pele ou também para regeneração de tecido ósseo.¹³⁷ Geralmente, apresentam tamanho médio de poros acima dos materiais nanoporosos (> 1000 nm) até a escala milimétrica e são fabricados a partir de grande variedade de matérias-primas, incluindo espécies inorgânicas e orgânicas.¹³⁸ Os inorgânicos incluem hidroxiapatita, β -fosfato tricálcico e CaCO_3 , e os biopolímeros incluem colágeno, gelatina, celulose, ácido hialurônico, fibroína, quitosana e quitina.^{137,139}

Dentre as técnicas disponíveis para a produção de materiais poliméricos porosos, além da impressão 3D que já foi citada, são brevemente descritas a lixiviação de partículas solúveis, a liofilização (*freeze-drying*) e o borbulhamento, ou geração *in situ*, de gás inerte para promover a formação de poros. No processo de lixiviação de partículas, o polímero é dissolvido, sais solúveis em água (e. g. cloreto de sódio, citrato de sódio) são adicionados à solução e a mistura é vertida em molde. O solvente é removido por liofilização ou evaporação e o molde é imerso em água para dissolver as partículas de sal.^{140,141} A técnica de liofilização é baseada na remoção de água de soluções poliméricas aquosas, a partir do congelamento da amostra e subsequente aplicação de baixíssimas pressões para que a água seja removida por sublimação.¹⁴² Na técnica de borbulhamento, o gás (geralmente dióxido de carbono) é borbulhado à pressão elevada na massa do polímero sólido até atingir a saturação. A liberação repentina do gás causa instabilidade termodinâmica do sistema polimérico, permitindo que diversas bolhas de gás cresçam dentro do material, definindo a sua estrutura porosa.¹⁴⁰ A desvantagem desse método é que, geralmente, produz estrutura de poros não interconectados.¹⁴² Dados relativos a diâmetros médios de poros e de porosidade média de materiais porosos produzidos *via* lixiviação, liofilização e borbulhamento de gás inerte são comparados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Diâmetros dos poros(μm) e porosidade (%) para os métodos lixiviação de partículas, *freeze-drying* e *gas-foaming*

Método de produção	Diâmetro dos poros (μm)	Porosidade (%)	Ref
Lixiviação de partículas	< 300	> 93	143
Liofilização	20-200	90	143
Borbulhamento de gás inerte	\approx 100	< 93	142

Os hidrogéis são estruturas de rede tridimensionais acentuadamente hidrofílicas que são formuladas a partir de biopolímeros e polímeros sintéticos. Devido às suas propriedades singulares, como a capacidade de absorver e transportar água em sua estrutura porosa, alta sensibilidade a ambientes fisiológicos, teor de água e flexibilidade semelhantes às de tecidos moles (conjuntivo, epitelial e muscular), são excelentes candidatos para aplicações biomédicas. Em geral, a capacidade de intumescer e contrair em direções específicas ocorre por meio de estímulos ambientais, como temperatura, pH e força iônica.^{144,145} Os hidrogéis à base de biopolímeros são, em geral, selecionados em detrimento dos polímeros sintéticos devido à sua biocompatibilidade e citocompatibilidade, baixa imunogenicidade e biodegradabilidade.¹⁴⁶ No entanto, os biopolímeros também possuem algumas desvantagens em relação aos sintéticos, como a irreprodutibilidade de propriedades devido à sua origem natural e propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros sintéticos. Além disso, seu processamento é limitado a poucas técnicas em comparação com os polímeros sintéticos, limitações de matérias-primas e, em alguns casos, custos de produção elevados.¹⁴⁷ Entre os biopolímeros que podem ser utilizados para produção de hidrogéis estão celulose, amido, alginatos, colágeno, quitina e quitosana.^{145,148}

As propriedades físico-químicas e as atividades biológicas dos hidrogéis estão diretamente relacionadas com a sua composição química, tipo e quantidade de grupos funcionais, método de fabricação, massa molecular do polímero, rigidez intrínseca das cadeias e a natureza das forças inter e intramacromoleculares.¹⁴⁷ Os hidrogéis podem ser classificados como químicos ou físicos, a depender do tipo de reticulação, via reações químicas ou interações físicas, que mantém a estrutura tridimensional. Os hidrogéis químicos são formados *via* reticulação covalente da rede polimérica¹⁴⁴ empregando agentes de reticulação minimamente bifuncionais, como glioxal, glutaraldeído, genipina, epícloridrina e carbodiimidas.^{146,149} Também, hidrogéis podem ser formados quando diferentes polímeros são covalentemente reticulados¹⁴⁹ e via fotopolimerização induzida por luz ultravioleta, que tem recebido atenção devido às suas vantagens, como ausência de solvente e bom controle na formação das redes poliméricas.^{147,149}

3.3.4 WHISKERS

Whiskers são elementos cristalinos com estrutura uniforme alongada que podem ser obtidos a partir de polissacarídeos semicristalinos, como celulose, quitina, quitosana e amido, os quais possuem domínios cristalinos e amorfos²⁰ (Figura 3.2). Em geral, são obtidos *via* hidrólise ácida desses biopolímeros, a qual ocorre predominantemente nos domínios amorfos e resulta na produção de fragmentos solúveis que são eliminados por lavagens, enquanto que os domínios altamente cristalinos são pouco afetados.^{150,151} Geralmente, esses materiais são obtidos como dispersões aquosas diluídas, mas também podem ser obtidos como sólidos *via* liofilização das suspensões.

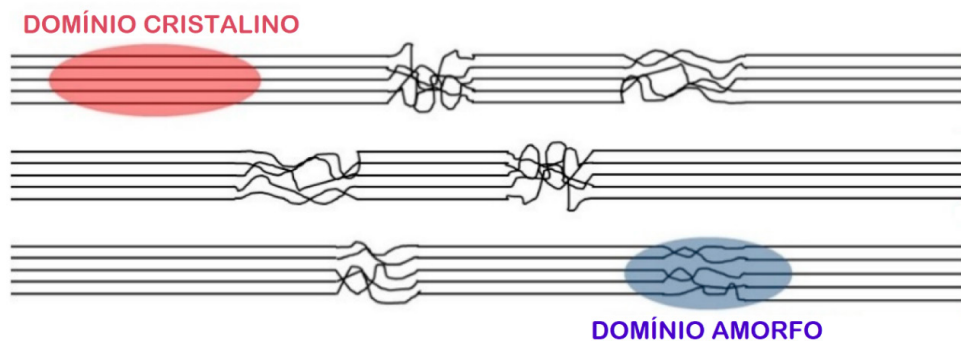


Figura 3.2 – Esquema dos domínios cristalinos e amorfos de polissacarídeos naturais semicristalinos.

Os *whiskers* de biopolímeros (Figura 3.3.) também são conhecidos como bionanocristais, partículas cristalinas nanométricas, nanocristais de polissacarídeos ou até mesmo como microfibrilas, microcristais ou microcristalitos, apesar de suas dimensões se encontrarem predominantemente em escala nanométrica.^{150,152} Os *whiskers* de polissacarídeos têm sido utilizados como reforço em nanocompósitos poliméricos devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, como dimensão nanométrica, alta

área de superfície, biodegradabilidade, atoxicidade, baixa densidade, resistência à tração, alta rigidez e fácil modificação conferida pela grande quantidade de grupos hidroxila de superfície.^{20,153} Apesar de inúmeros trabalhos focarem no uso de nanocristais como materiais de reforço em nanocompósitos, recentemente seus usos em filmes, membranas, materiais de suporte de catalisador e carreadores de fármacos também têm sido explorados.¹⁵⁴ Os polissacarídeos mais comumente utilizados para obtenção dos *whiskers* são celulose e quitina, que são abordados neste tópico.

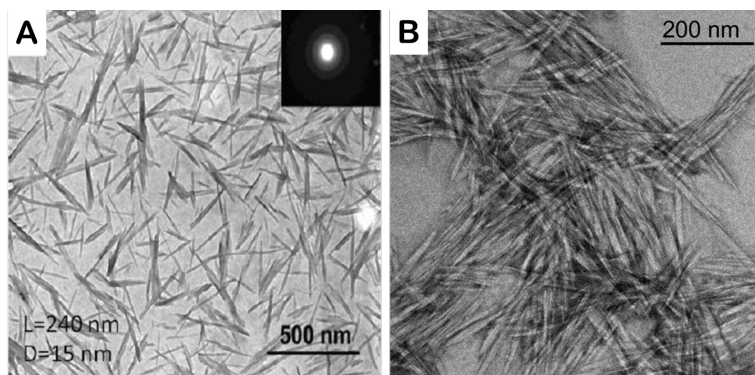


Figura 3.3 – Imagens de TEM dos whiskers de (A) quitina¹⁵⁵ e (B) celulose.¹⁵². Figuras reimpressas com a autorização da referência (A)¹⁵⁵ e (B)¹⁵².

Com relação às dimensões dos *whiskers*, não há consenso na literatura e podem variar significativamente, principalmente devido ao tipo de matéria-prima utilizada, as condições de produção, incluindo a natureza do ácido e sua concentração, tempo de reação e temperatura¹⁵⁶ (Tabela 3.2). Os *whiskers* de celulose podem ser preparados a partir de grande variedade de fontes, como celulose microcristalina, celulose bacteriana, celulose de algas, tunicina, algodão, rami, sisal, beterraba, madeira, entre outros.^{153,157} Os *whiskers* de quitina também podem ser obtidos de diversas matérias-primas diferentes, como beta-quitina de gládios de lulas, tubos de riftia, alfa-quitina de carapaças de caranguejos e cascas de camarões.¹⁵²

Tabela 3.2. Dimensões de nanocristais obtidos por fontes e ácidos diferentes

Celulose				
Fonte	Ácido	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Ref.
Polpa de bambu	H ₂ SO ₄	< 10	200-500	157
Fibras de tamareira	H ₂ SO ₄ / CH ₃ COOH	8,9-13,4	146,5-215,6	158
Algas verdes (Cladophora rupestris)	HBr	20	483	159
Celulose microcristalina	HCOOH/HCl	22,9-25,8	209,8-274,3	160
Quitina				
Cascas de camarão	HCl	33	417	161

Caranguejo das neves	HCl	20	300	162
Tubos de riftia	HCl	18	500-10.000	163
Gládios de lulas	HCl	10	150-800	164

No caso da celulose, os ácidos sulfúrico e clorídrico são os mais empregados, entretanto, ácidos fosfórico e bromídrico também podem ser usados. A dispersividade de tamanho dos nanocristais é diferente dependendo do ácido empregado. Devido à abundância de grupos sulfato ou fosfato em sua superfície, os *whiskers* obtidos a partir da acidólise com os respectivos ácidos são facilmente dispersos em água devido às fortes repulsões eletrostáticas, enquanto que aqueles produzidos a partir de ácido clorídrico e ácido bromídrico não são tão fáceis de dispersar.^{156,158} As condições empregadas na reação de acidólise são variáveis e, assim, as concentrações de ácidos variam de 58%-66% (m/v), a razão volume de solução ácida/massa de celulose varia no intervalo 8 mL/g - 20 mL/g, a reação é executada a 40-50 °C e o tempo de reação varia de 15 minutos a 90 minutos.¹⁵⁸⁻¹⁶¹

Os *whiskers* de quitina são mais comumente obtidos a partir de alfa-quitina, que é a poliforma mais abundante na natureza, mas beta-quitina também tem sido utilizada.²⁰ A acidólise da quitina é, geralmente, realizada utilizando HCl 3N, a razão volume de ácido/massa de quitina é geralmente ≈ 30 mL/g, temperatura de 90 °C e o tempo de reação ≈ 90 minutos¹⁶²⁻¹⁶⁴.

Nanocristais de quitina (e de celulose) possuem superfície reativa rica em grupos hidroxila, o que permite amplas possibilidades de derivatização química. Em geral, o objetivo da modificação química é contribuir para funções específicas, tornar os nanocristais hidrofóbicos (hidrofílicos) e ampliar as possibilidades de aplicações. Dessa forma, é possível realizar a dispersão desses materiais em meios de baixa polaridade, situação que geralmente é dificultada, pois os *whiskers* são mais facilmente dispersos em meio polares.^{20,150,153} Reações de sulfonação, eterificação, carboxilação, acetilação, esterificação, nitração e oxidação são exemplos dessas modificações.¹⁵¹

A Figura 3.4 ilustra diversos materiais obtidos pelas técnicas de processamento discutidas anteriormente:

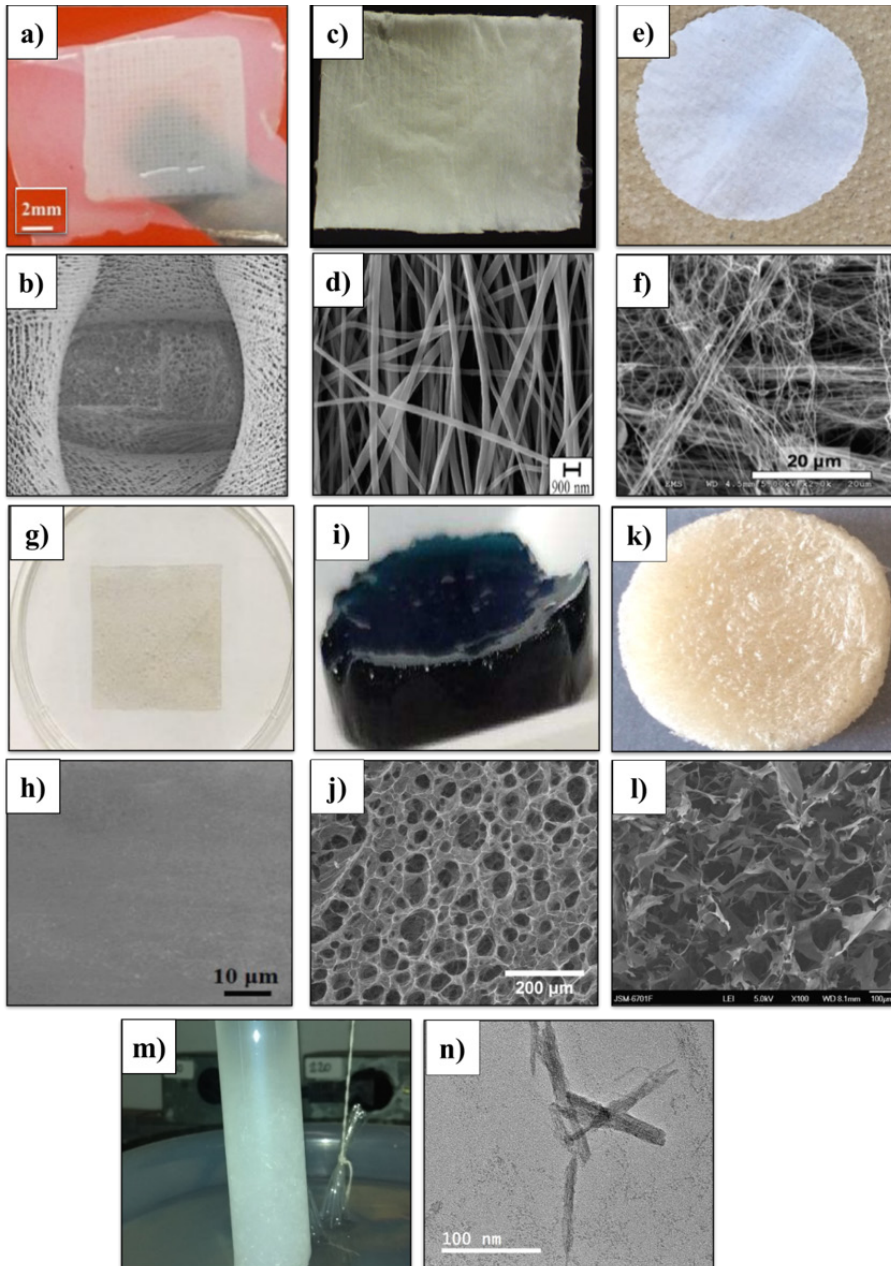


Figura 3.4 – Exemplos de processamento de biopolímeros: (a,b) Manufatura aditiva: a) scaffold 3D de policaprolactona com quitosana,¹⁶⁶; b) MEV;¹⁶⁶ (c,d) Eletrofição: c) Não tecidos de álcool polivinílico,¹⁶⁷ d) MEV nanofibras de quitosana,¹⁶⁸ (e,f) Solution Blow Spinning: e) membrana de policaprolactona¹⁶⁹ f) MEV;¹⁶⁹ (g,h) Casting: g) Filme de carboximetilcelulose/alginate de sódio/quitosana;¹⁷⁰ h) MEV;¹⁷⁰ (i,j) Hidrogel: i) hidrogel de quitosana + genipina,¹⁷¹ j) MEV;¹⁷¹ (k,l) membranas, k) esponja de quitosana modificada com xantato,¹⁷² l) MEV;¹⁷² (m,n) Whiskers: (m) suspensão de whisker de β -quitina, (n) TEM. Imagens do acervo pessoal dos autores. Figuras reimpressas com a autorização das referências: (a), (b)¹⁶⁶; (c)¹⁶⁷; (d)¹⁶⁸; (e), (f)¹⁶⁹; (g), (h)¹⁷⁰; (i), (j)¹⁷¹; (k), (l)¹⁷².

3.4 APLICAÇÕES

Neste tópico, algumas das principais aplicações de biopolímeros e de materiais biobaseados são apresentadas, com destaque destes polímeros em diferentes áreas, tanto da indústria quanto da pesquisa.

3.4.1 INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

Embora a maior parte da alimentação consumida diariamente seja constituída por macronutrientes, como proteínas e sacarídeos, o emprego de biopolímeros na indústria alimentícia vai muito além da nutrição básica. Vários dos biopolímeros citados nas sessões anteriores são empregados em diversas formulações de alimentos, sendo que seus usos podem ser classificados em duas principais categorias:

a) Formação e estabilização de microestruturas: géis, espessantes, emulsões e espumas, estabilizantes térmicos e de umidade, e também materiais para encapsulamento; e

b) Adição de funções biológicas e fisiológicas: alimentos funcionais com objetivo de produzir efeitos no organismo, como controle de colesterol, antioxidantes, entre outros.

3.4.2 FORMAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE MICROESTRUTURAS:

Muitas propriedades dos alimentos, como por exemplo textura, reologia e até características sensoriais como sabor e odor ocorrem na escala micrométrica, abaixo dos 100 μm .¹⁷³ Uma das maneiras de controlar e modificar essas propriedades consiste no uso de biopolímeros na sua formulação.

Diversos alimentos que consumimos são formados por emulsões, que são misturas de líquidos imiscíveis, em que a fase dispersa (em menor quantidade) se encontra na forma de pequenas gotículas que se espalham pela fase contínua. As emulsões mais comuns ocorrem entre água/óleo (A/O) e óleo/água (O/A) (e. g. maionese, manteiga e leite), enquanto as espumas são formadas por bolhas de ar dispersas em água (A/A), como por exemplo creme chantili. Geralmente, a estabilidade da emulsão é conferida por agentes emulsificantes, *i. e.* moléculas anfifílicas que contêm grupos responsáveis por interações com água (hidrofílicos) e também com óleos (lipofílicos).¹⁷⁴ Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados no Capítulo 5: Nanoemulsões Poliméricas.

Algumas proteínas são comumente usadas como emulsificantes (e. g. caseína, albumina, zeína), pois apresentam resíduos de aminoácidos capazes de estabilizar gotículas de óleo em água. Por outro lado, polissacarídeos também podem ser utilizados, mas frequentemente devem ser derivatizados para que passem a possuir grupos lipofílicos em suas cadeias, o que tem sido aplicado, por exemplo, para produzir amido modificado.¹⁷⁵

Além da estabilização de emulsões, biopolímeros também são utilizados para fixar compostos voláteis, como ésteres que fornecem sabor e odor aos alimentos. Polissacarídeos como carrageninas, xantanas e também amido (natural ou modificado) são utilizados para manter o sabor de geleias e sorvetes.

Biopolímeros também são muito utilizados como espessantes, pois suas soluções apresentam elevada viscosidade. Soluções de diversos polissacarídeos, como amido, carboximetilcelulose, alginatos e pectinas, são utilizadas para modificar a viscosidade de alimentos sem necessariamente alterar outras propriedades. Em outros casos, certos biopolímeros, como alginatos e gelatina, podem ser utilizados para produzir estruturas tridimensionais, formando géis através de interações intermoleculares como ligações hidrogênio.

3.4.3 ALIMENTOS FUNCIONAIS

Biopolímeros também atuam na formação de alimentos funcionais, que apresentam benefícios à saúde do consumidor. Alguns dos benefícios são relacionados à obesidade, níveis de colesterol e saúde intestinal.

Dois dos benefícios do uso de biopolímeros na formulação de alimentos funcionais são a redução de apetite e dos níveis de colesterol no sangue. A redução de apetite pode ser atingida através do uso de polissacarídeos que formem géis, pois seu volume aumenta ao chegar no estômago, o que faz com que o organismo libere sinais ao cérebro que resultam na sensação de saciedade.¹⁷⁶ Por outro lado, a alta viscosidade leva o organismo a absorver menos bile. Polissacarídeos carregados, como pectina, se ligam aos ácidos biliares, impedindo sua reabsorção pelo organismo. Esses ácidos são produzidos a partir de colesterol e, ao impedir sua reabsorção, o corpo é forçado a consumir o colesterol armazenado para produzir mais ácidos biliares, o que leva à diminuição da sua concentração no sangue.¹⁷⁷

3.4.4 APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Biopolímeros são amplamente estudados e aplicados na área biomédica, pois são bastante versáteis. Seus principais usos incluem Engenharia de Tecidos, regeneração/substituição de ossos, dentes e pele, além de liberação controlada de fármacos. Os biopolímeros possuem diversas características e propriedades que podem se adequar a diferentes tipos de tecidos,¹⁷⁸ sendo aplicados de diferentes formas:

3.4.4.1. *Scaffolds*

Scaffolds são suportes poliméricos aptos a promover crescimento celular. Biopolímeros como colágeno, gelatina, fibroína, alginatos, quitosana, entre outros, são amplamente aplicados dessa forma.^{179,180} Esse tipo de material deve apresentar as seguintes características:¹⁷⁸

- a) Promover interação e adesão entre células e o biomaterial;
- b) Regular a transferência de substâncias como nutrientes, gases e fatores de crescimento, a fim de promover proliferação celular;
- c) Possuir biodegradabilidade controlada, sincronizada com a taxa de regeneração dos tecidos;
- d) Apresentar baixa ou nenhuma toxicidade.

3.4.4.2 Hidrogéis

Os hidrogéis são formados por cadeias poliméricas entrecruzadas que formam redes altamente hidrofílicas e apresentam propriedades similares às estruturas presentes em diversos tecidos conjuntivos. Essas estruturas podem ser constituídas por até 99% de água e podem ser aplicadas em regeneração de tecidos ósseos e cartilagosos, além de serem excelentes curativos para queimaduras. Alguns dos biopolímeros utilizados na formação de hidrogéis são colágeno, alginato, gelatina, quitosana¹⁸¹ e ácido hialurônico.¹⁸²

3.4.4.3 Fibras

Fibras poliméricas formadas por técnicas, como eletrofiação e fiação por sopro são bastante utilizadas na área biomédica, pois apresentam propriedades interessantes como elevada área superficial e porosidade. Tais propriedades favorecem adesão, migração e proliferação celular. Quitosana, colágeno, gelatina e ácido hialurônico são muito utilizados para fabricação de fibras.¹⁸³

3.4.4.4 Esponjas e espumas

Biopolímeros podem ser processados para formar materiais que possuam poros bem definidos e distribuídos. Suas aplicações incluem regeneração óssea e materiais utilizados para vascularização de órgãos. São utilizados nessa forma por serem similares às MEC, responsáveis por promover crescimento celular. Podem ser produzidos por biopolímeros como colágeno, quitosana, entre outros, além de combinações com materiais cerâmicos como hidroxapatita, o principal mineral encontrado nos ossos.¹⁴⁰

3.4.5 AMBIENTAL

Polímeros são comumente associados a problemas ambientais. A elevada produção, consumo e descarte desse tipo de material se tornou um dos maiores problemas ecológicos a serem enfrentados atualmente. No entanto, biopolímeros podem ser em-

pregados para minimizar e até mesmo remediar certos impactos causados pelos polímeros à base de petróleo, como veremos a seguir:

3.4.5.1 Embalagens

A demanda por embalagens é crescente em diversos setores industriais. Com isso, os impactos de sua produção e descarte também aumentam. Biopolímeros podem ser usados para produção de embalagens, por apresentarem diversas vantagens, como biodegradabilidade, baixo custo e abundância, elevada taxa de renovação anual, funcionalidades diversas, como ações antimicrobiana, nutricional, entre outros.¹⁷⁵ Polisacarídeos (como amido, celulose, quitina/quitosana) e proteínas (colágeno/gelatina) são muito utilizados para confecção de embalagens.

A grande variedade de estruturas e propriedades desses biopolímeros favorece a produção de embalagens por diferentes técnicas como extrusão, eletrofição e também *casting*. Na indústria alimentícia, existem exemplos de embalagens funcionais que permitem recobrimento dos alimentos com biopolímeros comestíveis, como quitosana e amido, que podem exibir propriedades antimicrobianas, retardando o tempo de degradação de diversas frutas, por exemplo.¹⁸⁴

Embora apresentem significativas vantagens por serem obtidos a partir de fontes renováveis e abundantes, o uso desses biopolímeros como embalagens necessita de alguns cuidados como manejo e armazenamento adequado para evitar contaminação por micro-organismos e, também, cuidados com degradação térmica durante seu processamento.

3.4.5.2 Tratamento de efluentes

O uso de biopolímeros na área ambiental consiste, principalmente, em suas aplicações como filtros e agentes de floculação. Muitos dos biopolímeros citados possuem em suas cadeias grupos que permitem interações com íons metálicos, tornando-os bons candidatos à formação de membranas filtrantes para remoção dos mais variados tipos de poluentes, desde corantes a íons metálicos.¹⁸⁵

Membranas para filtração à base de quitina/quitosana, celulose e derivados, entre outros, são bastante estudadas para tratamento de efluentes industriais, principalmente aqueles contendo íons metálicos.¹⁸⁶ Microesferas magnéticas contendo quitosana, responsáveis pela remoção não só de metais,¹⁸⁷ mas de antibióticos¹⁸⁸ e corantes,¹⁸⁹ também são utilizadas.

3.4.6 ÁREA FARMACÊUTICA

A indústria farmacêutica é considerada muito ampla, com diversos tipos de moléculas sendo utilizados para inúmeras aplicações. Os biopolímeros, por possuírem

vasta gama de funcionalidades, têm participação importante nessa indústria. Um dos pontos fundamentais de aplicação de polímeros na área farmacêutica é em sistemas de liberação de fármacos. Esses sistemas atuam controlando a liberação do fármaco e/ou auxiliam na condução da molécula bioativa para o local de ação.

Em sistemas de administração transdérmica de fármacos, os biopolímeros ganham destaque pois são amplamente utilizados. Nesse tipo de administração, o fármaco é aplicado diretamente na pele, sendo absorvido por ela e em seguida, distribuído pela corrente sanguínea. A principal vantagem desse tipo de administração está ligada ao fato de o fármaco não passar pelo trato gastrointestinal, que possui pH extremamente baixo.¹⁹⁰

Biopolímeros são utilizados em sistemas de administração transdérmica desde a década de 1980, dentre eles amido, derivados de celulose e quitosana. Polímeros sintéticos, como álcool polivinílico, poliésteres e poliacrilato, também são comumente utilizados, entretanto, é preferível utilizar biopolímeros, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de serem considerados mais baratos, estarem prontamente disponíveis e poderem ser submetidos a modificações químicas que auxiliem na administração transdérmica.¹⁹¹ Além dessas características, é importante que o polímero utilizado nesse tipo de administração possua boas propriedades mecânicas, seja quimicamente inerte e atóxico.

Derivados de celulose, como carboximetilcelulose, etilcelulose, metilcelulose, acetato de celulose e nitrato de celulose, também podem ser utilizados para produção de adesivos para aplicação em sistemas de administração transdérmica, assim como amido modificado quimicamente.¹⁹²

Biopolímeros também são explorados na administração nasal de medicamentos. Nesse tipo de administração, é importante que biopolímero selecionado tenha propriedade de mucoadesividade, permitindo sua adesão à mucosa. Alguns exemplos de biopolímeros explorados na administração nasal são amido, quitosana, alginato, dextrans e ácido hialurônico.

O amido pode ser processado para obtenção de microesferas que são utilizadas na liberação de medicamentos via nasal, como por exemplo liberação de insulina, morfina e salbutamol.¹⁹³ A quitosana também é utilizada na administração de medicamentos. Esse biopolímero exibe mucoadesividade por possuir caráter catiônico devido à presença de grupamentos amônio, facilitando a interação com o muco, amplamente carregado negativamente. Quitosana é utilizada como carreador de medicamentos como loratadina, zolmitriptano e insulina.¹⁹⁴

Curativos de pele têm função de minimizar a dor, proteger a ferida de micro-organismos, proteger o local de novas lesões e absorver o excesso de exsudato. Gazes comuns, em geral à base de algodão, e bandagens à base de polímeros sintéticos, como poliésteres, necessitam de manutenção regular, sendo necessária a troca do curativo, além de deixarem o leito da ferida seco, prejudicando o processo de cicatrização da pele. Hidrogéis são ideais para tratamento de lesões na pele, pois absorvem o excesso de exsudato, mantém o leito da ferida úmido e preenchem as cavidades que possuem

formatos irregulares da ferida. Alguns biopolímeros estudados para preparação de curativos de pele são colágeno, derivados de quitina e derivados de quitosana.¹⁰⁴

3.4.7 APLICAÇÕES NA ÁREA DE COSMÉTICOS

Segundo a legislação brasileira vigente,¹⁹⁵ cosméticos, produtos de higiene e perfumes são definidos como

*“...preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado”.*¹⁹⁵

Biopolímeros e polímeros sintéticos estão entre as mais importantes classes de componentes das formulações de produtos cosméticos, mesmo que sejam utilizados em quantidades relativamente pequenas.

As funções que polímeros podem exercer em produtos cosméticos são variadas, como modificadores de reologia, emulsificantes, umectantes, conservantes, esfoliantes, condicionadores de cabelo e pele, e agentes de proteção contra raios solares.¹⁹⁶

Produtos de limpeza corporal, como géis de banho, possuem em sua composição alta concentração de detergente, como laurel éter sulfato de sódio. Quando comparado a outros sabões comuns, este tipo de produto causa menos irritação à pele, forma mais espuma e não deixa resíduos minerais no corpo. Nesses produtos, é comum encontrar biopolímeros e derivados, como a hidroxietilcelulose. Esses polímeros agem como espessantes, ou seja, aumentam a viscosidade do líquido sem que alterem significativamente outras propriedades.

Xampus são líquidos viscosos, geralmente compostos de surfactantes, água e cloreto de sódio. Biopolímeros, como a goma xantana, são utilizados em xampus como agentes espessantes. Condicionares possuem composição semelhante à de xampus, porém em suas formulações são necessários componentes que tenham função de melhorar a adesão no cabelo, melhorando assim a resistência dos fios. A adesão pode envolver diferentes tipos de interações, sendo a atração eletrostática a mais comumente observada. Por isso, polímeros catiônicos como celulose quaternizada e proteínas são ingredientes utilizados nas formulações de condicionadores.

Os cremes dentais, além de terem a capacidade de limpar os dentes e a cavidade oral, eliminando bactérias e refrescando o hálito, devem possuir viscosidade adequada para que sejam facilmente evacuados da embalagem e permaneçam na escova de dentes. Cremes dentais possuem em sua formulação surfactantes, abrasivos, ativos anticáries, umectantes, flavorizantes, e agentes espessantes. Dentre os

espesantes utilizados estão biopolímeros, como goma xantana e derivados, como carboximetilcelulose.

Produtos para cuidados da pele, como máscaras faciais, esfoliantes, óleos bronzadores, protetores solares e clareadores de pele têm função de melhorar a aparência da pele e torná-la mais saudável. Em geral, esses produtos são dedicados aos tipos de pele em que podem ser aplicados. A formulação desse tipo de produto é geralmente baseada em emulsões entre óleo e água. A textura de produtos para cuidados com a pele é de importância primária, sendo utilizados biopolímeros como, goma xantana e carboximetilcelulose para obtenção da viscosidade desejada. Além disso, em máscaras faciais é comum a adição de goma-arábica para melhor adesão na pele.¹⁷⁵

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentados alguns dos principais biopolímeros, como celulose, quitosana e colágeno. Vimos como esses polissacarídeos e proteínas podem ser processados em diferentes tipos de materiais, formando filmes, fibras e *scaffolds* que possuem aplicações cotidianas nas mais diversas áreas, desde cosméticos a alimentos.

Ao longo do último século XX, vimos a expansão e domínio da indústria de polímeros derivados de petróleo. Tidos como “materiais do futuro”, resistentes, duradouros, baratos e descartáveis, esses polímeros se tornaram hoje uma grande ameaça ao meio ambiente, desde a extração e fracionamento do petróleo até a produção de plásticos e seu descarte. Além da formação de literais ilhas de plástico que flutuam nos oceanos, sua lenta decomposição tem responsabilidade direta na liberação de gases que contribuem para o aquecimento global.¹⁹⁷

Nesse sentido, o uso de biopolímeros é bastante encorajado, pois são abundantes na natureza e provenientes de fontes renováveis, como resíduos da agricultura e da indústria pesqueira e também pelo cultivo de algas e micro-organismos. Biopolímeros também apresentam a característica de serem biodegradáveis, podendo ser descartados com menor impacto ambiental. Também podem ser compostados e utilizados como fonte de biocombustível, chegando a ser 100% recicláveis.¹⁹⁸

O desenvolvimento de pesquisas com biopolímeros pode levar a uma substituição praticamente completa em diversas áreas dos polímeros provenientes de petróleo, reduzindo drasticamente o impacto ambiental.¹⁹⁷ O interesse é tanto que a produção de biopolímeros triplicou de 2013 a 2020: de 5,1 milhões para 17 milhões de toneladas. O crescimento da produção é de cerca de 20% ao ano, ao passo que a produção de polímeros petroquímicos é de cerca de 3% a 4%.¹⁹⁹

Como vimos, os biopolímeros são ótimos candidatos para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, mas sua aplicação é muito mais ampla: técnicas avançadas de manufatura como impressão 3D⁸² e eletrofiação²⁰⁰ são foco de diversos estudos e um nicho crescente de uso de biopolímeros.

3.6 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Discuta as principais vantagens e desvantagens de se conceber, desenvolver e utilizar materiais à base de biopolímeros frente ao uso de polímeros derivados do petróleo.

Questão 2

O que é a derivatização química de biopolímeros? Discuta a importância dessa estratégia visando melhorar a processabilidade de biopolímeros. Cite exemplos.

Questão 3

Quais são os principais processamentos que podem ser executados com biopolímeros? Quais são as principais vantagens dos materiais obtidos a partir de biopolímeros em comparação com aqueles produzidos a partir de polímeros derivados do petróleo? Cite algumas das principais aplicações de materiais produzidos a partir de biopolímeros.

Questão 4

Comente a respeito da obtenção de nanofibras a partir de biopolímeros. Quais são os principais desafios e quais alternativas para superá-los?

Questão 5

O que são *whiskers*? Como e a partir de quais biopolímeros podem ser obtidos? Quais suas principais aplicações?

Questão 6

Discorra brevemente sobre as principais aplicações de biopolímeros e dê exemplos de produtos do dia a dia que utilizem biopolímeros como base.

REFERÊNCIAS

1. George, A.; Sanjay, M. R.; Srisuk, R.; Parameswaranpillai, J.; Siengchin, S. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 154, 329–338.
2. Smith, A. M.; Moxon, S.; Morris, G. A. *Biopolymers as wound healing materials*; Elsevier Ltd, 2016; Vol. 2.
3. Ahmed, S.; Kanchi, S.; Kumar, G.; Pugazhendhi, A.; Indira, K.; Mary Jacob, J.; Mukesh, M.; Kumar, G. In *Handbook of Biopolymers*; Jenny Stanford Publishing, 2020; pp. 1–22.
4. Khine, Y. Y.; Stenzel, M. H.; *Mater. Horizons* 2020, 7, 1727.
5. Ioelovich, M.; *BioResources* 2008, 3, 1403.
6. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A.; *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005, 44, 3358.

7. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J.; *Carbohydr. Polym.* 2012, 90, 735.
8. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J.; Welton, T.; *Green Chem.* 2013, 15, 537.
9. Oprea, M.; Voicu, S. I. *Carbohydr. Polym.* 2020, 247, 116683.
10. Xia, Z.; Li, J.; Zhang, J.; Zhang, X.; Zheng, X.; Zhang, J. J. *Bioresour. Bioprod.* 2020, 5, 79–95.
11. Verma, C.; Mishra, A.; Chauhan, S.; Verma, P.; Srivastava, V.; Quraishi, M. A.; Ebenso, E. E. *Sustain. Chem. Pharm.* 2019, 13, 100162.
12. Dash, M.; Chiellini, F.; Ottenbrite, R. M.; Chiellini, E.; *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 981.
13. Gallo, N.; Nasser, H.; Salvatore, L.; Natali, M. L.; Campa, L.; Mahmoud, M.; Capobianco, L.; Sannino, A.; Madaghiele, M. *Eur. Polym. J.* 2019, 117, 134–147.
14. Lee, K. Y.; Mooney, D. J. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37, 106–126.
15. Tester, R. F.; Karkalas, J.; Qi, X. J. *Cereal Sci.* 2004, 39, 151–165.
16. Dos Santos, D. M.; De Lacerda Bukzem, A.; Ascheri, D. P. R.; Signini, R.; De Aquino, G. L. B.; *Carbohydr. Polym.* 2015, 131.
17. Sheikhi, A.; Hayashi, J.; Eichenbaum, J.; Gutin, M.; Kuntjoro, N.; Khorsandi, D.; Khademhosseini, A.; *J. Control. Release* 2019, 294, 53.
18. Yan, G.; Chen, B.; Zeng, X.; Sun, Y.; Tang, X.; Lin, L. *Carbohydr. Polym.* 2020, 244, 116492.
19. Ahmad, S. I.; Ahmad, R.; Khan, M. S.; Kant, R.; Shahid, S.; Gautam, L.; Hasan, G. M.; Hassan, M. I.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 164, 526.
20. Zeng, J. B.; He, Y. S.; Li, S. L.; Wang, Y. Z.; *Biomacromolecules* 2012, 13, 1.
21. Ehrlich, H.; Kaluzhnaya, O. V.; Brunner, E.; Tsurkan, M. V.; Ereskovsky, A.; Ilan, M.; Tabachnick, K. R.; Bazhenov, V. V.; Paasch, S.; Kammer, M.; Born, R.; Stelling, A.; Galli, R.; Belikov, S.; Petrova, O. V.; Sivkov, V. V.; Vyalikh, D.; Hunoldt, S.; Wörheide, G.; *J. Struct. Biol.* 2013, 183, 474.
22. Roberts, G. A. F. *Chitin Chemistry*; MacMillan: London, 1992.
23. Souza, C. P.; Almeida, B. C.; Colwell, R. R.; Rivera, I. N. G.; *Mar. Biotechnol.* 2011, 13, 823.
24. Jafari, H.; Bernaerts, K. V.; Dodi, G.; Shavandi, A.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 117, 111266.
25. Mohan, K.; Ganesan, A. R.; Muralisankar, T.; Jayakumar, R.; Sathishkumar, P.; Uthayakumar, V.; Chandirasekar, R.; Revathi, N. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 105, 17–42.

26. Peng, N.; Yang, M.; Tang, Y.; Zou, T.; Guo, F.; Wu, K.; Wang, X.; Li, X.; Liu, Y.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 130, 615.
27. Duan, B.; Huang, Y.; Lu, A.; Zhang, L.; *Prog. Polym. Sci.* 2018, 82, 1.
28. Andre, R. S.; dos Santos, D. M.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Campana-Filho, S. P.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104163.
29. Zhou, Y.; Fu, S.; Pu, Y.; Pan, S.; Ragauskas, A. J.; *Carbohydr. Polym.* 2014, 112, 277.
30. Liu, H.; Liu, W.; Luo, B.; Wen, W.; Liu, M.; Wang, X.; Zhou, C.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 216.
31. Rinaudo, M.; *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 603.
32. Santos, D. M. dos; Bukzem, A. de L.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 138, 317.
33. Chatelet, C.; Damour, O.; Domard, A.; *Biomaterials* 2001, 22, 261.
34. Bakshi, P. S.; Selvakumar, D.; Kadirvelu, K.; Kumar, N. S. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 150, 1072–1083.
35. Percot, A.; Viton, C.; Domard, A.; *Biomacromolecules* 2003, 4, 12.
36. Peniche, C.; Argüelles-Monal, W.; Goycoolea, F. M. Gandini. *Polymers and Composites from Renewable Resources*, M. N. B. B. T.-M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp. 517–542.
37. Fiamingo, A.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 143, 155.
38. Campana-filho, S. P. *Frontiers in Biomaterials*.
39. Luo, Y.; Wang, Q.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2014, 64, 353.
40. Saranya, N.; Moorthi, A.; Saravanan, S.; Devi, M. P.; Selvamurugan, N.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2011, 48, 234.
41. Jayakumar, R.; Prabakaran, M.; Sudheesh Kumar, P. T.; Nair, S. V.; Tamura, H.; *Biotechnol. Adv.* 2011, 29, 322.
42. Silva, D. S.; Almeida, A.; Prezotti, F. G.; Facchinatto, W. M.; Colnago, L. A.; Campana-Filho, S. P.; Sarmento, B.; *Carbohydr. Polym.* 2017, 177, 178.
43. Facchinatto, W. M.; Fiamingo, A.; Martins, D.; Campana-filho, S. P.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 124, 828.
44. Almeida, A.; Araújo, M.; Novoa-Carballal, R.; Andrade, F.; Gonçalves, H.; Reis, R. L.; Lúcio, M.; Schwartz, S.; Sarmento, B.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 112, 110920.
45. Badr, E. a.; Hefni, H. H. H.; Shafek, S. H.; Shaban, S. M.; *Int. J. Biol. Macromol.*

- 2020, 157, 187.
46. Bukzem, A. L.; Signini, R.; dos Santos, D. M.; Lião, L. M.; Ascheri, D. P. R.; Int. J. Biol. Macromol. 2016, 85, 615.
 47. Silva, D.; M. dos Santos, D.; Almeida, A.; Marchiori, L.; Campana-Filho, S.; Ribeiro, S.; Sarmiento, B.; *Pharmaceutics* 2018, 10, 245.
 48. Puppi, D.; Chiellini, F. *Appl. Mater. Today* 2020, 20, 100700.
 49. Abdallah, M. M.; Fernández, N.; Matias, A. A.; Bronze, M. do R. *Carbohydr. Polym.* 2020, 243, 116441.
 50. Kang, Z.; Liu, L.; Liu, S. In *Functional Carbohydrates*; CRC Press, 2018; pp. 21–42.
 51. Cavalcanti, A. D. D.; Melo, B. A. G. de; Ferreira, B. A. M.; Santana, M. H. A. *Process Biochem.* 2020, 99, 160–170.
 52. Dovedytis, M.; Liu, Z. J.; Bartlett, S.; *Eng. Regen.* 2020, 1, 102.
 53. Varaprasad, K.; Jayaramudu, T.; Kanikireddy, V.; Toro, C.; Sadiku, E. R. *Carbohydr. Polym.* 2020, 236, 116025.
 54. Pawar, S. N.; Edgar, K. J. *Biomaterials* 2012, 33, 3279–3305.
 55. Goh, C. H.; Heng, P. W. S.; Chan, L. W. *Carbohydr. Polym.* 2012, 88, 1–12.
 56. Wang, Y.; Chen, L.; Yang, T.; Ma, Y.; McClements, D. J.; Ren, F.; Tian, Y.; Jin, Z. *Food Hydrocoll.* 2021, 113, 106543.
 57. Ojogbo, E.; Ogunsona, E. O.; Mekonnen, T. H. *Mater. Today Sustain.* 2020, 7–8, 100028.
 58. Nasrollahzadeh, M.; Sajjadi, M.; Iravani, S.; Varma, R. S. *Carbohydr. Polym.* 2021, 251, 116986.
 59. Jiang, T.; Duan, Q.; Zhu, J.; Liu, H.; Yu, L.; *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020, 3, 8.
 60. Ogunsona, E.; Ojogbo, E.; Mekonnen, T. *Eur. Polym. J.* 2018, 108, 570–581.
 61. Nafchi, A. M.; Moradpour, M.; Saeidi, M.; Alias, A. K.; *Starch/Staerke* 2013, 65, 61.
 62. Jiménez, A.; Fabra, M. J.; Talens, P.; Chiralt, A.; *Food Bioprocess Technol.* 2012, 5, 2058.
 63. Liu, X.; Zheng, C.; Luo, X.; Wang, X.; Jiang, H. *Mater. Sci. Eng. C* 2019, 99, 1509–1522.
 64. Zhu, S.; Yuan, Q.; Yin, T.; You, J.; Gu, Z.; Xiong, S.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. B* 2018, 6, 2650–2676.
 65. Chen, J.; Ahn, T.; Colóncolón-Bernal, I. D.; Kim, J.; Banaszak Holl, M. M.

- 2017.
66. Adamiak, K.; Sionkowska, A. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 161, 550–560.
 67. Hong, H.; Fan, H.; Chalamaiyah, M.; Wu, J. *Food Chem.* 2019, 301, 125222.
 68. Shukla, R.; Cheryan, M.; *Ind. Crops Prod.* 2001, 13, 171.
 69. Turasan, H.; Kokini, J. L.; *Biomacromolecules* 2017, 18, 331.
 70. Wei, Y.; Yao, J.; Shao, Z.; Chen, X.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 7668.
 71. Tran, P. H. L.; Duan, W.; Lee, B. J.; Tran, T. T. D.; *Int. J. Pharm.* 2019, 566, 557.
 72. Schmitz, F.; Silva de Albuquerque, M. B.; Alberton, M. D.; Riegel-Vidotti, I. C.; Zimmermann, L. M.; *Polym. Test.* 2020, 91, 106709.
 73. Moreno, M. A.; Orqueda, M. E.; Gómez-Mascaraque, L. G.; Isla, M. I.; López-Rubio, A.; *Food Hydrocoll.* 2019, 95, 496.
 74. Mascia, L.; Zhang, W.; Gatto, F.; Scarpellini, A.; Pompa, P. P.; Mele, E.; *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019, 1, 1707.
 75. Jing, L.; Wang, X.; Liu, H.; Lu, Y.; Bian, J.; Sun, J.; Huang, D.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 18551.
 76. Ding, C.; Guo, Y.; Liu, J.; Kent, G. B.; Jobson, B. T.; Fu, X.; Yang, X.; Zhong, W. H.; *ACS Appl. Bio Mater.* 2020, 3, 2958.
 77. Kundu, B.; Kurland, N. E.; Bano, S.; Patra, C.; Engel, F. B.; Yadavalli, V. K.; Kundu, S. C. *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39, 251–267.
 78. Janani, G.; Kumar, M.; Chouhan, D.; Moses, J. C.; Gangrade, A.; Bhattacharjee, S.; Mandal, B. B.; *ACS Appl. Bio Mater.* 2019, 2, 5460.
 79. Cui, C.; Fu, Q.; Meng, L.; Hao, S.; Dai, R.; Yang, J.; *ACS Appl. Bio Mater.* 2020.
 80. Mogoşanu, G. D.; Grumezescu, A. M.; *Int. J. Pharm.* 2014, 463, 127.
 81. Saroia, J.; Wang, Y.; Wei, Q.; Lei, M.; Li, X.; Guo, Y.; Zhang, K.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2020, 106, 1695.
 82. Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. *Compos. Part B Eng.* 2018, 143, 172–196.
 83. Guvendiren, M.; Molde, J.; Soares, R. M. D.; Kohn, J.; *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016, 2, 1679.
 84. Waheed, S.; Cabot, J. M.; Macdonald, N. P.; Lewis, T.; Guijt, R. M.; Paull, B.; Breadmore, M. C.; *Lab Chip* 2016, 16, 1993.
 85. Wu, Q.; Therriault, D.; Heuzey, M.-C.; *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2018, v. 4, p. 2643.
 86. Lee, J. Y.; An, J.; Chua, C. K. *Appl. Mater. Today* 2017, 7, 120–133.

87. Sanchez-Rexach, E.; Johnston, T. G.; Jehanno, C.; Sardon, H.; Nelson, A.; *Chem. Mater.* 2020, 32, 7105.
88. Shahbazi, M.; Jä, H.; *ACS Appl. Bio Mater* 2021, 2021, 325.
89. Yang, X.; Lu, Z.; Wu, H.; Li, W.; Zheng, L.; Zhao, J.; *Mater. Sci. Eng. C* 2018, 83, 195.
90. Chen, J.; Mu, T.; Goffin, D.; Blecker, C.; Richard, G.; Richel, A.; Haubruge, E.; *J. Food Eng.* 2019, 261, 76.
91. Bhatnagar, S.; Chawla, R.; Kulkarni, O. P.; Vamsi, V.; Venuganti, K.; *ACS Omega* 2017, 2, 1321.
92. Voisin, H. P.; Gordeyeva, K.; Siqueira, G.; Hausmann, M. K.; Studart, A. R.; Bergström, L.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 17160.
93. Xu, W.; Pranovich, A.; Uppstu, P.; Wang, X.; Kronlund, D.; Hemming, J.; Öblom, H.; Moritz, N.; Preis, M.; Sandler, N.; Willför, S.; Xu, C.; *Carbohydr. Polym.* 2018, 187, 51.
94. Mahendiran, B.; Muthusamy, S.; Sampath, S.; Jaisankar, S. N.; Papat, K. C.; Selvakumar, R.; Krishnakumar, G. S.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 183, 564.
95. Bose, S.; Ke, D.; Sahasrabudhe, H.; Bandyopadhyay, A. *Prog. Mater. Sci.* 2018, 93, 45–111.
96. Liu, J.; Sun, L.; Xu, W.; Wang, Q.; Yu, S.; Sun, J. *Carbohydr. Polym.* 2019, 297–316.
97. Pattinson, S. W.; Hart, A. J.; *Adv. Mater. Technol.* 2017, 2, 1600084.
98. Dadol, G. C.; Kilic, A.; Tijjing, L. D.; Lim, K. J. A.; Cabatingan, L. K.; Tan, N. P. B.; Stojanovska, E.; Polat, Y.; *Mater. Today Commun.* 2020, 25, 101656.
99. Soares, R. M. D.; Siqueira, N. M.; Prabhakaram, M. P.; Ramakrishna, S. *Mater. Sci. Eng. C* 2018, 92, 969–982.
100. Ghosal, K.; Agatemor, C.; Špitálský, Z.; Thomas, S.; Kny, E.; *Chem. Eng. J.* 2019, 358, 1262.
101. Lee, K. Y.; Jeong, L.; Kang, Y. O.; Lee, S. J.; Park, W. H.; *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2009, 61, 1020.
102. Geng, X.; Kwon, O. H.; Jang, J.; *Biomaterials* 2005, 26, 5427.
103. Vineis, C.; Varesano, A. Elsevier Inc., 2018; pp. 275–294.
104. dos Santos, D. M.; Leite, I. S.; Bukzem, A. de L.; de Oliveira Santos, R. P.; Frollini, E.; Inada, N. M.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* 2018, 186, 110.
105. Elsabee, M. Z.; Naguib, H. F.; Morsi, R. E. *Mater. Sci. Eng. C* 2012, 32, 1711–1726.

106. Zha, F.; Chen, W.; Zhang, L.; Yu, D.; *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2020, 31, 519.
107. Ehterami, A.; Salehi, M.; Farzamfar, S.; Vaez, A.; Samadian, H.; Sahrapeyma, H.; Mirzaii, M.; Ghorbani, S.; Goodarzi, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 117, 601.
108. Lin, J.; Li, C.; Zhao, Y.; Hu, J.; Zhang, L.-M. 2012.
109. Chen, Z.; Mo, X.; He, C.; Wang, H.; *Carbohydr. Polym.* 2008, 72, 410.
110. Nie, H.; He, A.; Zheng, J.; Xu, S.; Li, J.; Han, C. C.; *Biomacromolecules* 2008, 9, 1362.
111. Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S.; *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013, 2013.
112. Wojasiński, M.; Pilarek, M.; Ciach, T.; *Polish J. Chem. Technol.* 2014, 16, 43.
113. Bienek, D. R.; Hoffman, K. M.; Tutak, W.; *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2016.
114. Liu, R.; Xu, X.; Zhuang, X.; Cheng, B.; *Carbohydr. Polym.* 2014, 101, 1116.
115. Khansari, S.; Sinha-Ray, S.; Yarin, A. L.; Pourdeyhimi, B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 15104.
116. Tharanathan, R. N. *Trends Food Sci. Technol.* 2003, 14, 71–78.
117. Fakhouri, F. M.; Costa, D.; Yamashita, F.; Martelli, S. M.; Jesus, R. C.; Alganer, K.; Collares-Queiroz, F. P.; Innocentini-Mei, L. H.; *Carbohydr. Polym.* 2013, 95, 681.
118. Chen, K.; Yu, J.; Huang, J.; Tang, Q.; Li, H.; Zou, Z.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 167, 1.
119. Zhang, X.; Li, Y.; Guo, M.; Jin, T. Z.; Arabi, S. A.; He, Q.; Ismail, B. B.; Hu, Y.; Liu, D.; *Food Hydrocoll.* 2021, 112, 106337.
120. Shariatnia, Z.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 263, 131.
121. Bergonzi, C.; d'Ayala, G. G.; Elviri, L.; Laurienzo, P.; Bandiera, A.; Catanzano, O.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 164, 586.
122. Mohamed, S. A. A.; El-Sakhawy, M.; El-Sakhawy, M. A. M. *Carbohydr. Polym.* 2020, 238, 116178.
123. Dantas, M. D. M.; Cavalcante, D. R. R.; Araújo, F. E. N.; Barretto, S. R.; Aciole, G. T. S.; Pinheiro, A. L. B.; Ribeiro, M. A. G.; Lima-Verde, I. B.; Melo, C. M.; Cardoso, J. C.; Albuquerque, R. L. C.; *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2011, 105, 51.
124. Timur, S. S.; Yüksel, S.; Akca, G.; Şenel, S.; *Int. J. Pharm.* 2019, 559, 102.
125. De Masi, A.; Tonazzini, I.; Masciullo, C.; Mezzena, R.; Chiellini, F.; Puppi, D.; Cecchini, M.; *Biophys. Rev.* 2019, 11, 807.

126. Elsabee, M. Z.; Abdou, E. S. *Mater. Sci. Eng. C* 2013, 33, 1819–1841.
127. Malhotra, B.; Keshwani, A.; Kharkwal, H.; *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015, v. 7, p. 10.
128. Chandrika, K. S. V. P.; Prasad, R. D.; Godbole, V.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 126, 282.
129. Shang, X.; Jiang, H.; Wang, Q.; Liu, P.; Xie, F.; *Int. J. Mol. Sci.* 2019, 20, 474.
130. Ganesan, P.; Kanmani, P.; *Indian J. Fibre Text. Res.* 2018, 43, 308.
131. Li, M.; Liu, P.; Zou, W.; Yu, L.; Xie, F.; Pu, H.; Liu, H.; Chen, L.; *J. Food Eng.* 2011, 106, 95.
132. Mathew, A. P.; Dufresne, A.; *Biomacromolecules* 2002, v. 3, p. 609.
133. Nessi, V.; Falourd, X.; Maigret, J. E.; Cahier, K.; D'Orlando, A.; Descamps, N.; Gaucher, V.; Chevigny, C.; Lourdin, D.; *Carbohydr. Polym.* 2019, 225, 115123.
134. Ulbricht, M. *Polymer (Guildf)*. 2006, 47, 2217–2262.
135. Dongre, R. S.; Sadasivuni, K.; Deshmukh, K.; Mehta, A.; Basu, S.; Meshram, J. S.; Al, M.; Al-Maadeed, A.; Karim, A.; Dongre, S.; Kumar Sadasivuni, K.; *Polym. Technol. Mater.* 2019, v. 58, p. 1295.
136. Pal, P.; Pal, A.; Nakashima, K.; Yadav, B. K. *Chemosphere* 2020, 266, 128934.
137. Ikeda, T.; Ikeda, K.; Yamamoto, K.; Ishizaki, H.; Yoshizawa, Y.; Yanagiguchi, K.; Yamada, S.; Hayashi, Y.; *Biomed Res. Int.* 2014, 2014.
138. Stucki, M.; Loepfe, M.; Stark, W. J.; *Adv. Eng. Mater.* 2018, 20, 1700611.
139. Khalid, H.; Iqbal, H.; Zeeshan, R.; Nasir, M.; Sharif, F.; Akram, M.; Irfan, M.; Khan, F. A.; Chaudhry, A. A.; Khan, A. F.; *Polym. Bull.* 2020.
140. Filippi, M.; Born, G.; Chaaban, M.; Scherberich, A.; *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020, 8, 474.
141. Gunathilake Sampath, U. T.; Chee Ching, Y.; Hock Chuah, C.; Sabariah, J. J.; Lin, P.-C.; Luque Alvarez de Sotomayor, R.; *Mater.* 2016, 9.
142. Preethi Soundarya, S.; Haritha Menon, A.; Viji Chandran, S.; Selvamurugan, N. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 119, 1228–1239.
143. Kamoun, E. A.; Kenawy, E. R. S.; Chen, X. J. *Adv. Res.* 2017, 8, 217–233.
144. Ahsan, A.; Tian, W.-X.; Farooq, M. A.; Daulat, & Khan, H.; *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2020.
145. Klein, M.; Poverenov, E.; *J. Sci. Food Agric.* 2020, 100, 2337.
146. Samadian, H.; Maleki, H.; Allahyari, Z.; Jaymand, M. *Coord. Chem. Rev.* 2020, 420, 213432.

147. Ladet, S.; David, L.; Domard, A.; *Nature* 2008, 452, 76.
148. Peers, S.; Montembault, A.; Ladavière, C. J. *Control. Release* 2020, 326, 150–163.
149. Huang, J.; Chang, P. R.; Lin, N.; Dufresne, A. *Polysaccharide-based Nanocrystals*; Wiley: Weinheim, 2015.
150. Dufresne, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2017, 29, 1–8.
151. Shin, Y.; Bae, I. T.; Arey, B. W.; Exarhos, G. J.; *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4844.
152. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A.; *Biomacromolecules* 2005, 6, 612.
153. Jadhav, H.; Jadhav, A.; Takkalkar, P.; Hossain, N.; Nizammudin, S.; Zahoor, M.; Jamal, M.; Mubarak, N. M.; Griffin, G.; Kao, N.; *J. Polym. Res.* 2020, 27, 3.
154. Xu, Y.; Atrens, A.; Stokes, J. R. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020, 275, 102076.
155. Kawano, A.; Yamamoto, K.; Kadokawa, J. I.; *Biomolecules* 2017, 7, 18.
156. Eichhorn, S. J. *Soft Matter* 2011, 7, 303–315.
157. Blanco, A.; Monte, M. C.; Campano, C.; Balea, A.; Merayo, N.; Negro, C. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*; Elsevier, 2018; pp. 74–126.
158. Wang, Y.; Liu, S.; Wang, Q.; Fu, X.; Fatehi, P.; *Cellulose* 2020, 27, 8725.
159. Rasheed, M.; Jawaid, M.; Parveez, B.; Zuriyati, A.; Khan, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 160, 183.
160. Xu, K.; Liu, C.; Kang, K.; Zheng, Z.; Wang, S.; Tang, Z.; Yang, W.; *Compos. Sci. Technol.* 2018, 154, 8.
161. Lu, Y.; Weng, L.; Zhang, L.; *Biomacromolecules* 2004, 5, 1046.
162. Pereira, A. G. B.; Muniz, E. C.; Hsieh, Y. Lo; *Carbohydr. Polym.* 2014, 107, 158.
163. Xue, W.; Han, Y.; Tan, J.; Wang, Y.; Wang, G.; Wang, H.; *J. Agric. Food Chem.* 2018, 66, 6637.
164. Intini, C.; Elviri, L.; Cabral, J.; Mros, S.; Bergonzi, C.; Bianchera, A.; Flammini, L.; Govoni, P.; Barocelli, E.; Bettini, R.; McConnell, M.; *Carbohydr. Polym.* 2018, 199, 593.
165. Frohbergh, M. E.; Katsman, A.; Botta, G. P.; Lazarovici, P.; Schauer, C. L.; Wegst, U. G. K.; Lelkes, P. I.; *Biomaterials* 2012, 33, 9167.
166. Rezaei, F. S.; Khorshidian, A.; Beram, F. M.; Derakhshani, A.; Esmaeili, J.; Barati, A.; *RSC Adv.* 2021, 11, 19508.
167. Zhou, Y.; Tan, G. Z.; *Nanomater. Nanotechnol.* 2017, 7, 1.

168. Austero, M. S.; Donius, A. E.; Wegst, U. G. K.; Schauer, C. L.; J. R. Soc. Interface 2012, 9, 2551.
169. Hell, A. F.; Simbara, M. M. O.; Rodrigues, P.; Kakazu, D. A.; Malmonge, S. M.; Res. Biomed. Eng. 2018, 34, 273.
170. Lan, W.; He, L.; Liu, Y.; Coatings 2018, 8.
171. Heimbuck, A. M.; Priddy-Arrington, T. R.; Padgett, M. L.; Llamas, C. B.; Barnett, H. H.; Bunnell, B. A.; Caldorera-Moore, M. E.; ACS Appl. Bio Mater. 2019, 2, 2879.
172. Wang, N.; Xu, X.; Li, H.; Yuan, L.; Yu, H.; Ind. Eng. Chem. Res. 2016, 55, 12222.
173. Aguilera, J. M.; J. Food Eng. 2005, 67, 3.
174. Bouyer, E.; Mekhloufi, G.; Rosilio, V.; Grossiord, J. L.; Agnely, F.; Int. J. Pharm. 2012, 436, 359.
175. Olatunji, O. Natural Polymers; Springer, 2016.
176. Dikeman, C. L.; Murphy, M. R.; Fahey, G. C.; J. Nutr. 2006, 136, 913.
177. Salas-Salvadó, J.; Farrés, X.; Luque, X.; Narejos, S.; Borrell, M.; Basora, J.; Anguera, A.; Fernández, J. L.; Bulló, M.; Balanza, R.; Casas, P.; Márquez, F.; Brotons, C.; Alté, A.; González Fernández, C.; González Fernández, C.; Prieto, M.; Basora, T.; Br. J. Nutr. 2008, 99, 1380.
178. Dhandayuthapani, B.; Yoshida, Y.; Maekawa, T.; Kumar, D. S.; Int. J. Polym. Sci. 2011, 2011.
179. Rodríguez-Vázquez, M.; Vega-Ruiz, B.; Ramos-Zúñiga, R.; Saldaña-Koppel, D. A.; Quiñones-Olvera, L. F.; Biomed Res. Int. 2015, 2015.
180. Zhang, H.; Liu, X.; Yang, M.; Zhu, L.; Mater. Sci. Eng. C 2015, 55, 8.
181. Ladet, S. G.; Tahiri, K.; Montembault, A. S.; Domard, A. J.; Corvol, M. T. M.; Biomaterials 2011, 32, 5354.
182. Iemma, F. 2015, 3970.
183. Kumar, A.; Sinha-Ray, S.; Fibers 2018, 6, 1.
184. Wang, H.; Qian, J.; Ding, F.; J. Agric. Food Chem. 2018, 66, 395.
185. Thakur, V. K.; Voicu, S. I.; Carbohydr. Polym. 2016, 146, 148.
186. Abdullah, N.; Yusof, N.; Lau, W. J.; Jaafar, J.; Ismail, A. F.; J. Ind. Eng. Chem. 2019, 76, 17.
187. Sun, X.; Li, Q.; Yang, L.; Liu, H.; Particuology 2016, 26, 79.
188. Raeiatbin, P.; Açikel, Y. S.; Desalin. Water Treat. 2017, 73, 380.
189. Fan, L.; Zhang, Y.; Li, X.; Luo, C.; Lu, F.; Qiu, H.; Colloids Surfaces B Biointer-

- faces 2012, 91, 250.
190. Ji, J.; Tong, X.; Huang, X.; Wang, T.; Lin, Z.; Cao, Y.; Zhang, J.; Dong, L.; Qin, H.; Hu, Q.; *Biomed. Mater.* 2015, 10, 045005.
 191. Cheng, Y. H.; Hung, K. H.; Tsai, T. H.; Lee, C. J.; Ku, R. Y.; Chiu, A. W. H.; Chiou, S. H.; Liu, C. J. L.; *Acta Biomater.* 2014, 10, 4360.
 192. Chung, H.; Washburn, N. R.; *Green Mater.* 2012, 1, 137.
 193. Grinberg, O.; Gedanken, A.; *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211, 924.
 194. Martinac, A.; Filipović-Grčić, J.; Voinovich, D.; Perissutti, B.; Franceschinis, E.; *Int. J. Pharm.* 2005, 291, 69.
 195. Paulo, S. de S. de S. Centro de Vigilância Sanitária www.cvs.saude.sp.gov.br/apresentacao.asp?te_codigo=4 (accessed Jun 20, 2021).
 196. Patil, A.; Ferritto, M. S.; *ACS Symp. Ser.* 2013, 1148, 3.
 197. Iwata, T.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015, 54, 3210.
 198. Gurunathan, T.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2015, 77, 1.
 199. Rydz, J.; Musioł, M.; Zawidlak-w, B.; Sikorska, W. *Polymers for Food Packaging Applications*; 2018.
 200. Shang, L.; Yu, Y.; Liu, Y.; Chen, Z.; Kong, T.; Zhao, Y.; *ACS Nano* 2019, 13, 2749.

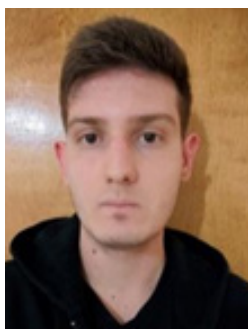
SOBRE OS AUTORES



Filipe Habitzreuter: Possui graduação em Química (2012) pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), mestrado em Ciências pela Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (2016) (FZEA/USP) e Doutorado em Físico-Química pelo IQSC/USP (2021). Atualmente realiza pesquisa a nível de pós-doutorado no IQSC/USP desenvolvendo projetos na área de físico-química de polímeros e ciência de materiais. Tem experiência na área de Química de Polímeros Naturais (especialmente quitina, quitosana, celulose e derivados), Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com ênfase em biopolímeros e materiais cerâmicos para aplicações biomédicas e ambientais.



Amanda Grizzo: Possui graduação em Química Tecnológica (2019) pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) com Ênfase em Materiais e Mestrado em Físico-Química (2021) também pelo IQSC/USP e em parceria com a Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP). Possui experiência nas áreas de Polímeros e Macromoléculas e Nanotecnologia, tendo trabalhado principalmente com materiais compostos por biopolímeros e nanopartículas para aplicações biomédicas. Atualmente é pesquisadora na empresa Faber-Castell em São Carlos.



Leonardo Henrique Semensato: Atualmente realiza pesquisa a nível de Mestrado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), na área de físico-química, com projeto em colaboração com a Embrapa Instrumentação (São Carlos – SP). Possui graduação em Química (2020), também pelo IQSC. Possui experiência em química de polímeros e macromoléculas, tendo trabalhado no desenvolvimento e caracterização de materiais à base de biopolímeros voltados para aplicações biomédicas.



Danilo Martins: Doutor em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC, USP), mestre em Físico-Química e bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (UEG). Tem experiência na síntese e caracterização de derivados de quitosana e celulose bem como no desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de biopolímeros para aplicações biomédicas e agroambientais. Atualmente é pós-doutorando no Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação desenvolvendo projetos com foco na obtenção por eletrofiação e manufatura aditiva de plataformas para liberação controlada de fármacos e para aplicações em sensores voltados para detecção de contaminantes alimentícios.



Sergio Paulo Campana Filho: Bacharel em Química (1979), Mestre (1986) e Doutor em Físico-Química (1990) pelo Instituto de Física e Química de São Carlos (IFQSC/USP), do corpo docente desde 1981, livre-docente (2002, IQSC/USP), pós-doutoramento (2004, França), é professor Associado 2. Experiência em polímeros e materiais poliméricos nanoestruturados com ênfase em biopolímeros, principalmente polissacarídeos, caracterização estrutural e físico-química, modificações químicas e desenvolvimento de materiais para aplicações biomédicas.

CAPÍTULO 4

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Danilo Martins,¹ Fernanda Lanzoni Migliorini,¹ Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro,¹ Murilo Henrique Moreira Facure,^{1,2} Daniel Souza Corrêa^{1,2}

4.1 INTRODUÇÃO AOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A busca por materiais com propriedades otimizadas para aplicações em áreas diversas como engenharia, medicina, indústria automobilística e aeroespacial tem levado à utilização em larga escala de materiais compósitos. Esses são produzidos pela combinação de dois ou mais materiais com propriedades físicas e/ou químicas distintas entre si, resultando em um material final multifásico com características intermediárias das fases constituintes e desempenho final superior, devido à combinação otimizada de propriedades.¹⁻³

Os materiais compósitos podem ser baseados em matrizes poliméricas (compósitos poliméricos),⁴ matrizes cerâmicas (compósitos cerâmicos)⁵ ou ainda matrizes metálicas (compósitos metálicos).⁶ Dentre esses, os compósitos poliméricos são amplamente utilizados em diversas aplicações, pois os polímeros, atuando como matriz, oferecem vantagens sobre outros materiais, proporcionando propriedades otimizadas.^{3,4}

- 1 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP
- 2 Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP

Recentemente, diversos estudos têm sido conduzidos para obtenção de nanocompósitos poliméricos por meio da combinação de uma matriz polimérica (fase contínua) e uma fase dispersa (não contínua) que tenha pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, a qual pode ser zero-dimensional (ex., nanopartículas),⁷ unidimensional (ex., nanofibras)⁸ e bidimensional (ex., nanoplaquetas).^{9,10} Tais materiais são facilmente processáveis e podem exibir propriedades mecânicas, elétricas, óticas, dentre outras, melhoradas quando comparados aos compósitos em que a fase dispersa é formada por macroestruturas.^{3,4} Neste capítulo serão apresentadas as classificações dos nanocompósitos poliméricos bem como algumas as técnicas de preparação, caracterizações e aplicações desses materiais.

4.2 CLASSIFICAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A classificação de compósitos poliméricos depende da natureza dos componentes empregados na formação dos mesmos, bem como do método de preparação utilizado. Assim, diferentes estruturas podem ser obtidas e classificadas de acordo com o tamanho de uma das fases da combinação dos materiais para a formação do compósito polimérico.^{3,11,12} Os compósitos podem ser classificados de acordo com as dimensões da fase dispersa em microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. Microcompósitos são materiais em que a fase dispersa é constituída por estruturas na escala micrométrica. Quando a fase dispersa é constituída por nanomateriais aglomerados em que não ocorre intercalação da matriz polimérica, obtém-se um compósito de fases distintas (Figura 4.1 (a)), cujas propriedades são similares às dos microcompósitos.^{3,11,13,14}

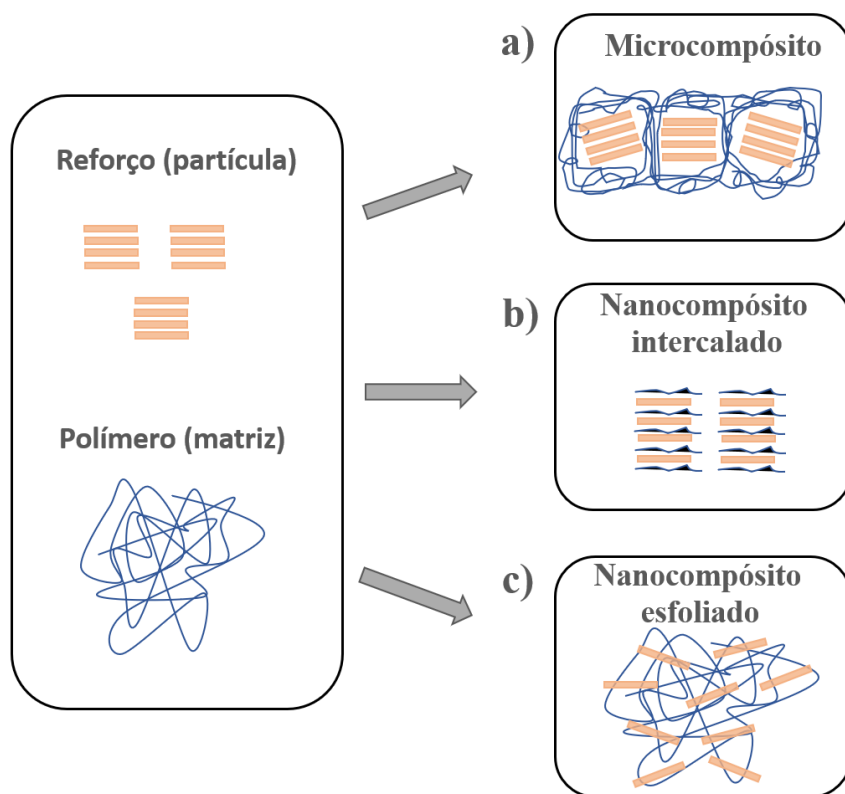


Figura 4.1 – Possíveis estruturas obtidas na formação de compósitos: a) microcompósito, b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado. Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁵

No caso do nanocompósito intercalado, o que ocorre é um padrão repetitivo de intercalação entre as cadeias poliméricas e o reforço. A dispersão nesse caso também não é completa, resultando em um material formado por regiões onde há maior ou menor concentração do reforço, impactando principalmente nas propriedades mecânicas do nanocompósito em função da heterogeneidade e transferência da tensão por todo o nanocompósito (Figura 4.1 (b)). Já para o nanocompósito esfoliado, o reforço está bem separado e uniformemente disperso na matriz polimérica (Figura 4.1 (c)). Para a maioria das aplicações, esse tipo de estrutura é a mais desejada, pois possibilita uma melhor distribuição do reforço na matriz polimérica.¹¹ Porém, para cada tipo de estrutura obtida (ou nível de dispersão) as características físicas, mecânicas, ópticas, entre outras, serão distintas nos nanocompósitos resultantes.^{3,11,14}

Além das diferentes estruturas, a fase dispersa (reforço) pode apresentar diferentes formas e tamanhos, como partículas, lamelas e fibras, levando à formação de compósitos particulados, fibrosos e lamelares, conforme apresentado na Figura 4.2 (a), (b) e (c), respectivamente.^{13,14}



Figura 4.2 – Classificação das diferentes estruturas possíveis para a formação de compósitos poliméricos: a) particulados, b) fibrosos, e c) lamelares.¹⁴

Essas diferentes estruturas obtidas são dependentes da natureza dos componentes utilizados, ou seja, dos materiais que forem empregados e também do método de preparação do nanocompósito, e que impactam diretamente no tipo de aplicação desejada para o material obtido.¹¹

4.3 POLÍMERO COMO MOLÉCULA ESTABILIZADORA DE PARTÍCULAS

Conforme discutido no Capítulo 1, propriedades diferenciadas podem ser obtidas quando os materiais se encontram na escala nanométrica. No entanto, devido à elevada energia superficial das nanopartículas, existe uma tendência delas interagirem e se aglomerarem. Isso leva ao crescimento descontrolado da nanopartícula e ao retorno da matéria aos seus estados micro- e macroscópicos, com base no princípio termodinâmico da minimização de energia livre de superfície.¹⁶ Em alguns casos, o processo de aglomeração leva à união das nanopartículas em um processo chamado de *coalescência*.¹⁷⁻¹⁹ Evidentemente, essa agregação é indesejada, pois impossibilita a observação dos fenômenos físico-químicos advindos das dimensões nanométricas. Por essa razão, a investigação de estratégias de controle morfológico das nanopartículas é um tópico estudado de forma conjunta à síntese de nanopartículas de diferentes naturezas.¹⁹ A principal estratégia empregada com o intuito de evitar agregação e coalescência das nanopartículas é a *estabilização*,²⁰ que ocorre por meio do emprego de moléculas que se aderem à superfície das nanopartículas, formando uma camada auto-organizada que dificulta a interação das nanopartículas entre si. Essas moléculas estabilizadoras podem aderir às superfícies das nanopartículas por meio de interações entre grupos funcionais, sejam elas ligações químicas ou interações intermoleculares.

Os mecanismos envolvidos nos processos de estabilização podem envolver impedimento eletrostático ou impedimento estérico (impedimento espacial ou passivação). O primeiro mecanismo envolve a adsorção de íons ou moléculas de carga oposta à da nanopartícula em sua superfície, tal como ilustrado na Figura 4.3 (a). Sendo assim, esse mecanismo faz uso de repulsões eletrostáticas, ou seja, tem como princípio a Lei de Coulomb, a qual estabelece que cargas de sinais opostos exercem força eletrostática de atração entre si, enquanto as cargas de mesmo sinal exercem força eletrostática de repulsão entre si, as afastando umas das outras e, assim, impedindo a

aglomeração. Essa foi uma estratégia amplamente utilizada em estudos iniciais envolvendo nanopartículas, sendo que os compostos químicos tradicionalmente empregados nessa estratégia são citrato de sódio e boroidreto de sódio.^{19,21} O segundo mecanismo de estabilização é o impedimento estérico, também chamado de impedimento espacial ou passivação.^{16,22} Esse processo consiste na ancoragem de moléculas aos átomos na superfície das nanopartículas, formando uma barreira física. Para isso, grandes moléculas são empregadas como agente estabilizante, como os polímeros, visto que longas cadeias orgânicas são capazes de gerar impedimento estérico, dificultando as interações partícula-partícula (Figura 4.3 (b)). A ideia de usar polímeros como agentes estabilizantes de nanopartículas partiu da adaptação do trabalho apresentado pelo alemão Hans Heinrich Helcher, em 1718, no qual foi verificada a estabilização de partículas de ouro utilizando amido, um polímero natural.²³ Desde então, muitos polímeros foram empregados para este fim, incluindo o poli(vinilpirrolidona) (PVP),^{24,25} poli(álcool vinílico) (PVA)^{26–28} e poli(etilenoglicol) (PEG).^{27,29,30}

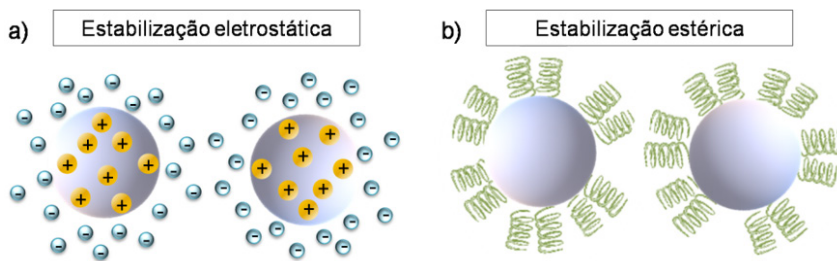


Figura 4.3 – Ilustração esquemática de nanopartículas estabilizadas por (a) impedimento eletrostático e por (b) impedimento estérico.

4.3.1 NANOPARTÍCULAS ESTABILIZADAS EM SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Suspensões coloidais, ou simplesmente coloides, são definidas como misturas heterogêneas compostas por pelo menos duas diferentes fases, sendo uma a fase dispersa e a outra a fase contínua (ou meio de dispersão).^{31,32} Nesses sistemas, ao menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1.000 nanômetros, e em geral esta é a fase dispersa. Em suspensões coloidais em meio aquoso, podem ocorrer interações de diferentes naturezas, como repulsões entre duplas camadas de cargas iguais, atrações por forças de Van der Waals, repulsão estérica por parte das cadeias poliméricas adsorvidas às nanopartículas, atração entre as cadeias poliméricas, solvatação e interações hidrofóbicas.^{20,22} Embora essas interações mostrem-se mais significativas em curtas distâncias, mesmo utilizando-se baixas concentrações de nanopartículas para compor a fase dispersa em uma suspensão coloidal (garantindo maior distanciamento entre as partículas), o movimento Browniano conduz a aproximações e colisões entre as nanopartículas a todo instante.

Dentre os compostos comumente empregados na estabilização de suspensões de nanopartículas estão o citrato de sódio e o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB).^{19,21} No entanto, a literatura tem demonstrado que performance superior na estabilização e preservação das propriedades nas nanopartículas são atingidas ao empregar moléculas poliméricas,³³ devido ao efeito de impedimento estérico explicado anteriormente. Além disso, as longas cadeias poliméricas são capazes de estabelecer múltiplos pontos de ancoragem entre si e a superfície da nanopartícula. As soluções poliméricas mais comumente utilizadas para estabilizar nanopartículas de diversas naturezas são o PVA, PVP e o PEG. No entanto, recentes estudos tem inovado ao empregar polímeros como quitosana,³⁴ amido,³⁵ celulose,³⁶ entre outros, os quais podem também agregar outras funções ao nanocompósito final. Como exemplo, citamos a síntese de nanoflores de níquel apresentadas no trabalho de Munkaila e colaboradores,³⁷ cuja síntese empregou solução polimérica à base de um copolímero comercial, conhecido como Pluronic F-127, o que possibilitou a obtenção de nanoestruturas, tal como mostrado na Figura 4.4 (a).

O PVA é um polímero tradicionalmente empregado para esse fim devido à grande quantidade de grupos laterais hidroxila, além de ser um polímero solúvel em água, sendo este um dos meios mais utilizados em sínteses de nanopartículas. Além disso, pode ser empregado em produtos que se destinam às indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética, devido à sua baixa toxicidade e, conseqüentemente, baixo risco à saúde humana^{38,39}. São encontrados, na literatura, trabalhos que empregaram soluções aquosas de PVA para estabilização de nanopartículas de prata,⁴⁰ ouro,²⁶ paládio,⁴¹ ferrita de zinco,²⁷ entre outras.

O PVP é outro exemplo de polímero que tem sido empregado em sínteses de nanopartículas por também ser solúvel em água e não tóxico.^{42,43} Ele possui em sua cadeia carbônica átomos de oxigênio e nitrogênio, compondo os grupamentos carboxila e amida, os quais são amplamente interessantes devido à possibilidade de estabelecer fortes interações intermoleculares com a nanopartícula a ser estabilizada e com os componentes da aplicação a que o nanocompósito se destinará. Na Figura 4.4 (a) são mostradas nanopartículas de ouro obtidas em síntese contendo solução polimérica de PVP.²⁴ Em outros casos, o PVP tem desempenhado um importante papel como agente de controle morfológico, favorecendo o crescimento anisotrópico da nanopartícula, ou seja, favorecendo o crescimento em direções específicas, em detrimento das outras direções. Um exemplo disso é a formação de nanotriângulos de prata na presença de PVP, conforme mostrado na Figura 4.4 (b), cuja morfologia é favorecida em relação à esférica.⁴⁴ O PVP também já foi empregado para a síntese de nanopartículas de rutênio,⁴⁵ entre outras.

O PEG tem sido empregado em aplicações biológicas devido à sua biocompatibilidade em fluidos biológicos e à baixa adesão de proteínas e moléculas que inativam sua ação nestes meios.^{46,47} A natureza hidrofílica desses polímeros também induz a uma estabilização extra por meio da camada de hidratação repulsiva de curto alcance em torno das partículas, o que confere uma excelente estabilidade de longo prazo. Na literatura, são comuns trabalhos que empregaram soluções aquosas de PEG para esta-

bilização de nanopartículas destinadas a aplicações biomédicas, como nanopartículas lipídicas destinadas à liberação controlada de fármacos³⁰ e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro destinadas ao imageamento clínico.²⁹

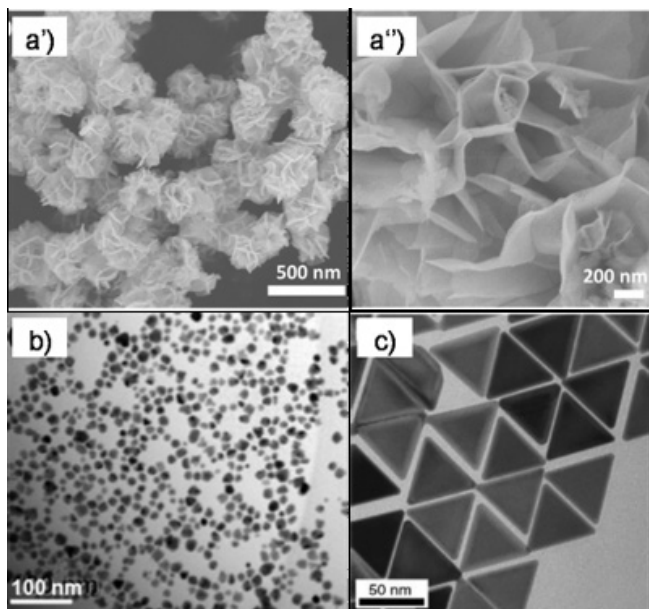


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas estabilizadas por polímeros em solução. Em (a) são mostradas nanopartículas de ouro esféricas estabilizadas com PVP. Figura adaptada com a autorização da referência;²⁴ e em (b), nanotriângulos de prata estabilizados com PVP. Figura adaptada com a autorização da referência.⁴⁴

4.3.2 NANOPARTÍCULAS ESTABILIZADAS EM MATRIZES POLIMÉRICAS

Conforme apresentado no início deste capítulo, nanocompósitos são constituídos por uma matriz e uma fase dispersa, podendo esta última ser constituída por diferentes nanoestruturas. Um problema recorrente na produção de nanocompósitos poliméricos consiste no emprego de nanopartículas polares em matrizes poliméricas apolares (como polietileno e polipropileno, entre outros). Essa diferença de polaridade entre as fases induz à aglomeração das nanopartículas e, assim como em meio líquido, manter a dispersão destas partículas em matrizes poliméricas se faz importante para um maior aproveitamento de suas propriedades em nanoescala.⁴⁸ Desse modo, a seleção dos materiais a serem empregados, das rotas de incorporação e do emprego de estratégias que promovam melhor interação entre as fases (como o uso de agentes compatibilizantes, de copolímeros ou até mesmo a modificação superficial da nanopartícula visando inserir grupamentos químicos que possam estabelecer ligações químicas com a fase matriz) são fundamentais para que se atinjam as propriedades de interesse.

Para o desenvolvimento de nanocompósitos reforçados mecanicamente, nanoestruturas alongadas com elevada razão de aspecto L/d (L comprimento e d = diâmetro), como os *nanowhiskers* (cristais na forma de filamentos) têm sido muito utilizadas. Neste caso, as interações entre as fases devem ser adequadas, uma vez que a adesão das nanoestruturas com a matriz polimérica é responsável por propriedades como resistência à tração e módulo elástico. Nanocristais de celulose, por exemplo, são materiais que apresentam morfologia do tipo *whisker*, com elevada razão de aspecto, apresentando valores que variam de acordo com a fonte celulósica, como por exemplo $L/d = 12$ quando provenientes de algodão,⁴⁹ $L/d = 17$ quando provenientes de curauá,⁵⁰ $L/d = 64$ quando provenientes de bagaço de cana-de-açúcar⁵¹ ou ainda $L/d > 100$ para casca de soja.⁵² Originalmente, essas nanoestruturas possuem muitos grupos polares em sua superfície, principalmente grupos hidroxilas, o que as tornam excelentes agentes de reforço em matrizes poliméricas ricas em grupamentos químicos polares, como o PVA⁵³ PEO⁵⁴ e amido termoplástico.⁵⁵ Nesses casos, o nanocompósito pode ser facilmente produzido por diferentes métodos de processamento, incluindo o método de evaporação de solvente (*casting*), conforme reportado por Silvério e colaboradores,⁵⁶ no qual nanocristais de celulose foram misturados a soluções aquosas de PVA e secos em estufa. A Figura 4.5(a) mostra o aspecto físico do filme plano composto pelo nanocompósitos de PVA e nanocristais de celulose. A transparência é um indicativo da dispersão uniforme e compatibilidade dos nanocristais de celulose e a matriz polimérica, além de demonstrar a ação estabilizante do polímero PVA sobre os nanocristais de celulose. Menezes e colaboradores^{57,58} promoveram a incorporação de nanocristais de celulose em matriz apolar de PEBD utilizando processamento por extrusão. A incompatibilidade entre os componentes e incapacidade do polímero apolar estabilizar as nanoestruturas celulósicas é demonstrada na Figura 4.5 (b) (b'), na qual notam-se, a olho nu, pontos escuros formados pelos agregados de nanocristais de celulose. No entanto, os autores utilizaram uma estratégia de compatibilização entre as fases do nanocompósito por meio da graftização (incorporação por meio de ligações covalentes) de grupamentos com longas cadeias carbônicas à superfície dos nanocristais de celulose, as quais, devido à semelhança química com a cadeia polimérica do PEBD, promoveram uma dispersão homogênea dos nanocristais de celulose na matriz apolar. Isto é demonstrado na Figura 4.5 (b)(b''), onde agregados não são observados, e sim um filme plano com transparência semelhante à do filme apresentado na Figura 4.5 (a).

Em outro trabalho, Correa e colaboradores⁵⁹ reportaram uma estratégia diferenciada na qual os nanocristais de celulose foram revestidos com poliamida 6 (PA6) com a finalidade de evitar agregação e também promover ganhos em estabilidade térmica, já que o processamento da PA6 envolve temperaturas superiores à estabilidade térmica destas nanoestruturas.

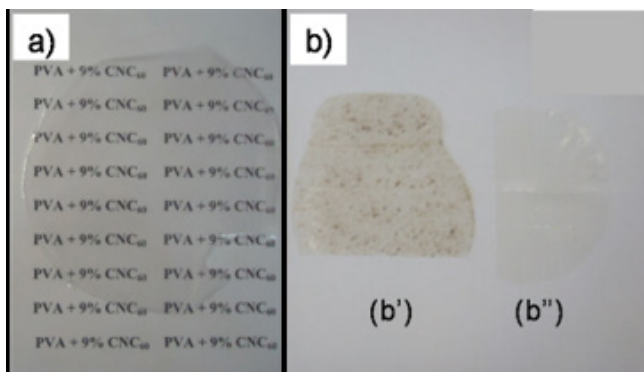


Figura 4.5 – Aspecto físico de filmes planos compostos por nanocompósitos de (a) nanocristais de celulose em matriz de PVA (espessura do filme = 0,03 mm). Figura adaptada com a autorização da referência⁵⁶ e em (b') agregados de nanocristais de celulose sem modificação química em matriz de PEBD (espessura do filme = 0,2 mm), (b'') e nanocristais de celulose modificados quimicamente para compatibilizarem-se à matriz de PEBD. Figura adaptada com a autorização da referência.⁵⁸

4.4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A síntese de nanocompósitos deve promover uma distribuição uniforme do nanomaterial na matriz polimérica e uma boa adesão da interface entre os dois componentes.⁶⁰ Os métodos de síntese de nanocompósitos à base de polímeros podem ser classificados em três categorias principais, a saber: mistura simples dos componentes, polimerização da matriz *in situ*, e síntese das nanopartículas *in situ*,^{60,61} os quais serão discutidos nos próximos subtópicos. Muitas vezes, é comum a utilização de mais de um método de preparação para o mesmo nanocompósito.⁶² A Figura 4.6 ilustra algumas das técnicas empregadas na síntese de nanocompósitos à base de polímeros, e que incluem extrusão termoplástica,⁶³ intercalação por fusão,⁶⁴ polimerização *in situ*,⁶⁵ mistura em solução,⁶⁶ eletrofiação,⁵ reação sol-gel,⁶⁷ *spray mixing*,⁶⁸ e *hand-lay-up*.⁵

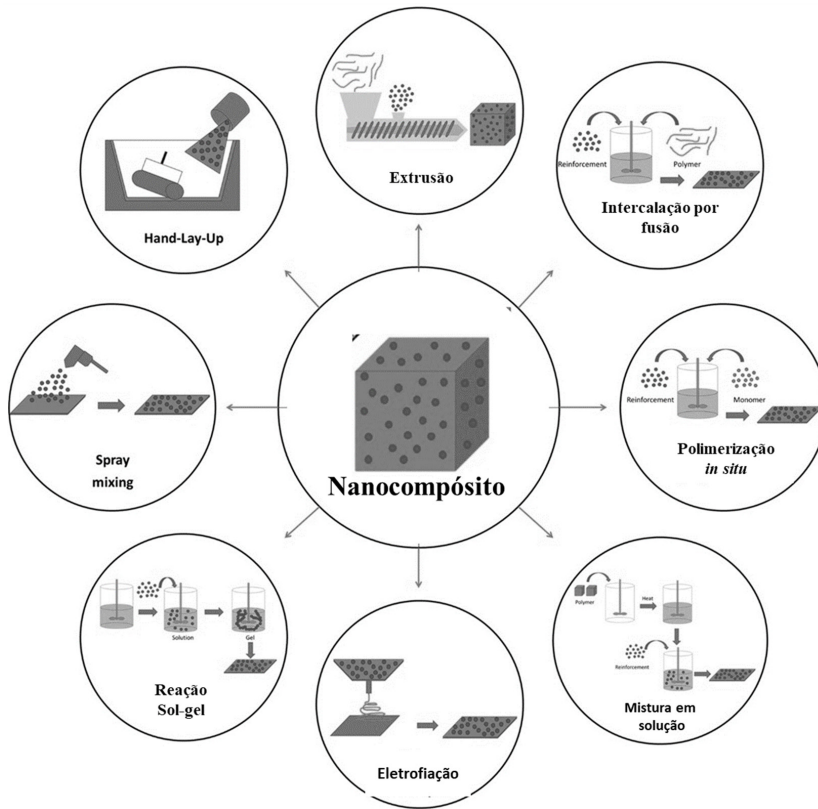


Figura 4.6 – Exemplos de técnicas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos. Figura adaptada com a autorização da referência.⁶⁰

4.4.1 MÉTODO DE MISTURA SIMPLES

O método de mistura simples é um dos mais empregados e geralmente envolve a dispersão das nanoestruturas em solução polimérica seguida da evaporação do solvente, resultando, portanto, na formação de uma estrutura intercalada.⁶⁹ Nesse sentido, a escolha do solvente é importante pois deve possibilitar a mobilidade das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, ajudar na dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica.⁷⁰ Esse método apresenta como vantagem o fato de ser simples, porém muitas vezes não possibilita a preparação de nanocompósitos com composição e estrutura controladas. Um dos grandes desafios dessa abordagem consiste na escolha de um solvente adequado que dissolva completamente o polímero e favoreça a dispersão das nanoestruturas.⁷¹ Além disso, essa estratégia geralmente envolve o uso de solventes orgânicos voláteis, o que eleva o custo de preparação e pode gerar problemas ambientais. Como alternativa ao uso de solventes, uma das estratégias adotadas consiste na mistura prévia das nanoestruturas e do polímero e, em seguida, é realizado o aquecimento dessa mistura até uma temperatura superior ao ponto de fusão para políme-

ros semicristalinos ou acima da temperatura de transição vítrea (T_g) para polímeros amorfos, utilizando técnicas comumente empregadas em tecnologia de polímeros, como a extrusão.⁷⁰ De maneira geral, os métodos de síntese por mistura simples requerem a otimização dos parâmetros de processo a fim de evitar a aglomeração das nanoestruturas e possibilitar uma forte interação entre as nanoestruturas e a matriz polimérica.⁷¹

Intercalação por fusão e exfoliação/adsorção de materiais lamelares são alguns exemplos de técnicas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos que utilizam o método de mistura simples.⁶²

4.4.2 MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO *IN SITU*

Na polimerização *in situ*, a formação do nanocompósito ocorre durante a síntese do polímero na presença das nanoestruturas.⁷² As técnicas de síntese desses materiais geralmente envolvem a polimerização em dispersão, polimerização em emulsão ou a polimerização em massa.^{61,70} Na polimerização em dispersão, as nanoestruturas são dispersas no meio reacional composto pelo monômero e pelo agente estabilizante dissolvidos em solvente orgânico. A formação do nanocompósito se dá pela adição do iniciador que resulta na formação do polímero, o qual é insolúvel no solvente do meio reacional.⁷³ Na polimerização por emulsão, um controle rigoroso de vários parâmetros é requerido. A polimerização é geralmente realizada em água, na qual um iniciador é dissolvido e os monômeros e um surfactante são insolúveis ou pouco solúveis. Os monômeros, dessa maneira, estão presentes na forma de gotas estabilizadas pelo surfactante. A reação ocorre principalmente no interior das micelas do surfactante e nas nanopartículas poliméricas em crescimento.⁶² Já na polimerização em massa, as nanoestruturas são dispersas nos monômeros e a reação de polimerização é desencadeada pela adição de iniciador químico ou por aquecimento.^{61,73} Essa estratégia não requer o uso de solventes, o que é vantajoso do ponto de vista econômico e ambiental.⁷⁰ De maneira geral, os métodos de polimerização *in situ* proporcionam maior controle sobre a dispersão das nanoestruturas, em função da maior interação com a matriz polimérica, dando origem a nanocompósitos mais homogêneos, assim como também possibilitam um controle mais rigoroso sobre as propriedades físico-químicas da matriz.^{60,73}

4.4.3 MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS *IN SITU*

No método de síntese de nanopartículas *in situ*, as nanoestruturas são obtidas na presença da matriz polimérica. Tais métodos envolvem a mistura de precursores com um solvente não reativo e o monômero ou polímero. A reação dos precursores inicia a síntese de partículas dando origem ao nanocompósito.⁷⁴ Dessa forma, as sínteses dos nanocompósitos envolvem métodos químicos de preparação de sólidos e a interação entre os diferentes materiais se dá, em geral, através de ligações químicas, resultando em materiais mais homogêneos, permitindo um maior controle da estrutura e pro-

priedade dos nanocompósitos. Em nanocompósitos poliméricos, a interação da matriz polimérica com as nanoestruturas geralmente ocorre através da presença de grupos funcionais no polímero.^{62,74}

Uma das técnicas utilizadas pertencente a essa categoria é a reação sol-gel, na qual precursores dão origem a partículas (sol) e posteriormente à estrutura tridimensional (gel) (para mais detalhes sobre essa técnica, consultar o Capítulo 14). Nas sínteses sol-gel, condições amenas são utilizadas permitindo a obtenção de um material híbrido através da mistura da fase polimérica com as nanopartículas, resultando em uma boa dispersão.⁷⁵ A síntese hidrotermal, na qual uma solução aquosa é submetida a um meio reacional de alta temperatura e alta pressão também é uma técnica de síntese de nanopartículas *in situ*. A síntese permite a ocorrência de fenômenos, como cristalização e dissolução de alguns materiais, que não aconteceria em condições normais de temperatura e pressão.⁷⁶ Outra técnica de síntese de nanopartículas *in situ* utilizada é a síntese das nanoestruturas na presença de material estruturante, na qual estruturas ordenadas em camadas ocorrem a partir de uma solução contendo o polímero e os precursores para a formação das nanoestruturas. O mecanismo é conhecido como automontagem e, dessa forma, o material polimérico fica retido no interior das camadas durante a formação das nanoestruturas^{62,77}. Uma desvantagem desses métodos é a possibilidade da influência de subprodutos ou precursores que não reagiram nas propriedades dos nanocompósitos poliméricos.⁷⁴

4.5 PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

As propriedades apresentadas pelos materiais dependem da escala de tamanho na qual este material se encontra ou da extensão na qual tais propriedades são medidas. Por termos muito mais facilidade de interagir com o que conseguimos ver e sentir, estamos muito mais familiarizados com a escala macro, sendo muitas vezes mais intuitivo compreender e entender as propriedades e o comportamento dos objetos que estão inseridos nessa escala, ou seja, de materiais que variam de tamanho de metros, centímetros a alguns milímetros.

As propriedades apresentadas pelos materiais na macroescala devem ser interpretadas de uma forma holística, onde elas representam o comportamento médio de todo o objeto. Por exemplo, a densidade, o módulo elástico e a resistência elétrica estão associados ao objeto como um todo e sofrem influência das partes que o compõem.⁷⁸ No entanto, um material de composição fixa, ao ter suas dimensões reduzidas para a escala nano, pode apresentar alguns efeitos não observáveis na macroescala. Por exemplo, características relacionadas ao comportamento elétrico, às propriedades mecânicas, à cor e à reatividade, podem ser diferentes para o mesmo material na nano e na macroescala.⁷⁰

A principal mudança na redução de escala está associada ao enorme aumento da razão entre a área superficial do objeto e o volume por ele ocupado. Desse modo, os efeitos de superfície em materiais nanométricos contribuem mais significativamente para as propriedades apresentadas. Esse é o caso, por exemplo, do atrito, o qual passa

a ser muito mais significativo do que a inércia, que é dependente da massa do objeto. Da mesma maneira, as forças intermoleculares e eletrostáticas passam a ter maior importância e podem ser consideradas fortes, ao passo que na macroescala são muitas vezes ignoradas.^{78,79}

Ao se reduzir uma das dimensões de um material tridimensional, filmes (material 2D) com espessura nanométrica podem ser obtidos (também conhecidos como filmes finos – verificar Capítulos 8 a 12), os quais apresentam características como condutividade elétrica e absorção de luz diferentes do material *bulk*. A redução de mais uma dimensão do material 2D para a nanoescala dá origem às nanofibras (material 1D – verificar Capítulo 6) ou nanofios, que apresentam uma alta área superficial ativa e podem ser utilizadas em aplicações como membranas de filtração (verificar Capítulo 7). Por fim, ao ter as três dimensões reduzidas, alguns materiais passam a apresentar mais claramente efeitos de confinamento quântico e diferenças nos valores de energia de suas bandas de valência e de condução, que podem alterar significativamente suas propriedades ópticas e elétricas.

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos ao se combinar uma matriz polimérica com nanomateriais a fim de se obter um nanocompósito com características específicas, de forma que sejam significativamente diferentes das propriedades (mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, magnéticas, etc) do material polimérico puro. Nanomateriais à base de carbono, silicatos e nanopartículas inorgânicas e metálicas são alguns dos nanomateriais mais utilizados na combinação com polímeros para a obtenção dos nanocompósitos.⁷⁷ Eles podem ser utilizados na forma de fibras, fios ou tubos, em formas esféricas ou em estruturas em camadas.⁸⁰

4.5.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A presença de nanoestruturas, como as nanopartículas, dispersas na matriz polimérica pode levar a mudanças significativas de algumas propriedades mecânicas, como rigidez (resistência à deformação elástica) e resistência à tração (tensão máxima suportada pelo material antes de quebrar ou falhar), por exemplo.^{81,82} Tais mudanças estão associadas à interação entre a matriz polimérica e as nanopartículas, as quais atuam restringindo mecanismos que levam à deformação ou à fratura do material. Um defeito ou fratura, por exemplo, que se propagaria por todo o material homogêneo, pode ter sua progressão interrompida ao encontrar uma nanoestrutura dispersa na matriz. Desse modo, para se obter um nanocompósito com características mecânicas melhoradas, alguns requisitos importantes devem ser atendidos.⁸³ Por exemplo, o nanomaterial deve estar disperso de maneira uniforme na matriz, maximizando a interface partícula/matriz e, conseqüentemente, a interação entre eles, de forma a garantir que a carga sofrida seja efetivamente transferida da matriz polimérica para o reforço disperso, evitando-se a formação de pontos concentradores de tensão.⁸⁴

Nanotubos de carbono, grafeno e outros nanomateriais à base de carbono^{85,86} têm sido amplamente utilizados em matrizes poliméricas para obtenção de nanocompósitos com propriedades mecânicas melhoradas pelo fato de possuírem elevado módulo

de elasticidade, alta resistência à tração e serem flexíveis. Diversos metais^{87,88} e silicatos^{89,90} em formas de camadas são amplamente utilizados com o objetivo de aumentar a energia de fratura e a dureza de nanocompósitos.

4.5.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Com exceção dos polímeros condutores, a maior parte dos polímeros tradicionais apresentam características de isolantes elétricos devido à ausência de transportadores de carga na sua estrutura. Dessa maneira, a alteração das propriedades de um material polimérico isolante, empregado como matriz em um nanocompósito, geralmente se dá com a utilização de um nanomaterial condutor. Contudo, a quantidade e a dispersão do nanomaterial condutor deve ser suficiente para criar caminhos contínuos para condução de eletricidade. Da mesma forma que o material particulado pode dar a característica de condutor elétrico a um nanocompósito polimérico de matriz isolante, pode também ser utilizado para aumentar ainda mais a transferência de carga quando associados a polímeros condutores.⁷⁷

Materiais à base de carbono, como grafeno e seus derivados,^{91,92} negro de fumo (carbono black)⁹³ e nanotubos de carbono⁹⁴ apresentam alta condutividade elétrica e são muitas vezes utilizados para melhorar as características de condutividade de polímeros, assim como nanopartículas metálicas.

4.5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A temperatura de transição vítrea (T_g) de polímeros, isto é, a temperatura na qual ocorre a transição de um estado rígido e geralmente frágil (estado vítreo) para um estado borrachoso é fundamental para o processamento e a utilização dos materiais poliméricos.⁹⁵ A natureza do material nanométrico, sua quantidade e interação com a matriz polimérica podem deslocar a T_g do nanocompósito para valores de temperatura mais altos ou mais baixos que a T_g do polímero puro, pois a T_g está associada à mobilidade das cadeias poliméricas, que podem apresentar mais ou menos mobilidade com a inserção das nanopartículas.⁷⁷

Pelo fato de apresentarem um alto coeficiente de expansão térmica, polímeros muitas vezes não são indicados para serem utilizados em aplicações nas quais mudanças abruptas de temperatura ocorrem.⁹⁵ A utilização de materiais nanométricos dispersos na matriz polimérica pode resultar em uma diminuição do coeficiente de expansão.^{82,96} Os nanocompósitos podem também conferir maior condutividade térmica ao polímero ao se utilizar materiais que possuem boa condutividade térmica, auxiliando na dissipação de calor. Esse aumento na condutividade térmica está associado às vibrações térmicas e aos elétrons livres na interface partícula/matriz.⁸²

Para composição de nanocompósitos poliméricos, materiais à base de carbono representam uma interessante alternativa, pois apresentam alta condutividade térmica, baixo custo e baixa densidade. Nanopartículas metálicas, por sua vez, embora confi-

ram maior condutividade térmica e elétrica ao nanocompósito, aumentam sua densidade, não sendo indicadas para aplicações onde baixo peso é necessário. Nanopartículas cerâmicas podem apresentar alta condutividade térmica e resistividade elétrica.⁹⁷

4.5.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Um efeito ótico importante que surge em nanocompósitos poliméricos com nanopartículas metálicas ou de semicondutores é o confinamento dielétrico. Tal efeito é causado pela diferença nos índices de refração do polímero, geralmente baixo, e da nanopartícula, que possui elevado índice de refração, e pode ter consequências importantes nas propriedades ópticas, fotofísicas e não lineares do nanocompósito. Além disso, nanocompósitos poliméricos podem apresentar a propriedade de não espalhamento da luz, dependendo do tamanho das partículas dos nanocompósitos. Assim, a combinação da matriz polimérica com os nanocristais permite a obtenção de materiais opticamente homogêneos com propriedades ópticas similares às do material disperso, combinadas à flexibilidade e solubilidade fornecida pelo componente polimérico.⁹⁸ Dessa maneira, os nanocompósitos podem ser utilizados nas áreas de fotocondutividade, óptica linear e não linear e também para obtenção de materiais magnéticos transparentes, por exemplo.⁹⁹ Outro efeito cooperativo exibido por nanocompósitos com partículas semicondutoras é a fotocondutividade. Isso é obtido através da inserção de materiais que geram carga quando excitados por fótons na matriz polimérica, e que ocorrem devido à grande área de interface polímero/partícula.⁹⁸ A cor do nanocompósito também pode sofrer alterações de acordo com o tamanho do material disperso. Isso implica na possibilidade de mudança da faixa de absorção de luz do nanocompósito.⁹⁹

4.5.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Em muitas aplicações, existe a necessidade de se utilizar nanopartículas magnéticas em matrizes que não apresentam esta propriedade. As matrizes poliméricas apresentam a possibilidade de reduzir interferências eletromagnéticas devido às suas características como baixa densidade e natureza não corrosiva, além de possibilitarem o controle de interações magnéticas entre as nanopartículas dispersas na matriz.¹⁰⁰ Nanocompósitos poliméricos com propriedades magnéticas têm sido utilizados na composição de dispositivos como sensores, catalisadores e membranas de separação, e para estudos de fenômenos físicos na nanoescala, como tunelamento quântico e mecanismos de reversão da magnetização.^{101,102} Um dos materiais mais utilizados para se conferir propriedades magnéticas em nanocompósitos poliméricos é a hematita. A forma com que as nanopartículas estão dispersas na matriz polimérica, seu tamanho e concentração são determinantes para as propriedades que o nanocompósito apresentará.¹⁰²

4.6 APLICAÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos podem ser aplicados na fabricação de dispositivos para aplicação biomédica,¹⁰³ sensores,¹⁰⁴ dispositivos de armazenamento de energia,⁶⁹ embalagens alimentícias,¹⁰⁵ e sistemas de tratamento de água¹⁰⁶. Essa vasta gama de aplicações se deve à grande versatilidade desses materiais em termos de composição, morfologia e propriedades físico-químicas e biológicas finais. Nessa seção iremos discutir algumas das principais aplicações de nanocompósitos poliméricos, dando ênfase ao uso desses materiais nos setores mencionados anteriormente.

4.6.1 APLICAÇÕES NO SETOR BIOMÉDICO

Diversos nanocompósitos poliméricos formados por nanomateriais (ex. nanopartículas metálicas¹⁰⁷ e pontos quânticos de carbono¹⁰⁸) e polímeros naturais, como polissacarídeos (ex. celulose¹⁰⁹ e alginato¹¹⁰) e proteínas (ex. colágeno¹¹¹ e fibroína de seda¹¹²), bem como polímeros sintéticos incluindo o ácido polilático (PLA),¹¹³ poli(ε-caprolactona)¹¹⁴ e poli(hidroxibutirato) (PHB)¹¹⁵ têm sido utilizados em várias aplicações médicas devido à biocompatibilidade e biodegradabilidade.^{60,116,117} Especial atenção tem sido dedicada à aplicação desses materiais no desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de compostos ativos^{118,119} e engenharia de tecidos.^{120,121}

O desenvolvimento de sistemas de liberação controlada é fundamental para aumentar a eficácia terapêutica de determinados compostos ativos, uma vez que possibilita o controle espaço-temporal da liberação da droga e reduz os efeitos colaterais.¹²² Recentemente, sistemas inteligentes à base de nanocompósitos que permitem o controle da liberação por estímulos externos (ex. luz, campo magnético, ultrassom) e internos (ex. pH) têm sido propostos.¹²³ Tais sistemas minimizam a ocorrência de efeitos colaterais e proporcionam um tratamento personalizado ao paciente.¹²⁴ Adicionalmente, a superfície das nanopartículas que constituem o compósito pode ser previamente modificada com grupos funcionais, possibilitando a adesão de diferentes tipos de compostos ativos e a criação de sistemas multifuncionais que apresentam maior eficácia no tratamento e melhor controle do processo de liberação.^{125,126}

A engenharia de tecidos é um campo interdisciplinar emergente que tem por objetivo reparar ou aprimorar as funções biológicas de tecidos lesados¹²⁷. Os materiais desenvolvidos devem apresentar características morfológicas e estruturais específicas para a aplicação requerida.¹²⁸ Nesse contexto, nanocompósitos podem ser preparados de modo a apresentar aspectos mecânicos, funcionais e estruturais capazes de mimetizar o tecido lesado e acelerar o processo de regeneração.^{120,121} Nanomateriais metálicos,¹¹⁷ cerâmicos¹²⁹ e poliméricos¹³⁰ têm sido incorporados em matrizes poliméricas compostas por biopolímeros naturais (ex. colágeno,¹³¹ alginato¹³²) ou sintéticos (ex. PLA¹³³ e PCL¹³⁴), sendo processados por diversas técnicas, como a eletrofiliação e impressão 3D para gerar estruturas com potencial de aplicação na regeneração de diversos tipos de tecido incluindo osseo,¹³⁴ cardiovascular¹³⁵ e neural.¹³⁶

4.6.2 APLICAÇÕES EM SENSORES E NO ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Materiais nanocompósitos podem ser utilizados como sensores para a detecção de diferentes analitos, como metais tóxicos (ex. cromo,¹³⁷ mercúrio¹³⁸), poluentes orgânicos (ex. pesticidas¹³⁹), voláteis (ex. etanol¹⁴⁰) e biomoléculas (ex. toxinas¹⁴¹, marcadores de doenças como câncer¹⁰⁴). Tais sistemas apresentam como principais vantagens a grande versatilidade em termos de composição e estrutura, bem como a alta seletividade, robustez, e velocidade de resposta de análise.¹⁰⁴ Recentemente, destaque especial tem sido dado a sistemas composto por matrizes poliméricas à base de biopolímeros (ex. celulose, quitina, alginato, quitosana, goma guar) contendo nanopartículas metálicas (ex. Ag, Au e Pd), nanopartículas de óxidos metálicos (ex. Fe₂O₃, MnO₂, NiO, CuO, TiO₂, ZnO, SnO₂), e nanoestruturas de carbono (ex. óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono).^{60,106}

No setor energético, o desenvolvimento de novos materiais para o armazenamento de energia é de fundamental importância.¹⁴² Dentre os dispositivos para tal aplicação estão os capacitores, os quais são formados por dois eletrodos metálicos geralmente planos e um material dielétrico entre eles.¹⁴³ Nesse caso, os eletrodos metálicos produzem cargas positivas e negativas quando uma tensão é aplicada, ao passo que o material dielétrico não permite a passagem de carga elétrica, resultando em armazenamento por polarização. A inserção do material dielétrico reduz o campo elétrico efetivo necessário para gerar um determinado nível de carga nos eletrodos, melhorando, portanto, o desempenho do capacitor. Um dos desafios é que as propriedades dielétricas do capacitor podem degradar ao longo do tempo, pois o material dielétrico é exposto a mudanças de temperatura devido à alta tensão aplicada, resultando na redução da eficiência e desempenho¹⁴³. Nesse sentido, nanocompósitos poliméricos são promissores como estruturas dielétricas, visto que esses materiais favorecem a miniaturização do sistema, aumentam a eficiência e segurança, além de serem resistentes à degradação e proporcionarem redução de custos.¹⁴⁴ Polímeros sintéticos (ex. poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF),¹⁴⁵ poli(tereftalato de etileno) (PET)¹⁴⁶) e naturais (ex. celulose,¹⁴⁷ quitosana¹⁴⁸) são usualmente utilizados como matrizes, nas quais são incorporadas nanopartículas de óxidos metálicos (ex. óxido de zinco (ZnO)^{149,150} e dióxido de titânio (TiO₂)¹⁵¹) ou nanoestruturas de carbono (ex.: óxido de grafeno reduzido,¹⁵² nanotubos de carbono¹⁵³). Nanocompósitos poliméricos também são promissores para desenvolvimento de outros dispositivos para armazenamento de energia, como baterias¹⁵⁴ e sistema de armazenamento de hidrogênio.¹⁵⁵

4.6.3 APLICAÇÕES NO SETOR DE EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

Além da função de armazenar o produto alimentar, as embalagens de alimentos são também responsáveis por garantir o frescor, o sabor e o valor nutricional do produto, proporcionando assim uma vida útil prolongada (com menor desperdício) e um alimento mais seguro.^{156,157} Mais recentemente, novas tecnologias baseadas em embalagens ativas e inteligentes tem sido buscada. As embalagens ativas são capazes de

interagir com o alimento e/ou espaço superior da embalagem, por exemplo, pela remoção (eliminação) de oxigênio, vapor d'água ou dióxido de carbono, ou ainda pela liberação de agentes antimicrobianos (capazes de controlar e inibir o crescimento microbiano), protegendo o produto alimentício.¹⁵⁸ Já as embalagens inteligentes possibilitam o monitoramento do estado do produto alimentício contido em seu interior, bem como de seu entorno, por meio de sensores ou indicadores.¹⁵⁹

Nos últimos anos, o emprego de nanocompósitos poliméricos em embalagens alimentícias ativas e inteligentes têm sido amplamente estudado.¹⁵⁶ Nanoestruturas de carbono (ex.: nanotubos de carbono,¹⁶⁰ óxido de grafeno reduzido¹⁶¹), nanopartículas de óxidos metálicos (ex.: ZnO,¹⁶² TiO₂,¹⁶³ CuO,¹⁶⁴ SiO₂¹⁶⁵) assim como nanopartículas metálicas (ex. Ag¹⁶⁶ e Cu¹⁶⁷) podem ser incorporadas em matrizes poliméricas para formar materiais nanocompósitos que apresentam propriedades mecânicas e térmicas melhoradas além de características multifuncionais (ex.: proteção contra luz UV-VIS e atividade antimicrobiana) que possibilitam uma maior preservação do alimento.¹⁵⁶ Dentre os polímeros utilizados para elaboração desses nanocompósitos, os biopolímeros de origem sintética (ex. poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT),¹⁶⁸ polihidroxibutirato (PHB)¹⁶⁹) e/ou natural (ex. amido,¹⁶⁴ quitosana¹⁷⁰) têm recebido especial interesse em função da biodegradabilidade e renovabilidade.

4.6.4 APLICAÇÕES NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Nanocompósitos poliméricos também tem sido empregados na fabricação de membranas para filtração/remoção de contaminantes de água (oriundos, por exemplo, de atividades industriais, de mineração e agrícola), devido ao baixo consumo de energia do processo, alta eficiência de purificação, operação simples, alta seletividade e menor custo operacional.¹⁷¹ Adicionalmente, ao se ajustar a formulação e parâmetros de processo, membranas poliméricas compósitas podem apresentar propriedades anti-incrustante, bacteriana, e estabilidade mecânica e térmica¹⁷² superiores às membranas convencionais. Por exemplo, membranas nanocompósitas têm sido empregadas na remoção de poluentes, como metais tóxicos (ex. Pb,¹⁷³ Hg¹⁷⁴), pesticidas,¹⁷⁵ corantes,¹⁷⁶ micro-organismos,¹⁷⁷ dentre outros. A incorporação de materiais nanoestruturados como nanotubos de carbono,¹⁷⁵ óxido de grafeno,¹⁷⁸ nanopartículas de óxido de zinco,¹⁷⁹ dióxido de titânio,¹⁸⁰ e prata¹⁸¹ em membranas poliméricas pode resultar em aumento da área de superfície e hidrofiliidade, maior eficiência de remoção do contaminantes, redução do acúmulo de incrustantes, melhora das propriedades mecânicas e de estabilidade térmica, além de atividade antimicrobiana.^{171,172} Nanocompósitos baseados em polímeros sintéticos (ex. poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF),¹⁸¹ poli(éter-sulfona)(PES),¹⁸² poliacrilonitrila (PAN)¹⁸³) apresentam maior resistência mecânica e química, além de maior tempo de vida útil, porém não são degradados facilmente no meio ambiente. Nos últimos anos, diversos estudos têm sido direcionados para o uso de biopolímeros (ex.: celulose¹⁸⁴ e quitosana¹⁸⁵) devido à elevada disponibilidade, não toxicidade, biodegradabilidade e versatilidade em termos de processamento.

4.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Considerando-se a ampla variedade de novos materiais que vem sendo produzidos a partir da combinação de nanoestruturas e matrizes poliméricas, um vasto campo se abriu no sentido da investigação e elucidação das estruturas e suas relações com as propriedades. São muitas as metodologias, técnicas, teorias e formulações desenvolvidas a fim de se investigar e prever as características dos nanocompósitos. A tendência é que isso seja aperfeiçoado cada vez mais, paralelamente aos avanços científicos e tecnológicos, por meio de inovações em experimentos, equipamentos e técnicas de análise.

A diversidade de processos envolvidos na fabricação e análise de nanocompósitos é capaz de influenciar suas características finais de acordo com a aplicação final almejada. Dentre alguns objetivos relacionados com o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, está a busca por melhorias em suas propriedades mecânicas, como resistência mecânica, tenacidade, dureza, mas também de propriedades como condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e ao desgaste, baixa fricção, biodegradabilidade, biocompatibilidade etc. A seguir são apresentadas algumas das principais técnicas empregadas na caracterização físico-química de nanocompósitos poliméricos. É importante ressaltar que a análise dos resultados deve estar sempre atrelada à normas técnicas e à literatura, tanto em artigos científicos, como em livros didáticos e handbooks.

4.7.1 INVESTIGAÇÃO DA MORFOLOGIA

Diferentes técnicas microscópicas, que vão da tradicional microscopia óptica à microscopia eletrônica, desempenham um papel vital na caracterização da morfologia de nanocompósitos poliméricos em diferentes escalas de comprimento. Para caracterização de nanocompósitos, são utilizados, principalmente, microscópios eletrônicos, os quais utilizam um feixe de elétrons acelerados como fonte de iluminação. Esses microscópios, com alta capacidade de magnificação de imagens, fazem uso de sinais que surgem da interação entre um feixe de elétrons e a amostra, capazes de ampliar as imagens de nanoestruturas e das regiões interfaciais entre matriz e nanoestruturas.

Atrelada a um adequado preparo de amostras e operação dos equipamentos por microscopistas experientes, a microscopia eletrônica se faz uma das técnicas de caracterização fundamental para nanocompósitos poliméricos. Por exemplo, ela pode fornecer dados importantes referentes à identificação das fases matriz e fase dispersa,¹⁸⁶ a adesão entre elas,¹⁸⁷ a distribuição da nanocarga na matriz polimérica,¹⁸⁸ bem como a identificação de agregados,¹⁸⁹ impurezas,¹⁹⁰ determinação das dimensões das estruturas,¹⁹¹ porosidade,¹⁹² espessura de membranas e filmes,^{193,194} entre outras. Exemplos incluem as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), cujos princípios de funcionamento estão descritos no Capítulo 15, mas alguns pontos relevantes para compreensão da aplicação da téc-

nica são aqui apresentados. O microscópio de MEV é um dos mais versáteis equipamentos disponíveis para analisar microestruturas de materiais sólidos e caracterizar a superfície e morfologia de diversos tipos de materiais. Nessa técnica, o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra, e os sinais elétricos produzidos são captados e traduzidos na forma de imagem. Em geral, a resolução dos microscópios de MEV é de cerca de um nanômetro, atingindo magnificações de 10.000 vezes a cerca de meio milhão de vezes,¹⁹⁵ dependendo do equipamento. A título de ilustração, a Figura 4.8 (a) mostra uma imagem obtida por MEV de um nanocompósito constituído por uma matriz polimérica do tipo epóxi reforçada por nanofibras de carbono para produção de um nanocompósito condutor elétrico.¹⁸⁷ Para obtenção dessa imagem, o preparo da amostra foi realizado a partir da fratura criogênica do nanocompósito, de modo que pudesse ser observada a seção transversal da região fraturada. A imagem mostra nanofibras de carbono embebidas na matriz epóxi, além de um alinhamento em uma direção preferencial, ao que os autores atribuíram o aumento da condutividade elétrica objetivado a partir da escolha dos materiais.

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) pode atingir resoluções inferiores a um nanômetro e magnificações de cerca de 200.000 a um milhão de vezes, dependendo do tipo de microscópio.¹⁹⁵ Diferentemente da técnica de MEV, o preparo da amostra é mais complexo, e exige que uma fina porção da amostra seja posicionada entre a fonte de elétrons e um anteparo. O feixe de elétrons responsável por formar a imagem transpassa a amostra, interagindo com a mesma, cuja imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos ou difratados, de acordo com o objetivo da análise, uma vez que esta técnica é também empregada para analisar os padrões de difração e informações da estrutura cristalina de certos materiais. A Figura 4.8 (b) mostra uma imagem obtida por MET de um nanocompósito formado por nanofibras de acetato de celulose e nanopartículas magnéticas à base de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{RhB}$,¹⁹⁶ produzido pela técnica de eletrofiação (maiores detalhes desta técnica de produção de fibras estão disponíveis no Capítulo 6). Na imagem é possível observar o nanocompósito sob a forma de nanofibra e as nanopartículas magnéticas em seu interior, revelando-se como pontos escuros. É importante enfatizar que, por meio da técnica de MEV, não é possível observar o interior das amostras, mas apenas suas superfícies, como a superfície de regiões de fratura, como apresentado anteriormente.

Outra técnica microscópica amplamente empregada na caracterização morfológica de nanocompósitos poliméricos é a microscopia de força atômica, a qual é conhecida pela sigla AFM devido à sua designação em inglês *atomic force microscopy*. Trata-se de uma ferramenta amplamente utilizada na investigação de estrutura de materiais em escala nanométrica, principalmente para obtenção de informações relacionadas às superfícies, como topografias, e informações sobre propriedades elétricas e magnéticas. Diferentemente dos microscópios eletrônicos, que fazem uso de feixes de elétrons para formação de imagens, o funcionamento de um microscópio de AFM está fundamentado no uso de uma sonda, chamada também de *probe*, ponteira ou agulha, a qual, integrada a um dispositivo chamado cantilever, são capazes de obter imagens de alta resolução. Isso ocorre por meio de forças de atração ou repulsão geradas entre o sistema e a superfície da amostra ao percorrerem a sua superfície topográ-

fica (maiores detalhes dos princípios da técnica estão descritos no Capítulo 15). A técnica também permite medir morfologias geométricas,¹⁹³ espessura de filmes,¹⁹⁷ rugosidade de superfícies,¹⁹⁸ propriedades mecânicas,^{199,200} entre outras propriedades interessantes. A Figura 4.7 (c) mostra uma imagem de AFM obtido para um nanocompósito constituído por fibroína da seda e nanopartículas de prata.²⁰¹ O diagrama encontra-se disposto de forma tridimensional (3D-view) por meio do qual é possível observar regiões salientes correspondentes às nanopartículas de prata embebidas na matriz polimérica de quitosana.

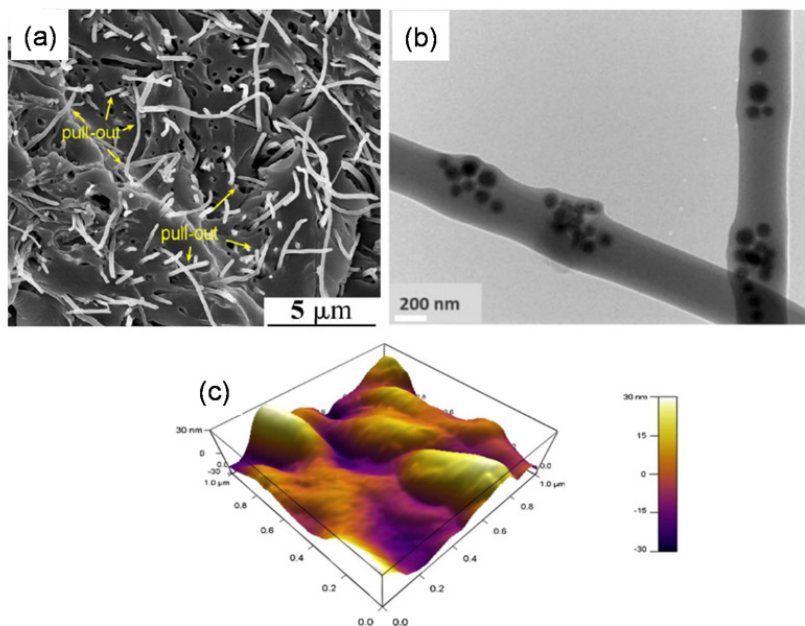


Figura 4.7 – (a) Micrografia obtida por MEV de um nanocompósito constituído por uma matriz epóxi reforçada por nanofibras de carbono. Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁸⁷ (b) Micrografia obtida por MET de um nanocompósito de acetato de celulose e nanopartículas magnéticas. Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁹⁶ (c) Imagem de AFM obtida para análise morfológica de nanocompósitos de fibroína e nanopartículas de prata. Figura adaptada com a autorização da referência.²⁰¹

4.7.2 INVESTIGAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A investigação da composição química de nanocompósitos se mostra essencial para avaliação dos tipos de interações químicas estabelecidas entre as diferentes fases e a reatividade química dos componentes, cujas características interferem na sua aplicação final. Dentre as análises químicas mais empregadas estão as técnicas espectroscópicas como a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy* – FTIR),

espalhamento Raman, espectroscopia de energia dispersiva (do inglês *energy dispersive spectroscopy* – EDS), espectroscopia de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), difração de raios X (do inglês *X-ray diffraction*), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy* – EDX), entre outras. Maiores detalhes dos princípios de funcionamento destas técnicas estão contidos no Capítulo 15, mas algumas das aplicações são mostradas aqui.

A técnica de FTIR, por exemplo, pode ser empregada para análises quantitativas em relação à presença de nanocargas no nanocompósito, conforme reportado por Jasmi et al. (2018).²⁰² Nesse estudo, os autores realizaram a caracterização composicional de um nanocompósito de poliuretano (PU) e óxido de grafeno reduzido, na qual foi possível confirmar as bandas espectrais do PU e também a ausência das bandas dos monômeros empregados em sua síntese, concluindo que o processo de purificação após a síntese foi eficiente. Na análise do nanocompósito, em comparação ao espectro do PU puro foram verificados deslocamentos das bandas espectrais referentes aos grupos carbonila (-C=O) e amida (-NH) para maiores números de onda, e um pequeno deslocamento da banda do éter (-O-C-O) para menores números de onda. Os autores apontaram que essas alterações são indícios da ocorrência de fortes interações intermoleculares entre o grafeno e o PU e verificaram que isto levou ao encurtamento das ligações carbonílicas, favorecendo as interações entre as cadeias poliméricas do PU, induzindo assim à maior reticulação do material, o que foi corroborado por técnicas de caracterizações adicionais.

Em alguns casos, não é possível observar grandes modificações nos espectros de FTIR de alguns nanocompósitos (em relação à matriz pura), e isto pode ser devido à uma baixa porcentagem da nanocarga, sendo limitada pela resolução do equipamento, ou ainda pela natureza da nanocarga, a qual pode não ser detectável por esta técnica, como no caso de nanopartículas metálicas. Por essa razão, Morales-Navaez e colaboradores (2015)²⁰³ empregaram a técnica de UV-Vis para confirmar a presença de nanopartículas de prata e ouro em nanocompósitos cuja matriz era formada por celulose bacteriana. Visto que na técnica de UV-Vis o feixe de luz deve atravessar a amostra e ser coletado para medição de suas intensidades, esta técnica pode ser aplicada ao nanocompósito pelo fato da celulose bacteriana apresentar-se sob a forma de uma membrana transparente, cujos nanocompósitos produzidos puderam ser utilizados como sensores colorimétricos. A interação de analitos com o nanocompósito gerou alterações nas propriedades ópticas do material, e puderam ser, portanto, medidas também pela técnica de UV-Vis. Nesse caso, a investigação das bandas espectrais demonstrou correspondência com as bandas espectrais características das nanopartículas de prata e de ouro.

4.7.3 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS

A avaliação dos eventos térmicos é uma técnica muito interessante para a caracterização de nanocompósitos poliméricos devido à grande quantidade de informações que podem ser extraídas ao submeter estes materiais à variação de temperatura, como

parâmetros de dilatação, ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, coeficiente de expansão térmica, propriedades termomecânicas, tensões térmicas e deformação, entre outras. Além disso, esses testes ajudam a fornecer uma visão geral do comportamento do material final frente às diferentes condições a que poderão ser submetidos. As principais técnicas empregadas para se obter informações estruturais de nanocompósitos poliméricos são a termogravimetria (*thermogravimetry* – TG), calorimetria de varredura diferencial (*dynamic scanning calorimetry* – DSC) e análise termodinâmico-mecânica (*dynamic mechanical thermal analysis* – DTMA). Os princípios de funcionamento de técnica estão descritos no Capítulo 15, mas alguns detalhes são aqui apresentados.

A TG é uma análise comumente empregada para investigar o efeito das nanocargas na estabilidade térmica do nanocompósito final.²⁰⁴ Essa técnica se faz importante para que se estabeleçam parâmetros de processamentos que envolvam elevada temperatura, como extrusão e injeção, de modo a determinar qual a máxima temperatura que pode ser utilizada no processo sem que haja grandes efeitos degradativos e prejuízo ao material final. Em alguns casos, a técnica de TG também pode fornecer dados sobre a variação composicional dos nanocompósitos quando seus componentes apresentam uma temperatura de degradação térmica distinta.

A técnica de DSC tem sido amplamente aplicada na caracterização de nanocompósitos poliméricos visando à determinação de parâmetros, como temperatura de fusão, de cristalização, cinética de cura e transição vítrea (T_g), além das entalpias envolvidas no processo.^{59,192,204} As propriedades típicas dos polímeros puros apresentam alterações peculiares como consequência da adição de uma nanocarga, principalmente no que diz respeito aos parâmetros relacionados à restrição de mobilidade das cadeias poliméricas, como a elevação da T_g , e também na qualidade e quantidade dos cristais formados após o processamento dos nanocompósitos, impactando na temperatura e entalpia de fusão dos cristais (T_m e ΔH_m , respectivamente).⁴⁸ Foram investigados os efeitos da incorporação de nanopartículas de prata em matriz de polietileno de média densidade (PEMD). Os resultados da análise de DSC mostraram que embora os valores de temperatura de fusão (T_m) do PEMD e seus nanocompósitos tenham sido similares, a temperatura de cristalização (T_c) aumentou com a adição de nanopartículas de prata. É possível, com os devidos modelamentos matemáticos, obter informações acerca da cristalinidade dos materiais poliméricos, e dessa forma os autores verificaram um crescente aumento do índice de cristalinidade dos nanocompósitos de acordo com o aumento da concentração de AgNP. A causa desse aumento foi atribuída a uma maior quantidade de sítio de nucleação causados pela presença das AgNP, o que leva à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas e consequente maior interação entre elas, refletindo em superior índice de cristalinidade, em relação ao polímero puro. O índice de cristalinidade dos nanocompósitos, calculados a partir dos valores de entalpia de cristalização (ΔH_c), também aumentaram de acordo com o aumento da porcentagem de nanopartículas no nanocompósito.

A técnica de DTMA fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico de sistemas poliméricos e é frequentemente utilizada para obtenção de dados re-

ferentes à tensão ou deformação ocorrida nos materiais testados, quando submetidos a processos de deformações oscilatórias, como tração, flexão ou compressão.²⁰⁴⁻²⁰⁶ Dentre as informações obtidas estão os valores de módulo de perda e armazenamento, módulo elástico, tensão na ruptura, tensão máxima, coeficiente de expansão térmica, entre outras.

4.7.4 TÉCNICAS DE INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES RELACIONADAS À APLICAÇÃO FINAL DO NANOCOMPÓSITO

De acordo com a aplicação final almejada, caracterizações adicionais devem ser realizadas, além das anteriormente descritas, para investigação da morfologia, composição química e eventos térmicos. Por exemplo, ao se desenvolver um nanocompósito polimérico reforçado mecanicamente pela adição de nanoestruturas a uma matriz polimérica, este deve ser submetido a ensaios mecânicos de tração para obtenção de parâmetros como resistência à tração, módulo elástico, tensão máxima e alongamento máximo, utilizando-se equipamento adequado e seguindo normas técnicas, como a ASTM D638.

Com respeito às análises de determinação de propriedades elétricas de nanocompósitos destinados a dispositivos eletrônicos, podem ser empregadas técnicas como espectroscopia de impedância elétrica,^{207,208} capaz de fornecer dados sobre resistência, capacitância e impedância, bem como técnicas eletroquímicas, como voltametrias,²⁰⁹ amperometrias²¹⁰ e espectroscopia de impedância eletroquímica,²¹¹ além da técnica de medida de quatro pontas,²¹² entre outras.

Nanocompósitos para aplicações biológicas, como sistemas de administração de medicamentos e liberação controlada de fármacos, dispositivos de medição biomédica, implantes biomédicos, articulações artificiais, sensores para monitoramento da saúde corporal, também devem ser minuciosamente caracterizados quanto à citotoxicidade, genotoxicidade, biocompatibilidade e interação com micro-organismos. Dentre os ensaios empregados estão os testes de citotoxicidade *in vitro*, como os testes de citotoxicidade de contato direto, realizados pelo teste de viabilidade celular que seguem instruções normativas, e os testes de biocompatibilidade e citotoxicidade *in vivo*, de modo que todos são procedimentos que seguem normas, como da Organização Internacional para Padronização (em inglês ISO – *International Organization for Standardization*) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. Além dessas caracterizações, também existem técnicas específicas para nanocompósitos poliméricos destinados para liberação controlada de substâncias, biodegradação, filtração e adsorção de poluentes, e para muitas outras aplicações, mencionadas em mais detalhes nos próximos capítulos.

4.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentados conceitos importantes sobre os nanocompósitos poliméricos, incluindo definições, classificações, formas de obtenção, propriedades e técnicas de caracterização empregadas para esses materiais. O interesse pelos nanocompósitos poliméricos tem crescido acentuadamente em vários campos de aplicação, uma vez que estes materiais tendem a apresentar melhores propriedades quando comparadas com os compósitos poliméricos convencionais. Do ponto de vista de aplicações, ênfase tem sido dada nas áreas biomédica, de fabricação de dispositivos de armazenamento de energia e sensores, de embalagens de alimentos e de sistemas de tratamento de água, conforme exemplos apresentados. Embora promissores, ainda há um grande potencial a ser explorado em termos de novas estruturas, composições, e métodos de preparação. Nesse sentido, esforços são necessários para o contínuo avanço desse campo da ciência que apresenta enorme potencial para impactar diversos setores da sociedade.

4.9 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

a) O que é um nanocompósito polimérico e como ele se diferencia de um microcompósito polimérico? b) Quais são as formas que os reforços em nanocompósitos podem apresentar?

Questão 2

Os nanocompósitos poliméricos ganharam enorme destaque após uma grande empresa do ramo automobilístico demonstrar que as propriedades de um polímero poderiam ser significativamente melhoradas com a adição de uma pequena quantidade de nanoestruturas entre as moléculas do polímero. Na síntese do nanocompósito realizada em altas temperaturas, a montmorilonita, um mineral composto por duas camadas de sílica e uma central de alumina, foi dispersa em água e, em seguida, foram adicionadas o monômero e o iniciador para a formação do polímero Nylon 6 em meio ácido. Com base nisso, responda:

a) Quais propriedades podem ser melhoradas com a utilização da montmorilonita na composição do nanocompósito?

b) Classifique a síntese utilizada na obtenção do nanocompósito.

Questão 3

Um aluno dispõe de álcool polivinílico (PVA) e deseja melhorar suas propriedades de condutividade elétrica. Responda:

a) Quais materiais podem ser utilizados na composição do nanocompósito?

b) Sugira um método de preparação do nanocompósito e classifique-o.

Questão 4

Discuta as principais características físico-químicas e estruturais dos nanocompósitos que os tornam materiais promissores para o setor biomédico.

Questão 5

Visando-se fabricar um nanocompósito polimérico condutor de eletricidade utilizando-se o polímero poliamida 6, para aplicação em dispositivos eletrônicos, responda as seguintes questões a respeito do planejamento do trabalho a ser desenvolvido:

a) Sabendo que o polímero poliamida 6 é um material isolante elétrico, quais nanoestruturas podem ser a ele associadas de modo a compor o nanocompósito com as propriedades desejadas?

b) Qual o nome do processo decorrente da combinação de nanomateriais à matrizes poliméricas que evita que estes se agreguem e retornem à escala macroscópica?

c) Uma vez fabricado o nanocompósito polimérico condutor, quais os tipos de caracterizações devem ser realizados? Cite um exemplo de técnica para cada tipo de caracterização.

REFERÊNCIAS

1. Callister, W. D.; Wiley, J. *Materials Science and Engineering: An Introduction*; 2013; Vol. 9th Edition.
2. Agunsoye, J. O.; Isaac, T. S.; Samuel, S. O. 2012, 2012, 774.
3. Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F.; *Mater. Res.* 2009, 12, 1.
4. Lee, J. K. Y.; Chen, N.; Peng, S.; Li, L.; Tian, L.; Thakor, N.; Ramakrishna, S. *Prog. Polym. Sci.* 2018, 86, 40–84.
5. Seretis, G. V.; Nitodas, S. F.; Mimigianni, P. D.; Kouzilos, G. N.; Manolakos, D. E.; Provatidis, C. G.; *Compos. Part B Eng.* 2018, 140, 133.
6. Sharma, A. S.; Yadav, S.; Biswas, K.; Basu, B. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 2018, 131, 1–42.
7. Wang, X.; Jian, W.; Lu, H.; Lau, D.; Fu, Y. Q.; *Compos. Sci. Technol.* 2021, 207, 108728.
8. Chen, S.; Yan, X.; Liu, W.; Qiao, R.; Chen, S.; Luo, H.; Zhang, D.; *Chem. Eng. J.* 2020, 401, 126095.
9. Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I. 2007, 17, 219.
10. Zimmermann, A.; Jaeger, S.; Wypych, F. 2014, 24, 332.
11. Alexandre, M.; Dubois, P. 2000, 28, 1.
12. Koo, J. H. *Polymer Nanocomposites (Mcgraw-Hill Nanoscience and Technology Series)*; 2006.

13. Chawla, K. K. *Composite Materials, Science and Engineering*; Third Edit.; Springer: New York, 1987.
14. Paul, D. R.; Robeson, L. M.; *Polymer (Guildf)*. 2008, 49, 3187.
15. Le Corre, D.; Bras, J.; Dufresne, A.; *Biomacromolecules* 2010, 11, 1139.
16. Aliofkhaezai, M. *Handbook of nanoparticles*; Springer, 2015.
17. José-Yacamán, M.; Gutierrez-Wing, C.; Miki, M.; Yang, D. Q.; Piyakis, K. N.; Sacher, E. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9703–9711.
18. Lehtinen, K. E. J.; Zachariah, M. R. *J. Aerosol Sci.* 2002, 33, 357–368.
19. Kanchi, S.; Ahmed, S. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Wiley-Scrivener: Hoboken, NJ, 2019.
20. Thota, S.; Crans, D. C. *Metal Nanoparticles*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2018.
21. Krutyakov, Y. A.; Kudrinskiy, A. A.; Olenin, A. Y.; Lisichkin, G. V *Russ. Chem. Rev.* 2008, 77, 233–257.
22. Vollath, D. *Nanoparticles - Nanocomposites - Nanomaterials: An Introduction for Beginners*; First Edit.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Stutensee Germany, 2013.
23. Helcher, H. H. *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*; r, J. Herbord Klossen Breslau and Leipzig, Germany., 1718.
24. Bandulasena, M. V.; Vladislavljević, G. T.; Odunmbaku, O. G.; Benyahia, B.; *Chem. Eng. Sci.* 2017, 171, 233.
25. Balbuena, C.; Gianetti, M.; Soule, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, 19.
26. Khanna, P. K.; Gokhale, R.; Subbarao, V. V. V. S.; Vishwanath, A. K.; Das, B. K.; Satyanarayana, C. V. V.; *Mater. Chem. Phys.* 2005, 92, 229.
27. Aisida, S. O.; Akpa, P. A.; Ahmad, I.; Maaza, M.; Ezema, F. I.; *Phys. B Condens. Matter* 2019, 571, 130.
28. Becaro, A. A.; Jonsson, C. M.; Puti, F. C.; Siqueira, M. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; Ferreira, M. D. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 2015, 3, 22–29.
29. Gillich, T.; Acikgöz, C.; Isa, L.; Schlüter, A. D.; Spencer, N. D.; Textor, M.; *ACS Nano* 2013, 7, 316.
30. Garcia-Fuentes, M.; Torres, D.; Martín-Pastor, M.; Alonso, M. J.; *Langmuir* 2004, 20, 8839.
31. Cosgrove, T. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*; Wiley, 2009.

32. Everett, D. H. In *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry, 2007; pp. 26–260.
33. Rossi, L. M.; Fiorio, J. L.; Garcia, M. A. S.; Ferraz, C. P.; *Dalt. Trans.* 2018, 47, 5889.
34. Ottonelli, M.; Zappia, S.; Demartini, A.; Alloisio, M.; *Nanomaterials* 2020, 10, 224.
35. Vasileva, P.; Alexandrova, T.; Karadjova, I.; *J. Chem.* 2017, 2017, 9 pages.
36. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Christinelli, W. A.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* 2019, 212, 235.
37. Munkaila, S.; Bentley, J.; Schimmel, K.; Ahamad, T.; Alshehri, S. M.; Bastakoti, B. P.; *J. Mol. Liq.* 2020, in press, 114676.
38. Kamoun, E. A.; Kenawy, E. R. S.; Chen, X. J. *Adv. Res.* 2017, 8, 217–233.
39. Kumar, A.; Han, S. S. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2017, 66, 159–182.
40. Becaro, A. A.; Jonsson, C. M.; Puti, F. C.; Siqueira, M. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; Ferreira, M. D.; *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 2014, 3, 22.
41. Hossain, M. J.; Tsunoyama, H.; Yamauchi, M.; Ichikuni, N.; Tsukuda, T.; *Catal. Today* 2012, 183, 101.
42. Kurakula, M.; Rao, G. S. N. K. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2020, 60, 102046.
43. Husain, M. S. B.; Gupta, A.; Alashwal, B. Y.; Sharma, S. *Util. Environ. Eff.* 2018, 40, 2388–2393.
44. Scarabelli, L.; *Pure Appl. Chem.* 2018, 90, 1393.
45. Shen, J.; Yin, X.; Karpuzov, D.; Semagina, N.; *Catal. Sci. Technol.* 2013, 3, 208.
46. Grossen, P.; Witzigmann, D.; Sieber, S.; Huwyler, J. *J. Control. Release* 2017, 260, 46–60.
47. Wang, J. Z.; You, M. L.; Ding, Z. Q.; Ye, W. *Bin Mater. Sci. Eng. C* 2019, 97, 1021–1035.
48. Dufresne, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2017, 29, 1–8.
49. Teodoro, K. B. R.; Sanfelice, R. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018, 18, 4876.
50. Corrêa, A. C.; de Teixeira, E. M.; Pessan, L. A.; Mattoso, L. H. C.; *Cellulose* 2010, 17, 1183.
51. Teixeira, E. de M.; Bondancia, T. J.; Teodoro, K. B. R.; Corrêa, A. C.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *Ind. Crops Prod.* 2011, 33, 63–66.
52. Dufresne, A.; *Curr. For. Reports* 2019.

53. Tanpichai, S.; Oksman, K. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2016, 88, 226–233.
54. Surov, O. V.; Voronova, M. I.; Afineevskii, A. V.; Zakharov, A. G. *Carbohydr. Polym.* 2018, 181, 489–498.
55. Teixeira, E. D. M.; Lotti, C.; Corrêa, A. C.; Teodoro, K. B. R.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, 120, 2428–2433.
56. Silvério, H. A.; Flauzino Neto, W. P.; Pasquini, D.; *J. Nanomater.* 2013, 2013.
57. Junior de Menezes, A.; Siqueira, G.; Curvelo, A. A. S.; Dufresne, A.; *Polymer (Guildf)*. 2009, 50, 4552.
58. Dufresne, A.; Belgacem, M. N.; *Polímeros Ciência e Tecnol.* 2010, 20, 1.
59. Corrêa, A. C.; de Moraes Teixeira, E.; Carmona, V. B.; Teodoro, K. B. R.; Ribeiro, C.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M.; *Cellulose* 2014, 21, 311.
60. Ates, B.; Koytepe, S.; Ulu, A.; Gurses, C.; Thakur, V. K. *Chem. Rev.* 2020, 120, 9304–9362.
61. Fawaz, J.; Mittal, V. In *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp. 1–30.
62. Esteves, A. C. C.; Barros-timmons, A.; Trindade, T.; *Quim. Nova* 2004, 27, 798.
63. Sanes, J.; Sánchez, C.; Pamies, R.; Avilés, M.-D.; Bermúdez, M.-D. .
64. Banerjee, J.; Dutta, K.; *Polym. Compos.* 2019, 40, 4473.
65. Mao, H. N.; Wang, X. G. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 2020, 35, 336–343.
66. Zeng, X. F.; Kong, X. R.; Ge, J. L.; Liu, H. T.; Gao, C.; Shen, Z. G.; Chen, J. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 3253.
67. Zahrouni, A.; Bendaoued, A.; Salhi, R.; *Ceram. Int.* 2020, 47, 9755.
68. Zhao, X.; Hinchliffe, C.; Johnston, C.; Dobson, P. J.; Grant, P. S.; *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2008, 151, 140.
69. Kshetri, T.; Tran, D. T.; Le, H. T.; Nguyen, D. C.; Hoa, H. Van; Kim, N. H.; Lee, J. H. *Prog. Mater. Sci.* 2020, 100733.
70. Anandhan, S.; Bandyopadhyay, S. In *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*; Cuppoletti, S. B. E.-J., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2011; pp. 3–28.
71. Momina; Ahmad, K.; *Polymer (Guildf)*. 2021, 123453.
72. Nasir, A.; Masood, F.; Yasin, T.; Hameed, A. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 79, 29–40.

73. Catarina, A.; Esteves, C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T.; Quím. Nova, 2004, 27, 5.
74. Adnan, M. M.; Dalod, A. R. M.; Balci, M. H.; Glaum, J.; Einarsrud, M.-A. Polym. 2018, 10.
75. Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1473–1497.
76. Yang, G.; Park, S.-J. Mater. 2019, 12.
77. Fu, S.; Sun, Z.; Huang, P.; Li, Y.; Hu, N.; Nano Mater. Sci. 2019, 1, 2.
78. Poole, C. P.; Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology; John Wiley & Sons, Inc., 2003; Vol. 1.
79. Winey, K. I.; Vaia, R. A.; MRS Bull. 2007, 32, 314.
80. Schaefer, D. W.; Justice, R. S.; Macromolecules 2007, 40, 8501.
81. Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Ruan, W. H. Mater. Sci. Technol. 2006, 22, 787–796.
82. Kumar, A.; Sharma, K.; Dixit, A. R.; J. Mater. Sci. 2019, 54, 5992.
83. Tjong, S. C.; Mater. Sci. Eng. R Reports 2006, 53, 73.
84. Coleman, J. N.; Khan, U.; Gun'ko, Y. K.; Adv. Mater. 2006, 18, 689.
85. Sharma, A.; Tripathi, B.; Vijay, Y. K.; J. Memb. Sci. 2010, 361, 89.
86. Rahmat, M.; Hubert, P. Compos. Sci. Technol. 2011, 72, 72–84.
87. Faupel, F.; Zaporojtchenko, V.; Strunskus, T.; Elbahri, M. Adv. Eng. Mater. 2010, 12, 1177–1190.
88. Ahmadi, M.; Zabihi, O.; Jeon, S.; Yoonessi, M.; Dasari, A.; Ramakrishna, S.; Naebe, M. J. Mater. Chem. A 2020, 8, 845–883.
89. Alateyah, A. I.; Dhakal, H. N.; Zhang, Z. Y. Adv. Polym. Technol. 2013, 32.
90. Bitinis, N.; Hernandez, M.; Verdejo, R.; Kenny, J. M.; Lopez-Manchado, M. A. Adv. Mater. 2011, 23, 5229–5236.
91. Hu, K.; Kulkarni, D. D.; Choi, I.; Tsukruk, V. V Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1934–1972.
92. Khanam, P. N.; Ponnamma, D.; AL-Madeed, M. A. Sadasivuni, K. K.; Ponnamma, D.; Kim, J.; Thomas, S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp. 25–47.
93. Xu, H.-P.; Dang, Z.-M.; Yao, S.-H.; Jiang, M.-J.; Wang, D. Appl. Phys. Lett. 2007, 90, 152912.
94. Hu, N.; Masuda, Z.; Yan, C.; Yamamoto, G.; Fukunaga, H.; Hashida, T. Nanotechnology 2008, 19, 215701.

95. Canevarolo Jr, S, V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*; 2a edição.; Artliber Editora Ltda, 2006; Vol. 1.
96. Hassanzadeh-Aghdam, M. K.; Ansari, R.; Darvizeh, A. *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2019, 26, 1858–1869.
97. Han, Z.; Fina, A.; *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 914.
98. Godovski, D. Y. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1995; pp. 79–122.
99. Caseri, W.; *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 705.
100. Wilson, J. L.; Poddar, P.; Frey, N. A.; Srikanth, H.; Mohomed, K.; Harmon, J. P.; Kotha, S.; Wachsmuth, J.; *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 1439.
101. Chattopadhyay, S.; Bajpai, O. P.; Setua, D. K. *J. Res. Updat. Polym. Sci.* 2015, 3, 184–204.
102. Barrera, G.; Tiberto, P.; Allia, P.; Bonelli, B.; Esposito, S.; Marocco, A.; Pansini, M.; Leterrier, Y. *Appl. Sci.* 2019, 9.
103. Wahid, F.; Zhao, X.-J.; Jia, S.-R.; Bai, H.; Zhong, C.; *Compos. Part B Eng.* 2020, 200, 108208.
104. Stephanie, R.; Kim, M. W.; Kim, S. H.; Kim, J. K.; Park, C. Y.; Park, T. J. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2021, 135, 116159.
105. Azeredo, H. M. C. de; *Food Res. Int.* 2009, 42, 1240.
106. Shang, L.; Xu, J.; Nienhaus, G. U. *Nano Today* 2019, 28, 100767.
107. Clasky, A. J.; Watchorn, J. D.; Chen, P. Z.; Gu, F. X. *Acta Biomater.* 2021.
108. Alaghmandfard, A.; Sedighi, O.; Tabatabaei Rezaei, N.; Abedini, A. A.; Malek Khachatourian, A.; Toprak, M. S.; Seifalian, A. *Mater. Sci. Eng. C* 2021, 120, 111756.
109. Joseph, B.; K, S. V; Sabu, C.; Kalarikkal, N.; Thomas, S.; *J. Bioresour. Bioprod.* 2020, 5, 223.
110. Ahmad Raus, R.; Wan Nawawi, W. M. F.; Nasaruddin, R. R. *Asian J. Pharm. Sci.* 2021.
111. Chakoli, A. N.; He, J. M.; Huang, Y. D.; *Mater. Today Commun.* 2018, 15, 128.
112. Pillai, M. M.; Kumar, G. S.; Houshyar, S.; Padhye, R.; Bhattacharyya, A.; *Nano-medicine Nanotechnology, Biol. Med.* 2020, 24, 102131.
113. Alam, F.; Shukla, V. R.; Varadarajan, K. M.; Kumar, S.; *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2020, 103, 103576.
114. Karimi Kichi, M.; Torkaman, R.; Mohammadi, H.; Toutounchi, A.; Kharaziha, M.; Alihosseini, F.; *Mater. Today Commun.* 2020, 24, 101326.

115. Parvizifard, M.; Karbasi, S.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 152, 645.
116. Kaniewska, K.; Karbarz, M.; Katz, E. *Appl. Mater. Today* 2020, 20, 100776.
117. Zare, Y.; Shabani, I. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 60, 195–203.
118. Lee, W.; Kim, D.; Lee, S.; Park, J.; Oh, S.; Kim, G.; Lim, J.; Kim, J. *Nano Today* 2018, 23, 97–123.
119. Chen, J.; Ashames, A.; Buabeid, M. A.; Fahmelebom, K. M.; Ijaz, M.; Murtaza, G. *Int. J. Pharm.* 2020, 585, 119477.
120. Hassan, M.; Dave, K.; Chandrawati, R.; Dehghani, F.; Gomes, V. G. *Eur. Polym. J.* 2019, 121, 109340.
121. Okamoto, M.; John, B. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1487–1503.
122. Singh, P.; Carrier, A.; Chen, Y.; Lin, S.; Wang, J.; Cui, S.; Zhang, X. *J. Control. Release* 2019, 315, 97–113.
123. Kumar, S.; Sarita; Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Tankeshwar, K.; Kim, K. H. *Prog. Polym. Sci.* 2018, 80, 1–38.
124. Seynhaeve, A. L. B.; Amin, M.; Haemmerich, D.; van Rhoon, G. C.; ten Hagen, T. L. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2020, 163–164, 125–144.
125. Lee, S. H.; Song, J. G.; Han, H. K.; *J. Control. Release* 2019, 311–312, 74.
126. Liu, R.; Rong, G.; Liu, Y.; Huang, W.; He, D.; Lu, R.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 111719.
127. Rahmati, M.; Mills, D. K.; Urbanska, A. M.; Saeb, M. R.; Venugopal, J. R.; Ramakrishna, S.; Mozafari, M. *Prog. Mater. Sci.* 2020, 100721.
128. Coenen, A. M. J.; Bernaerts, K. V.; Harings, J. A. W.; Jockenhoevel, S.; Ghazanfari, S. *Acta Biomater.* 2018, 79, 60–82.
129. Valino, A. D.; Dizon, J. R. C.; Espera, A. H.; Chen, Q.; Messman, J.; Advincula, R. C. *Prog. Polym. Sci.* 2019, 98, 101162.
130. Kargarzadeh, H.; Huang, J.; Lin, N.; Ahmad, I.; Mariano, M.; Dufresne, A.; Thomas, S.; Gałęski, A. *Prog. Polym. Sci.* 2018, 87, 197–227.
131. Qi, Y.; Mai, S.; Ye, Z.; Aparicio, C.; *Mater. Lett.* 2020, 274, 127982.
132. Kolathupalayam Shanmugam, B.; Rangaraj, S.; Subramani, K.; Srinivasan, S.; Aicher, W. K.; Venkatachalam, R.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 110, 110710.
133. Luo, W.; Cheng, L.; Yuan, C.; Wu, Z.; Yuan, G.; Hou, M.; Chen, J. Y.; Luo, C.; Li, W.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 134, 469.
134. Shaltoolki, M.; Dini, G.; Mehdikhani, M.; *Mater. Sci. Eng. C* 2019, 105, 110138.
135. Rostamian, M.; Kalaei, M. R.; Dehkordi, S. R.; Panahi-Sarmad, M.; Tirgar, M.; Goodarzi, V.; *Eur. Polym. J.* 2020, 138, 109985.

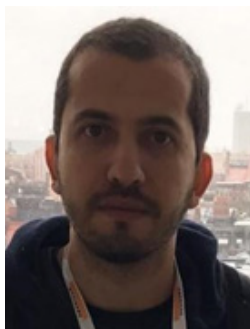
136. Nezakati, T.; Tan, A.; Lim, J.; Cormia, R. D.; Teoh, S. H.; Seifalian, A. M.; Mater. Sci. Eng. C 2019, 104, 109915.
137. Salimi, A.; Pourbahram, B.; Mansouri-Majd, S.; Hallaj, R.; Electrochim. Acta 2015, 156, 207.
138. Eskandari, L.; Andalib, F.; Fakhri, A.; Jabarabadi, M. K.; Pham, B.; Gupta, V. K.; Int. J. Biol. Macromol. 2020, 164, 4138.
139. Ma, L.; Zhou, L.; He, Y.; Wang, L.; Huang, Z.; Jiang, Y.; Gao, J.; Biosens. Bioelectron. 2018, 121, 166.
140. Andre, R. S.; Dos Santos, D. M.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Campana-Filho, S. P.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; J. Environ. Chem. Eng. 2020, 8, 104163.
141. Migliorini, F. L.; dos Santos, D. M.; Soares, A. C.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira, O. N.; Correa, D. S.; Chemosensors 2020, 8, 87.
142. Hu, H.; Zhang, F.; Luo, S.; Chang, W.; Yue, J.; Wang, C.-H.; Nano Energy 2020, 74, 104844.
143. Chen, S.; Skordos, A.; Thakur, V. K. Mater. Today Chem. 2020, 17, 100304.
144. Shen, X.; Zheng, Q.; Kim, J. K. Prog. Mater. Sci. 2021, 115, 100708.
145. Yao, L.; Pan, Z.; Zhai, J.; Zhang, G.; Liu, Z.; Liu, Y.; Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2018, 109, 48.
146. Luo, H.; Zhou, X.; Ellingford, C.; Zhang, Y.; Chen, S.; Zhou, K.; Zhang, D.; Bowen, C. R.; Wan, C. Chem. Soc. Rev. 2019, 48, 4424–4465.
147. Zhang, C.; Yin, Y.; Yang, Q.; Shi, Z.; Hu, G.-H.; Xiong, C. 2019.
148. Seyed Dorraji, M. S.; Ahadzadeh, I.; Rasoulifard, M. H.; Int. J. Hydrogen Energy 2014, 39, 9350.
149. Ding, S.; Yang, Z.; Li, Y.; Mater. Lett. 2020, 278, 128449.
150. Kumar, A.; J. Mol. Struct. 2020, 1220, 128654.
151. Krishnaveni, M.; Asiri, A. M.; Anandan, S.; Ultrason. Sonochem. 2020, 66, 105105.
152. Jaidev; Ramaprabhu, S.; J. Mater. Chem. 2012, 22, 18775.
153. Peng, C.; Zhang, S.; Jewell, D.; Chen, G. Z. Prog. Nat. Sci. 2008, 18, 777–788.
154. Babiker, D. M. D.; Wan, C.; Mansoor, B.; Usha, Z. R.; Yu, R.; Habumugisha, J. C.; Chen, W.; Chen, X.; Li, L.; Compos. Part B Eng. 2021, 108658.
155. Lei, C. M.; Su, C. J.; Liao, J. A.; Luo, Y. J.; Yuan, W. L. In International Journal of Hydrogen Energy; Pergamon, 2012; Vol. 37, pp. 13849–13854.
156. Videira-Quintela, D.; Martin, O.; Montalvo, G.; Trends Food Sci. Technol. 2021, 109, 230.

157. Soltani Firouz, M.; Mohi-Alden, K.; Omid, M.; *Food Res. Int.* 2021, 141, 110113.
158. Bhargava, N.; Sharanagat, V. S.; Mor, R. S.; Kumar, K. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 105, 385–401.
159. Kalpana, S.; Priyadarshini, S. R.; Maria Leena, M.; Moses, J. A.; Anandharamakrishnan, C. *Trends Food Sci. Technol.* 2019, 93, 145–157.
160. Rezić, I.; Haramina, T.; Rezić, T. In *Food Packaging*; Elsevier, 2017; pp. 497–532.
161. Carvalho, A. P. A. de; Conte Junior, C. A. *Trends Food Sci. Technol.* 2020, 103, 130–143.
162. Jayakumar, A.; K.V., H.; T.S., S.; Joseph, M.; Mathew, S.; G., P.; Nair, I. C.; E.K., R.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 136, 395.
163. Abutalib, M. M.; Rajeh, A.; *Polym. Test.* 2021, 93.
164. Peighambaroust, S. J.; Peighambaroust, S. H.; Mohammadzadeh Pournasir, N.; Pakdel, P.; *Food Packag. Shelf Life* 2019, 22, 100420.
165. Al-Tayyar, N. A.; Youssef, A. M.; Al-Hindi, R. R.; *Food Packag. Shelf Life* 2020, 25, 100523.
166. Becaro, A. A.; Puti, F. C.; Panosso, A. R.; Gern, J. C.; Brandão, H. M.; Correa, D. S.; Ferreira, M. D.; *Food Bioprocess Technol.* 2016, 9, 637.
167. Lomate, G. B.; Dandi, B.; Mishra, S.; *Food Packag. Shelf Life* 2018, 16, 211.
168. Tavares, L. B.; Ito, N. M.; Salvadori, M. C.; dos Santos, D. J.; Rosa, D. S.; *Polym. Test.* 2018, 67, 169.
169. Manikandan, N. A.; Pakshirajan, K.; Pugazhenthii, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 154, 866.
170. Priyadarshi, R.; Rhim, J. W. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2020, 62, 102346.
171. Saleh, T. A.; Parthasarathy, P.; Irfan, M. *Trends Environ. Anal. Chem.* 2019, 24, e00067.
172. Sarkar, S.; Chakraborty, S. *Groundw. Sustain. Dev.* 2021, 12, 100533.
173. Naushad, M.; Ahamad, T.; Al-Sheetan, K. M.; *J. Hazard. Mater.* 2021, 407, 124816.
174. Naushad, M.; Ahamad, T.; AlOthman, Z. A.; Al-Muhtaseb, A. H.; *J. Mol. Liq.* 2019, 279, 1.
175. Youssef, A. M.; El-Naggar, M. E.; Malhat, F. M.; El Sharkawi, H. M.; *J. Clean. Prod.* 2019, 206, 315.
176. Lawchoochaisakul, S.; Monvisade, P.; Siriphannon, P.; *Carbohydr. Polym.* 2021, 253, 117230.

177. Xu, Z.; Huang, G.; An, C.; Huang, J.; Chen, X.; Xin, X.; Song, P.; Feng, R.; Li, Y.; *Sep. Purif. Technol.* 2020, 248, 116984.
178. Alammari, A.; Park, S. H.; Williams, C. J.; Derby, B.; Szekely, G.; *J. Memb. Sci.* 2020, 603, 118007.
179. Van Bao, H.; Dat, N. M.; Giang, N. T. H.; Thinh, D. B.; Tai, L. T.; Trinh, D. N.; Hai, N. D.; Khoa, N. A. D.; Huong, L. M.; Nam, H. M.; Phong, M. T.; Hieu, N. H.; *Surfaces and Interfaces* 2021, 100950.
180. Chen, Y.; He, L.; Chen, Z.; Zhao, L.; Liang, J.; Liu, G.; *Sep. Purif. Technol.* 2020, 251, 117397.
181. Ahsani, M.; Hazrati, H.; Javadi, M.; Ulbricht, M.; Yegani, R.; *Sep. Purif. Technol.* 2020, 249, 116938.
182. Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A.; Zinadini, S.; *Sep. Purif. Technol.* 2020, 240, 116591.
183. Liu, S.; Wang, Z.; Ban, M.; Song, P.; Song, X.; Khan, B.; *J. Memb. Sci.* 2018, 566, 168.
184. Núñez, D.; Cáceres, R.; Ide, W.; Varaprasad, K.; Oyarzún, P.; *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 165, 2711.
185. Leudjo Taka, A.; Klink, M. J.; Yangkou Mbianda, X.; Naidoo, E. B. *Carbohydr. Polym.* 2021, 255, 117398.
186. Elashnikov, R.; Lyutakov, O.; Ulbrich, P.; Svorcik, V. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 64, 229–235.
187. Ladani, R. B.; Wu, S.; Kinloch, A. J.; Ghorbani, K.; Zhang, J.; Mouritz, A. P.; Wang, C. H.; *Mater. Des.* 2016, 94, 554.
188. Marega, C.; Maculan, J.; Andrea Rizzi, G.; Saini, R.; Cavaliere, E.; Gavioli, L.; Cattelan, M.; Giallongo, G.; Marigo, A.; Granozzi, G. *Nanotechnology* 2015, 26.
189. Miquelard-Garnier, G.; Guinault, A.; Fromonteil, D.; Delalande, S.; Sollogoub, C. *Polymer (Guildf)*. 2013, 54, 4290–4297.
190. Ghorbani, M.; Samanian, K.; Afsharpuor, M. *Int. J. Conserv. Sci.* 2018, 9, 389–400.
191. Sapkota, K. P.; Lee, I.; Hanif, M. A.; Islam, M. A.; Akter, J.; Hahn, J. R. *Catalysts* 2020, 10, 297.
192. Teymouri, M.; Kokabi, M.; Alamdarnejad, G. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020, 137, 48602.
193. Cena, C. R.; Malmonge, L. F.; Malmonge, J. A. J. *Polym. Res.* 2016, 24, 1–7.
194. Tang, L.; Li, X.; Du, D.; He, C. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2012, 22, 341–346.

195. Inkson, B. J. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Elsevier Ltd, 2016; pp. 17–43.
196. Petropoulou, A.; Kralj, S.; Karagiorgis, X.; Savva, I.; Loizides, E.; Panagi, M.; Krasia-Christoforou, T.; Riziotis, C.; *Sci. Rep.* 2020, 10, 1.
197. Shariki, S.; Liew, S. Y.; Thielemans, W.; Walsh, D. A.; Cummings, C. Y.; Rassaei, L.; Wasbrough, M. J.; Edler, K. J.; Bonné, M. J.; Marken, F. J. *Solid State Electrochem.* 2011, 15, 2675–2681.
198. Dong, H.; Snyder, J. F.; Tran, D. T.; Leadore, J. L. *Carbohydr. Polym.* 2013, 95, 760–767.
199. Cavalieri, F.; Best, J. P.; Perez, C.; Tu, J.; Caruso, F.; Matula, T. J.; Ashokkumar, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 10920–10925.
200. Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2571–2576.
201. Mane, P. C.; Chaudhari, R. D.; Shinde, M. D.; Kadam, D. D.; Song, C. K.; Amalnerkar, D. P.; Lee, H. *Designing Ecofriendly Bionanocomposite Assembly with Improved Antimicrobial and Potent on-site Zika Virus Vector Larvicidal Activities with its Mode of Action*; *Sci. Rep.* 2017, 7, 1.
202. Jasmi, F.; Azeman, N. H.; Bakar, A. A. A.; Zhan, M. S. D.; Haji Badri, K.; Su'ait, M. S.; *IEEE Access* 2018, 6, 47355.
203. Morales-Narváez, E.; Golmohammadi, H.; Naghdi, T.; Yousefi, H.; Kostiv, U.; Horák, D.; Pourreza, N.; Merkoçi, A.; *ACS Nano* 2015, 9, 7296.
204. Corcione, C. E.; Frigione, M. *Materials (Basel)*. 2012, 5, 2960–2980.
205. Ozawa, T. *Thermochim. Acta* 2000, 355, 35–42.
206. Da Silva, A. B.; Bretas, R. E. S. *Synth. Met.* 2012, 162, 1537–1545.
207. Chinaglia, D. L.; Gozzi, G.; Alfaro, R. A. M.; Hessel, R. *Rev. Bras. Ensino Fis.* 2008, 30, 4504.
208. Facure, M. H. M.; Mercante, L. A.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Talanta* 2017, 167, 59.
209. Migliorini, F. L.; Sanfelice, R. C.; Pavinatto, A.; Steffens, J.; Steffens, C.; Correa, D. S. 2017, 1077.
210. Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Sanfelice, R. C.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *Appl. Surf. Sci.* 2017, 407, 162.
211. Teodoro, K. B. R.; Migliorini, F. L.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; *Carbohydr. Polym.* 2019, 207, 747.
212. Dias, O. A. T.; Konar, S.; Leão, A. L.; Sain, M. *Carbohydr. Polym.* 2019, 220, 79–85.

SOBRE OS AUTORES



Danilo Martins: Doutor em Físico-Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC, USP), mestre em Físico-Química e bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual de Goiás (UEG). Tem experiência na síntese e caracterização de derivados de quitosana e celulose bem como no desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de biopolímeros para aplicações biomédicas e agroambientais. Atualmente é pós-doutorando no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação e desenvolve projeto com foco na obtenção por eletrofição e manufatura aditiva de plataformas para liberação controlada de fármacos.



Fernanda Lanzoni Migliorini: Doutora e Mestre pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) na área de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, graduada em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). Tem experiência na área de Física, com ênfase em materiais, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes finos, filmes semicondutores, diamante CVD, sensores eletroquímicos aplicados principalmente em tecnologias ambientais. Atualmente é pós-doutoranda no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio – Embrapa Instrumentação e atua no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e ópticos de baixo custo aplicados para detecção de poluentes.



Kelcilene Bruna Ricardo Teodoro: Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2007), mestrado em Físico-Química pelo programa de pós-graduação em química na UFSCar (2014) e doutorado em Química pelo mesmo programa (2019). Realizou estágio de pesquisa no exterior na *Melbourne University* (Austrália) (2017). Possui experiência em síntese, caracterização e aplicação de nanoestruturas como nanocristais de celulose e nanopartículas de ouro e prata, além de experiência com nanocompósitos poliméricos para aplicação como reforço mecânico, material biodegradável, sensores e liberação controlada (produção, processamento e caracterização).



Murilo Henrique Moreira Facure: Murilo H. M. Facure é formado em Engenharia Química (2014) pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) e mestre em Química (2018) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente, é doutorando em Química pela UFSCar e desenvolve seu projeto de doutorado na Embrapa Instrumentação. Tem interesse por pesquisas em sínteses e caracterizações de nanomateriais, especialmente materiais à base de grafeno, para aplicações em sensores e remediação ambiental.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na *Harvard University* (USA) e durante a graduação na *Friedrich-Schiller-University* Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.

CAPÍTULO 5

NANOEMULSÕES POLIMÉRICAS

Caio Gomide Otoni,¹ Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo^{2,3}

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são abordados sistemas coloidais conhecidos como emulsões, em particular aquelas com fases dispersas com dimensões nanométricas, conhecidas como *nanoemulsões*. Como será apresentado, esses sistemas se manifestam no nosso cotidiano em várias situações, estando suas importâncias científica e tecnológica em acentuado auge. Exemplos incluem formulações com aplicações nos ramos de alimentos (ex.: maionese, sorvete, molhos, bebidas etc.), cosméticos (ex.: cremes e loções hidratantes, filtros solares etc.), fármacos (ex.: anestésicos e sistemas de liberação controlada), petróleo (ex.: fluidos de perfuração), agroquímicos, tintas etc. Embora macromoléculas não sejam componentes *sine qua non* de emulsões, o uso de polímeros nestes sistemas tem sido importante para o ajuste de propriedades, a eliminação de limitações técnicas e o desenvolvimento de funcionalidades. Nesse contexto, este capítulo torna o leitor, em relação às *nanoemulsões poliméricas* (i) convencido de sua importância e versatilidade, (ii) familiarizado com suas definições e nomenclaturas, (iii) apto a estabelecer correlações entre sua composição, seus métodos de fabricação e suas propriedades, e (iv) esclarecido quanto ao papel dos polímeros nelas.

1 Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

2 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Instrumentação

3 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Agroindústria Tropical

Para compreendê-los, faz-se relevante consolidar os principais conceitos e definições envolvidos nos sistemas poliméricos nanoemulsionados. De forma simplificada, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define **emulsões** *sistemas coloidais nos quais gotículas líquidas ou cristais líquidos estão dispersos em um líquido*.¹

Outra definição emerge: a de **sistemas coloidais** *sistemas em estado de subdivisão, nos quais moléculas ou partículas dispersas, ou mesmo descontinuidades, têm pelo menos uma dimensão entre 1 nm e 1 μm* , que, também segundo a IUPAC, englobam:

Essas dispersões coloidais envolvem pelo menos duas fases: uma *fase contínua*, que é o meio dispersante no qual o outro está disperso – esta sendo, portanto, denominada *fase dispersa*. As fases dispersa e contínua podem ocorrer em diferentes estados físicos. Como exemplos, a dispersão de uma fase líquida ou sólida noutra gasosa é denominada *aerossol*, como no desodorante e na fumaça, respectivamente. Analogamente, aquela de um gás num líquido ou sólido define uma *espuma*, tal como no chantili e no poliestireno expandido, respectivamente. Dentre tantos outros exemplos, a dispersão de uma fase líquida noutra também líquida é genericamente chamada de *emulsão*, e o fato de as fases líquidas atingirem um estado de dispersão implica que, em determinadas condições, elas não são miscíveis entre si.

Há diferentes formas de classificação de emulsões. De acordo com a complexidade e disposição espacial entre suas fases, são classificadas em *emulsões simples* e *emulsões múltiplas* (Figura 5.1). As emulsões simples podem ser do tipo (1) *óleo-em-água* (O/A), quando a fase óleo está dispersa, na forma de gotas, na fase aquosa, que é a contínua; ou do tipo (2) *água-em-óleo* (A/O), quando o oposto acontece. As emulsões múltiplas são mais complexas, já que ambos os tipos de emulsão simples coexistem: (3) gotas de água (fase aquosa interna) dispersas em gotas de óleo, por sua vez dispersas na água (fase aquosa externa) (*água-em-óleo-em-água*, ou $A_1/O/A_2$); ou (4) o contrário, com fases óleo interna e externa separadas por gotas de água (*óleo-em-água-em-óleo*, ou $O_1/A/O_2$).

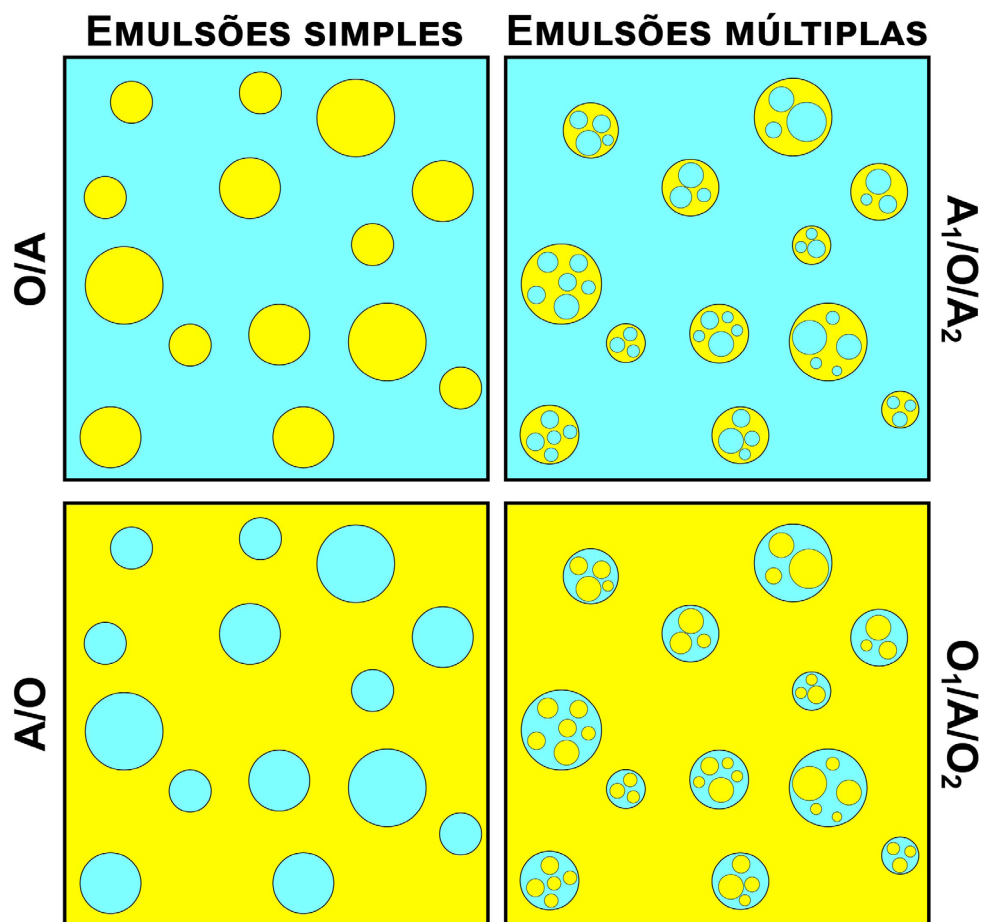


Figura 5.1 – Classificação de emulsões com base na disposição entre as fases contínua e dispersa.

As emulsões também podem ser classificadas de acordo com o tamanho da fase dispersa. As dimensões de uma emulsão são comumente expressas em termos do diâmetro médio das gotículas, embora haja uma distribuição de tamanho ao redor deste valor. A largura dessa distribuição, indicada pelo índice de polidispersividade, é uma propriedade tão relevante quanto o valor médio:

Macroemulsões: emulsões com gotas de diâmetro tipicamente entre 200 nm e 100 μm ;²

Nanoemulsões: emulsões com gotas de diâmetro tipicamente entre 20 e 200 nm,^{2,3} embora alguns autores considerem gotas de até 500 nm.

Há, ainda, as *microemulsões*, que se assemelham às nanoemulsões em termos de dimensões (gotas de diâmetro tipicamente entre 4 e 200 nm)², mas que se diferem destas por serem estáveis termodinamicamente em determinadas condições. Esse é um caso particular, que pode ser considerado uma exceção no contexto das emulsões, uma vez que a incompatibilidade química responsável pela imiscibilidade entre as

fases dispersa e contínua gera uma tendência em atingir a menor área interfacial possível. Tomemos os blocos da Figura 5.2A como exemplo:

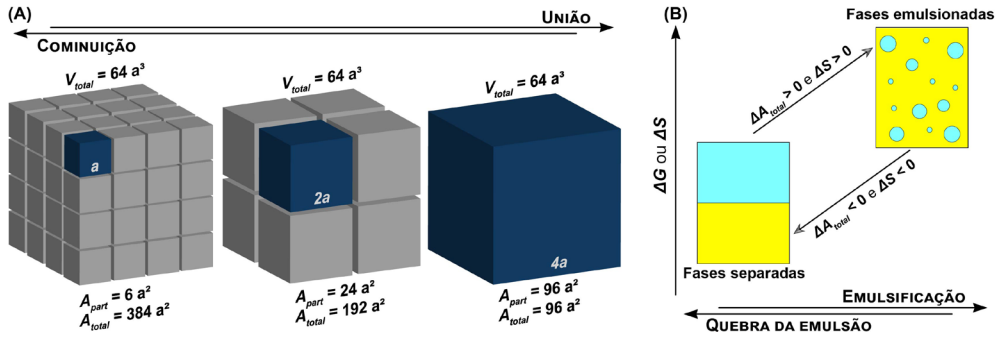


Figura 5.2 – (A) Volume total (V) e áreas superficiais total (A_{total}) e de partículas cúbicas (A_{part}) em diferentes níveis de cominuição (arestas de dimensões a , $2a$ e $4a$). (B) Parâmetros termodinâmicos associados ao processo de formação e quebra de emulsões (figura adaptada com a autorização da referência).⁴

Qualquer que seja o estado de subdivisão, a somatória dos volumes dos cubos (V_{total}) é sempre igual, porém a área superficial (A_{part}) varia notadamente. É intuitivo perceber que a área de superfície de um cubo de aresta a é menor que aquela de outro de aresta $2a$. Contudo, a normalização dessa área pelo volume – ou seja, a área superficial específica – torna-se tão maior quanto menor é o cubo. Em outras palavras, a cominuição de uma geometria leva a um aumento da área superficial total (A_{total}) do sistema, movimento não espontâneo quando componentes imiscíveis estão envolvidos.

Para analisar a espontaneidade do processo, recorre-se à Segunda Lei da Termodinâmica para comparar a energia livre de Gibbs (ΔG) de um sistema óleo/água antes e após a emulsificação, processo caracterizado pela cominuição da fase dispersa (Figura 5.2B):

$$\Delta G = \gamma_{\frac{A}{O}} \Delta A_{total} - T\Delta S \quad (1)$$

sendo $\gamma_{\frac{A}{O}}$ a tensão interfacial entre as fases água e óleo, ΔA_{total} a variação na área interfacial total do sistema, T a temperatura absoluta, e ΔS a variação de entropia do sistema.

Analogamente aos cubos, a cominuição leva a um aumento da área interfacial total do sistema e portanto, ao aumento da sua energia de superfície. Embora a entropia configuracional também aumente, este aumento é muito menos pronunciado que o incremento na energia de superfície ($\left| \gamma_{\frac{A}{O}} \Delta A_{total} \right| \gg \left| -T\Delta S \right|$) e assim, negligenciar a contribuição entrópica é uma aproximação razoável. Dessa forma, a variação da energia livre de Gibbs associada ao processo de emulsificação pode ser descrita como:⁵

$$\Delta G = \gamma_{\frac{A}{O}} \Delta A_{\text{total}} \quad (2)$$

Como $\gamma_{\frac{A}{O}}$ sempre assume um valor finito e positivo, que reflete a resistência à criação de área interfacial, variações positivas na área interfacial do sistema (direção da cominuição na Figura 5.2B) conduzem a variações também positivas de energia livre. Em outras palavras, em sistemas envolvendo componentes incompatíveis quimicamente, a emulsificação é um processo não espontâneo. A contribuição da área interfacial é particularmente relevante nas nanoemulsões, nas quais a área superficial específica é extremamente elevada. Por outro lado, diminuições na área interfacial, manifestadas pela união entre as subdivisões (Figura 5.2B) na direção de uma interface única, leva a reduções de energia livre.

Em síntese, a tendência natural de uma (nano)emulsão é sua desestabilização (quebra), sendo a força motriz para tal de origem termodinâmica e os mecanismos pelos quais isso ocorre descritos no **Tópico 5.2**. A quebra das (nano)emulsões, indesejável na maioria de suas aplicações, pode ser retardada por um determinado período. Ou seja, dado um tempo suficiente, a emulsão quebrará, mas até então ela apresenta-se como uma dispersão estável do ponto de vista cinético. Esse estado de metaestabilidade é conferido por diferentes mecanismos, abordados no **Tópico 5.3**.

5.2 MECANISMOS DE DESESTABILIZAÇÃO

Todas as emulsões (exceto o caso especial das microemulsões, discutido anteriormente) tendem a quebrar eventualmente. Os mecanismos de desestabilização, assim como suas taxas, dependem da composição e estrutura da emulsão, e também das condições às quais ela é exposta (ex.: temperatura, agitação mecânica, força iônica).⁵

Os principais mecanismos de desestabilização de emulsões (esquematizados na Figura 5.3) são descritos a seguir.

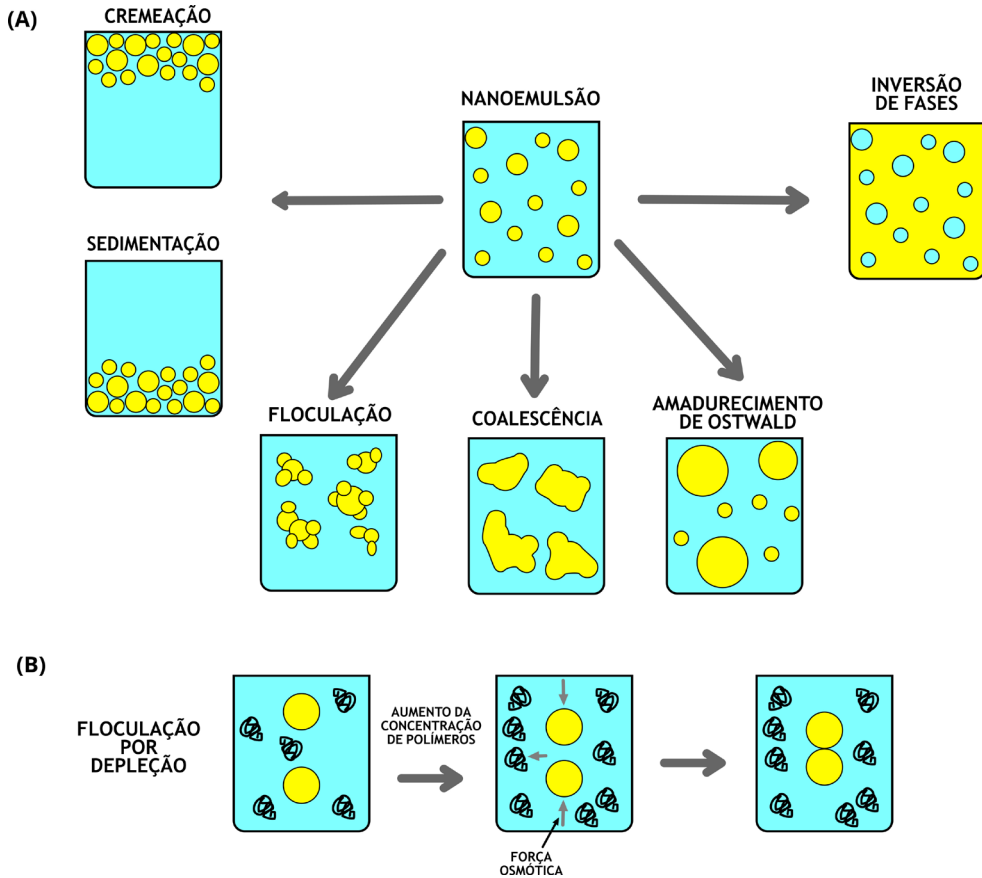


Figura 5.3 – (A) Principais mecanismos de desestabilização de nanoemulsões; (B) mecanismo de floculação por depleção.

5.2.1 SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL

Geralmente, as gotículas (fase dispersa) das nanoemulsões têm densidade diferente daquela da fase contínua, sendo, portanto, sujeitas à ação gravitacional. Quando as gotículas têm densidade menor que a da fase contínua (o que ocorre geralmente em nanoemulsões O/A), elas tendem a se mover para cima (na direção da superfície com o ar), o que caracteriza a *cremeação*. Quando sua densidade é maior que a da fase contínua (como no caso da maioria das nanoemulsões A/O), elas tendem a se mover para baixo, resultando em *sedimentação*.

A taxa de *cremeação/sedimentação* de uma partícula esférica em um líquido é definida pela lei de Stokes, explicada em detalhes por McClements⁵ e definida como:

$$v_{\text{Stokes}} = -2gr^2 \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1} \quad (3)$$

sendo v_{Stokes} a taxa de cremação (positiva) ou sedimentação (negativa), g a aceleração gravitacional, r o raio da gotícula, ρ_1 e ρ_2 as densidades das fases contínua e dispersa (respectivamente), e η_1 a viscosidade aparente da fase contínua.

Uma das implicações da lei de Stokes é que, sendo a velocidade de cremação/sedimentação proporcional ao quadrado do raio da gotícula da fase dispersa, as nano-emulsões têm a seu favor o tamanho reduzido de gotículas, que favorece a estabilidade cinética em termos de separação gravitacional.

5.2.2 AGREGAÇÃO

As gotículas em emulsões têm movimento contínuo, graças aos efeitos de temperatura, gravidade e forças mecânicas aplicadas,⁵ o que faz com que elas colidam entre si. Após uma colisão, elas podem se afastar ou se manter agregadas, a depender da intensidade relativa das forças de atração e repulsão. Os dois principais processos de agregação em emulsões são a *floculação* e a *coalescência*. Na *floculação*, as gotículas agregadas ainda mantêm sua integridade individual. A taxa de *floculação*, explicada em detalhes por McClements,⁵ é definida como:

$$\frac{d\eta_T}{dt} = \frac{-1}{2} FE \quad (4)$$

sendo $d\eta_T/dt$ a taxa de *floculação*, η_T o número de gotículas por unidade de volume, t o tempo, F a frequência de colisão, e aqui a eficiência de colisão.

Existe um tipo especial de *floculação* de emulsões O/A em presença de polímeros neutros livres (não adsorvidos ou fracamente adsorvidos), que ocorre por um mecanismo de *depleção* (Figura 5.3B). As cadeias poliméricas se ordenam ao redor das gotículas, sendo que, quando duas gotículas se aproximam, as cadeias situadas nos espaços entre as gotículas são comprimidas e forçadas a sair da região. Com isso, os espaços entre gotículas passam a ter uma concentração muito baixa do polímero, passando a se comportar como reservatórios de solvente puro, produzindo um gradiente de pressão osmótica em relação à região rica em polímeros. Assim, o solvente é expulso da região entre as gotículas, promovendo a *agregação*.⁶

Na *coalescência*, por sua vez, duas ou mais gotículas se combinam, formando uma gotícula maior, o que implica no rompimento da interface. Assim, a susceptibilidade de uma emulsão à *coalescência* depende de mecanismos físicos responsáveis pela colisão de gotículas (movimento Browniano, cisalhamento, gravidade e turbulência), da natureza e intensidade de interações entre as gotículas e da resistência da interface.⁵

Além da *floculação* e da *coalescência*, existe um processo de aumento de tamanho de gotículas chamado *amadurecimento de Ostwald*, pelo qual gotículas maiores crescem em detrimento das menores, devido à difusão do conteúdo das gotículas através da fase contínua. A força motriz do processo é a pressão de Laplace e a solubilidade

umentada das gotículas na fase contínua com a redução do tamanho das gotículas, ou seja, com o aumento da curvatura da gotícula, fazendo com que moléculas se movam de gotículas menores para maiores.⁵ No caso de nanoemulsões, por suas gotículas muito pequenas, o amadurecimento de Ostwald é um mecanismo particularmente importante de instabilidade.

A solubilidade de um óleo em uma gotícula é definida como:

$$S(r) = S_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT_r}\right) \quad (5)$$

sendo $S(r)$ a solubilidade de um óleo quando presente em uma gotícula esférica de raio r , S_{∞} a solubilidade do óleo quando em uma gotícula de curvatura infinita (ou seja, uma interface plana), γ a tensão interfacial óleo-água, V_m o volume molar do óleo, R a constante dos gases, e T a temperatura absoluta.

O amadurecimento de Ostwald é especialmente importante em emulsões O/A nas quais a fase oleosa tem uma polaridade relativamente alta, como triacilgliceróis (TAG) de cadeia curta. Por outro lado, no caso de emulsões envolvendo TAG com cadeia longa (baixa polaridade), a solubilidade desses TAG em água é tão baixa que o transporte de massa é insignificante.⁵

5.2.3 INVERSÃO DE FASES

A inversão de fases é um processo pelo qual uma emulsão O/A se transforma em uma emulsão A/O (ou vice-versa). A inversão tanto pode ser um processo intencional, sendo uma etapa fundamental da obtenção de alguns produtos (como manteiga e margarina) e na preparação de nanoemulsões por métodos envolvendo baixa energia (vide **Tópico 5.4**), como pode ser um processo indesejável, com efeitos adversos sobre a aparência, textura e funcionalidade da emulsão. A inversão de fases é geralmente desencadeada por alguma alteração na composição e/ou condições da emulsão (ex.: fração volumétrica da fase dispersa, tipo ou concentração do emulsificante, temperatura ou agitação).

5.3 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO

Como já deve estar bem consolidado neste ponto, a estabilização de emulsões (excluem-se as microemulsões) não se aplica ao contexto termodinâmico, mas sim ao cinético. Nesse contexto, a metaestabilidade de uma emulsão traduz sua resistência a alterações físicas ou, em outras palavras, aos mecanismos de desestabilização esclarecidos anteriormente. Isso é conseguido através do uso de emulsificantes, que atuam através dos diferentes mecanismos resumidos na Figura 5.4 e detalhados a seguir. É comum, contudo, que mais de um mecanismo esteja envolvido concomitantemente na estabilização cinética de nanoemulsões.

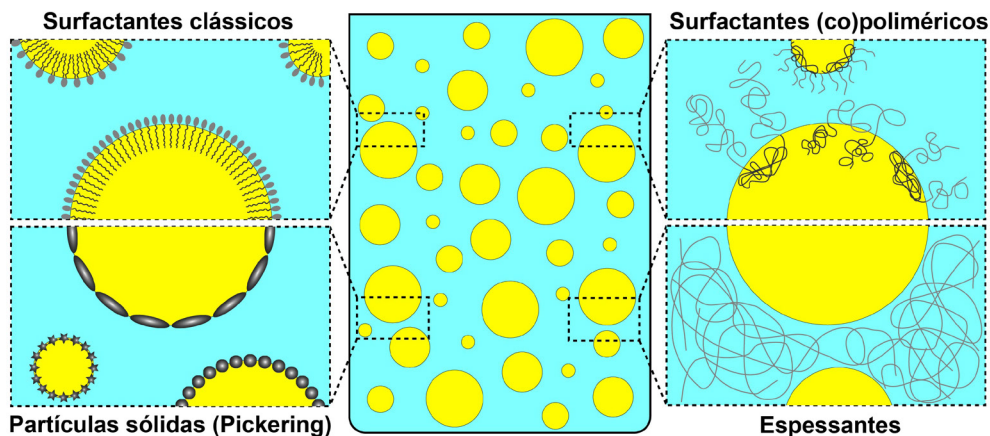


Figura 5.4 – Mecanismos de estabilização cinética de (nano)emulsões.

5.3.1 SURFACTANTES CLÁSSICOS E POLÍMEROS

Surfactantes são moléculas tensoativas, ou seja, que têm afinidade pela interface, onde atuam principalmente na redução da tensão interfacial. De acordo com a Eq. 2, os surfactantes reduzem a energia livre de emulsificação, ou seja, tornam a variação de energia livre deste processo menos positiva e assim, a força motriz para a desestabilização menos pronunciada, embora não nula. Para isso, devem se difundir para a interface e ter afinidade por ela. Isso porque há uma perda de entropia quando as moléculas se organizam na interface, fator que deve ser excedido pela energia de adsorção na interface.

Em linhas gerais, o balanço hidrofílico/lipofílico (HLB, do inglês *hydrophilic-hydrophobic balance*) do surfactante dita o tipo de emulsão a ser formado. A regra de Bancroft prediz que a fase na qual o surfactante é mais solúvel define o meio dispersante: surfactantes $HLB > 7$ (i.e., com maior caráter hidrofílico) tendem a formar emulsões O/A (i.e., onde a fase aquosa é a contínua); o oposto ocorre para surfactantes com $HLB < 7$, que tendem a formar emulsões A/O. Para ilustrar, Tween™ 80 e Spam™ 80 são surfactantes clássicos com valores de HLB de aproximadamente 15 e 5, respectivamente. Por isso, tendem a formar, nessa ordem, emulsões O/A e A/O, podendo ser usados em combinação, quando valores de HLB intermediários (entre 5 e 15) forem requeridos.

A maioria dos surfactantes tem baixa massa molar, podendo ser iônicos ou não iônicos, mas há também os polímeros tensoativos. De forma análoga, esses podem ser neutros ou polieletrólitos. Surfactantes simples e poliméricos podem ser combinados para ajustar a estrutura e as propriedades das emulsões formadas. Em geral, surfactantes simples conseguem estabilizar gotas menores que os surfactantes poliméricos, representando uma desvantagem destes últimos.⁷

Homopolímeros (**Capítulo 2, item 2.2.7**) raramente são bons tensoativos, já que a repetição de uma única unidade estrutural os torna preferentes a uma das fases em detrimento da anfifilicidade. Como exemplo, tomemos o poli(óxido de etileno) (PEO), ou polietilenoglicol (PEG). Esse homopolímero é fortemente hidrofílico, e sua baixa afinidade à fase oleosa previne sua difusão para a interface. Uma das exceções é o poli(metacrilato de metila) (PMMA), homopolímero eficiente como emulsificante. Os surfactantes poliméricos mais comuns são copolímeros (**Capítulo 2, item 2.2.8**). Os copolímeros tribloco não iônicos contendo blocos de PEO nas extremidades e um bloco de poli(óxido de propileno) (PPO) no centro, comercializados como Synperonic™ (Croda) e Pluronic® (BASF), são eficientes em estabilizar interfaces O/A, já que há blocos com maior (PEO) e menor (PPO) caráter hidrofílico. Há uma série de variações disponíveis comercialmente, incluindo blocos PEO e PPO de diferentes massas molares e a inversão na disposição deles (dois blocos PPO nas extremidades e um bloco PEO no centro). Outro tipo de copolímero capaz de estabilizar interfaces é aquele contendo uma cadeia principal hidrofóbica decorada com cadeias hidrofílicas. Um exemplo é o copolímero enxertado com cadeia principal de poliestireno ou PMMA e cadeias de PEO em arquitetura pente ou escova.

Além da redução da tensão interfacial, os surfactantes são responsáveis pela manifestação do efeito Gibbs-Marangoni, responsável por um fluxo de fase contínua entre gotas de fase dispersa que se aproximam, separando-as.⁷ Ademais, muitos dos surfactantes, em especial os poliméricos, criam uma barreira estérica à quebra da emulsão. Nos Pluronic®, por exemplo, esse efeito advém (1) da condição desfavorável associada à mistura entre cadeias de PEO quando em bons solventes, conforme o parâmetro de interação de Flory-Huggins, e (2) da perda de entropia configuracional associada à sobreposição das cadeias, ambos levando a condições de maior energia.

Por fim, a adição de polímeros para atuarem como agentes ligantes (*binders*) ou filmogênicos, a partir de sua solubilização na fase contínua, também constitui uma forma de protelar a desestabilização de emulsões. Ainda que não tensoativos e não atuem na estabilização da interface, agem como modificadores reológicos, espessando a fase contínua. A viscosidade desta, por sua vez, interfere marcadamente na taxa de colisão entre as gotículas da fase dispersa e assim, na probabilidade da quebra da emulsão. Uma consequência direta desse efeito já foi introduzida junto à lei de Stokes (**Eq. 3**). Esse artifício é muito utilizado na produção de filmes emulsionados *cast from solution*, nos quais a formulação precursora tem uma solução polimérica como meio dispersante. Os polímeros filmogênicos aumentam a viscosidade desse meio, parâmetro que se torna cada vez maior na medida em que o solvente é removido durante a secagem na direção de um filme sólido. Esse processo pode ser encarado como a solidificação de uma emulsão. O espessamento da fase contínua também é benéfico do ponto de vista cominutivo, já que nos regimes viscosos, laminar ou turbulento, maiores viscosidades do meio contínuo levam a gotas menores, conforme o número de Weber.

5.3.2 ESTABILIZAÇÃO POR PARTÍCULAS SÓLIDAS (PICKERING)

As emulsões de Pickering são aquelas estabilizadas cineticamente por partículas sólidas que se acumulam na interface entre as fases dispersa e contínua. Ao contrário dos surfactantes, essas partículas têm pouco ou nenhum efeito sobre a tensão interfacial, sendo o papel delas na emulsificação diretamente ligado à tendência de adsorver na interface: gotículas de fase dispersa são formadas para que a área interfacial seja aumentada e mais partículas consigam se adsorver na interface em detrimento do *bulk*, por questões geométricas.⁴ Uma vez na interface, formam uma camada que estabiliza as emulsões principalmente por efeito estérico, atuando como barreiras físicas contra a aproximação entre gotículas. De forma análoga ao HLB dos surfactantes clássicos, a molhabilidade relativa das partículas contribui para a definição do tipo de emulsão a ser formada e para a energia necessária para sua remoção da interface. A molhabilidade relativa é medida pelo ângulo de contato (AC) que, por convenção, é expresso em relação à água (Figura 5.5).

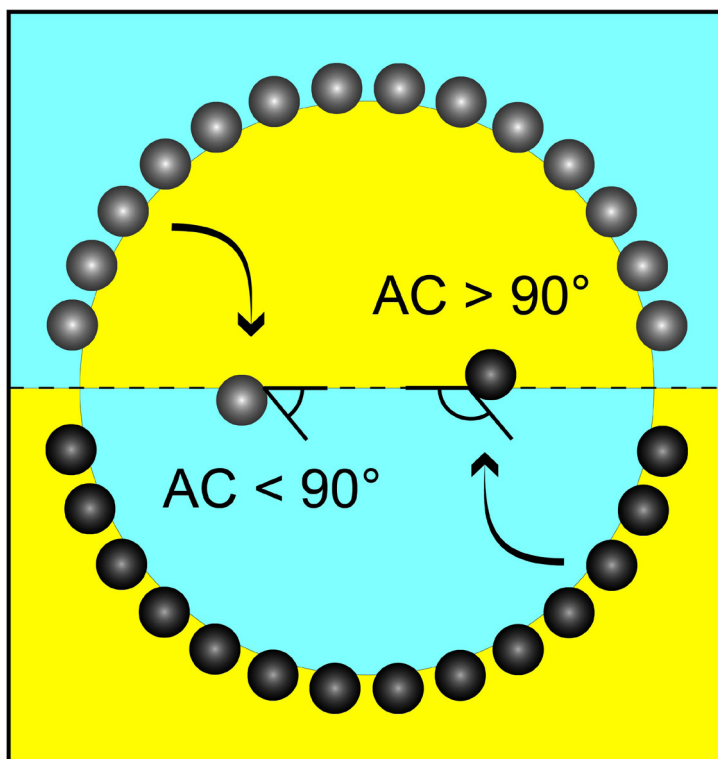


Figura 5.5 – Influência da molhabilidade relativa de partículas sólidas no tipo de emulsão de Pickering.

$AC < 90^\circ$ favorece emulsões O/A;

$AC > 90^\circ$ favorece emulsões A/O;

$AC = 90^\circ$ (caso utópico) não favorece nenhum tipo de emulsão;

AC $\gg 90^\circ$ ou $\ll 90^\circ$ implica na partição preferencial das partículas em uma das fases em detrimento da interface, sendo estas ineficientes em estabilizar interfaces.

Várias partículas poliméricas têm sido usadas na estabilização de interfaces líquido/líquido. Látex de poliestireno, nanocelulose e outros biocoloides, nanopartículas poliméricas Janus etc. são alguns exemplos. Embora partículas esféricas sejam as mais utilizadas para demonstrações, vide esquema apresentado, para fins de simplificação, sólidos de virtualmente quaisquer formas podem ser eficientes como estabilizadores de Pickering, incluindo partículas anisométricas (ex.: elipsoides, bastonetes, lamelas, cubos etc.). Nanopartículas de alta razão de aspecto, por exemplo, conseguem atingir um elevado nível de empacotamento na interface, o que é desejável. Partículas carregadas, por outro lado, podem ter dificuldade de se empacotar em função da repulsão eletrostática. Nesse caso, a adição de eletrólitos é capaz de aumentar a força iônica do meio e blindar parcialmente as cargas elétricas, reduzindo a barreira Coulômbica ao empacotamento. Por fim, faz-se relevante destacar que as emulsões de Pickering são muito comuns e amplamente exploradas, porém as nanoemulsões de Pickering são mais desafiadoras. Isso porque as partículas devem ser muito menores que a gota da fase dispersa de modo a se ajustarem à curvatura da gota, se empacotarem adequadamente e assim, serem capazes de efetivamente estabilizar a interface.

5.4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Conforme já mencionado, as (nano)emulsões convencionais necessitam de pelo menos três componentes em suas formulações: (1) uma fase oleosa ou orgânica, (2) uma fase aquosa e (3) um estabilizante. Contudo, no processo de emulsificação, deve-se necessariamente fornecer (4) energia para o sistema, sendo esta também um componente *sine qua non*.

As demandas energéticas variam conforme diferentes fatores, dentre eles a composição do sistema e o tamanho da fase dispersa, e via de regra aumentam conforme a energia necessária para expandir a interface. De acordo com a Eq. 2, esta condição é manifestada quando a tensão interfacial ($\gamma_{\frac{A}{O}}$) é muito elevada e/ou quando o incremento de área interfacial (ΔA_{total}) é muito pronunciado, caso das nanoemulsões. Ademais, as nanoemulsões são ainda mais exigentes que as macroemulsões em termos energéticos, pois envolvem uma maior pressão de Laplace, que por sua vez reflete a diferença entre as pressões interna e externa à gota e que é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Sendo a demanda energética proporcional à tensão interfacial, surfactantes são capazes de reduzi-la. Porém, até mesmo nos casos excepcionais em que a emulsificação é espontânea (ex.: microemulsões), certo fornecimento de energia pode ser necessário para superar barreiras cinéticas.

Os níveis energéticos envolvidos na emulsificação podem ser controlados pelas variáveis dos métodos de fabricação, os quais são classificados em métodos de alta e de baixa energia. Um método de cada categoria é ilustrado na Figura 5.6.

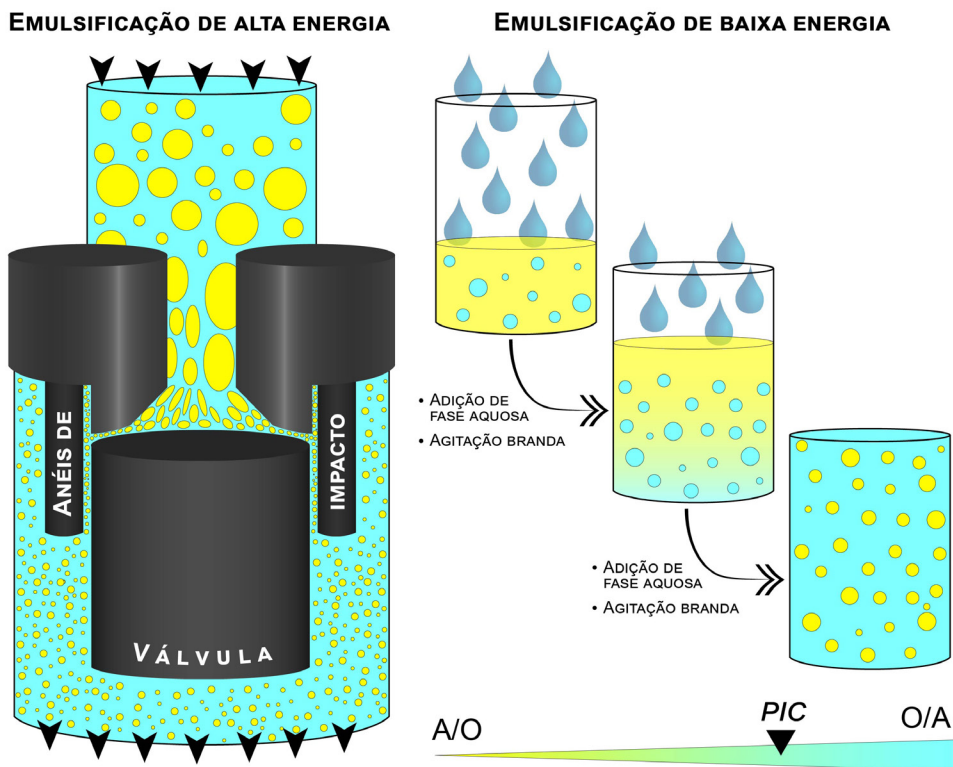


Figura 5.6 – Homogeneização de alta pressão (à esquerda) e inversão catastrófica de fase (à direita): métodos de preparação de emulsões envolvendo alta e baixa energias, respectivamente.

5.4.1 EMULSIFICAÇÃO DE ALTA ENERGIA

A maioria dos protocolos de emulsificação envolve grande fornecimento de energia, geralmente mecânica (ex.: homogeneizadores ou agitadores de alta pressão, de alta rotação, microfluidizadores e moinhos coloidais) ou acústica (homogeneizador ultrassônico). Esses métodos são conhecidos como *top-down* por cominuírem a fase dispersa através de impacto, cisalhamento e turbulência. Os níveis energéticos envolvidos são elevados, porém apenas em uma faixa energética há uma correlação inversa entre o fornecimento energético e as dimensões da fase dispersa, ou seja, energias mais altas produzindo menores gotículas. Fornecimento excessivo de energia pode aumentar a taxa de colisão entre as gotículas e deslocar o balanço entre cominuição e coalescência na direção de gotas maiores. Além disso, energia excessiva pode promover a degradação tanto mecânica quanto térmica dos componentes da emulsão. Em sistemas envolvendo polímeros, as intensas solicitações mecânicas podem culminar na cisão das cadeias, acompanhada de queda de massa molar, e o intenso atrito intermolecular é dissipado na forma de calor, aumentando significativamente a temperatura do sistema. Por outro lado, os métodos que envolvem alta energia são facilmente escalonáveis, sendo os mais utilizados em escala industrial.

O homogeneizador de válvula a altas pressões é um dos exemplos mais usuais de emulsificação envolvendo alta energia. Como em quase todos os métodos de alta energia, uma emulsão precursora, grosseira (*coarse emulsion*), é produzida contendo todos os componentes da emulsão final, pendente somente o fornecimento energético. Como demonstrado na Figura 5.6, essa emulsão é alimentada no homogeneizador e é forçada a fluir por um canal mais estreito, onde o fluxo cisalhante e turbulento promove o estiramento e a aceleração das gotículas. O fluxo é bruscamente confinado através de uma constrição imposta e regulada pela válvula, acelerando ainda mais o fluido contra os anéis de impacto. Uma combinação entre queda de pressão e forças de cisalhamento e impacto é responsável pela cominuição das gotículas até a escala nanométrica, a depender dos parâmetros de processamento (ex.: composição, taxa de alimentação, geometria do aparato, número de ciclos/tempo de residência, temperatura etc.).

Os demais métodos envolvendo alta energia compartilham vários dos princípios de cominuição do homogeneizador de válvula. O microfluidizador, por exemplo, também se baseia na constrição do fluxo da emulsão precursora através de canais micrométricos, promovendo aceleração e cisalhamento. Uma diferença marcante é a câmara de interação dos microfluidizadores. O tipo mais comum, com geometria Y, bifurca o fluxo de alimentação em outros dois, que passam a fluir a velocidades extremamente elevadas e em sentidos opostos, culminando na colisão entre as frentes de fluxo. Por outro lado, a homogeneização ultrassônica é um método estático, que não envolve bombeamento e confinamento. Nela, uma sonda fornece energia acústica à emulsão precursora, que serve como meio de propagação de vibrações mecânicas, as quais culminam na cavitação de microbolhas de ar ou gás. Esse fenômeno de crescimento e colapso gera, assim como nos demais métodos supracitados, turbulência e cisalhamento, sendo estes responsáveis pela cominuição da fase dispersa.

5.4.2 EMULSIFICAÇÃO DE BAIXA ENERGIA

Os métodos de emulsificação clássicos envolvendo solicitações mecânicas menos intensas são aqueles que envolvem a inversão de fase, a qual pode se disparar por variações na temperatura ou na composição do sistema.

No caso da temperatura, a tensão interfacial de uma emulsão contendo surfactantes não iônicos termorresponsivos (tipicamente os etoxilados, cujo caráter lipofílico aumenta com a temperatura em função da desidratação molecular) diminui durante o aquecimento, até um ponto de mínimo, conhecido como temperatura de inversão de fase (PIT, do inglês *phase inversion temperature*), após o qual ela novamente aumenta. Assim sendo, uma emulsão O/A é invertida para outra A/O na PIT, em analogia à redução do HLB (e à regra de Bancroft) com o aumento da temperatura. Na PIT, inclusive, infere-se que as contribuições hidrofílica e lipofílica se balanceiam.⁷ Recorrendo novamente à Eq. 2, próximo à PIT, a emulsificação consegue se dar em menores níveis energéticos e/ou em gotículas menores. O rápido resfriamento da emulsão formada a $T \approx \text{PIT}$ é capaz de reter sua estruturação com gotículas nanométricas.⁷

A inversão de fase pode ser identificada, por exemplo, por medidas de condutividade elétrica: na presença de um eletrólito solubilizado na fase aquosa, contínua, o valor da condutividade será elevado e aumentará com a temperatura, até um ponto no qual esse valor será rapidamente reduzido. Nesse ponto, que reflete a PIT, um estado de percolação elétrica deixa de existir, pois a fase aquosa deixa de ser a contínua (O/A) e passa a estar discreta e dispersa na forma de gotas (A/O), caracterizando a inversão de fases.

De forma análoga à temperatura, alterando-se a composição da formulação, haverá um ponto no pseudodiagrama de fase (pseudo, devido ao fato de as fases não estarem em equilíbrio termodinâmico) a partir do qual haverá a inversão de fase, sendo esta denominada catastrófica no caso de estímulos composicionais. Este ponto, conhecido como composição de inversão de fase (PIC, do inglês *phase inversion composition*), pode ser atingido (1) adicionando-se óleo a uma mistura entre água e surfactante (inversão de emulsão O/A para A/O) ou (2) adicionando-se água a uma mistura entre óleo e surfactante (inversão de emulsão A/O para O/A; Figura 5.6). Na PIC, o filme de surfactante adota uma configuração plana e a tensão interfacial se aproxima da nulidade.⁷ Quando esse método é dito de baixa energia, refere-se ao fornecimento de energia mecânica ao sistema, pois nele está envolvida a liberação de energia química quando a curvatura espontânea das moléculas de surfactante é alterada pela adição progressiva da fase que por ora é dispersa, mas que ao final será a contínua.

5.5 ÁREAS DE APLICAÇÕES

Quando comparadas a emulsões convencionais, as nanoemulsões têm algumas características que favorecem uma série de aplicações. Entre as principais vantagens das nanoemulsões, destacam-se a estabilidade cinética e a transparência.

O pequeno tamanho de gotículas faz com que as nanoemulsões (embora termodinamicamente instáveis) tenham alta estabilidade à separação gravitacional e à agregação, se comparadas às emulsões convencionais.⁸ Isso permite o aumento da vida útil (pelo menos em termos de estabilidade física) de diversos produtos.

Enquanto as gotículas de emulsões convencionais têm dimensões similares à faixa de comprimentos de onda da luz visível, dispersando fortemente a luz, as gotículas de nanoemulsões têm pouco efeito sobre a dispersão de ondas luminosas,⁸ o que faz com que nanoemulsões sejam incorporadas a produtos líquidos sem prejudicar a transparência ótica, que é um importante atributo de qualidade e aceitação de vários produtos.

Algumas áreas de aplicações de nanoemulsões são abordadas a seguir, com exemplos cotidianos e/ou de aplicações inovadoras.

5.5.1 ALIMENTOS

Tipicamente, alimentos são materiais complexos, formados por vários componentes, geralmente distribuídos em diferentes fases, com diferentes graus de compatibilidade entre si. Muitos alimentos (naturais ou processados) são formados total ou parcialmente por emulsões.

A composição química de emulsões em alimentos, assim como sua estrutura física (tamanho de gotículas, disposição dos componentes, padrão de cristalinidade da fase lipídica), afeta profundamente a percepção sensorial do alimento por parte do consumidor, especialmente em termos de aparência e textura. Alguns exemplos de alimentos contendo emulsões são descritos a seguir, bem como de formas em que a tecnologia pode ser explorada para aplicações mais avançadas de nanoemulsões em alimentos.

5.5.1.1 Exemplos de alimentos cotidianos contendo emulsões

Um exemplo típico de emulsão formada naturalmente é o leite (emulsão O/A). Antes de o leite ser homogeneizado, os glóbulos de gordura são circundados por uma membrana formada por fosfolipídeos e proteínas (Figura 5.7A). Durante a homogeneização (que tem por objetivo diminuir o tamanho dos glóbulos e aumentar sua estabilidade física), as membranas são rompidas, e as micelas de caseína, que são agregados proteicos mantidos por interações hidrofóbicas e micropartículas de fosfato de cálcio, são adsorvidas na superfície dos glóbulos (agora reduzidos) para estabilizar a nova interface (Figura 5.7B).⁹

Creme de leite, por sua vez, é produzido por centrifugação do leite, levando à cremação da fase gordurosa (Figura 5.7C), que se separa do soro (fase aquosa). Como o leite, o creme é ainda uma emulsão O/A, porém mais rica em gorduras que o leite.

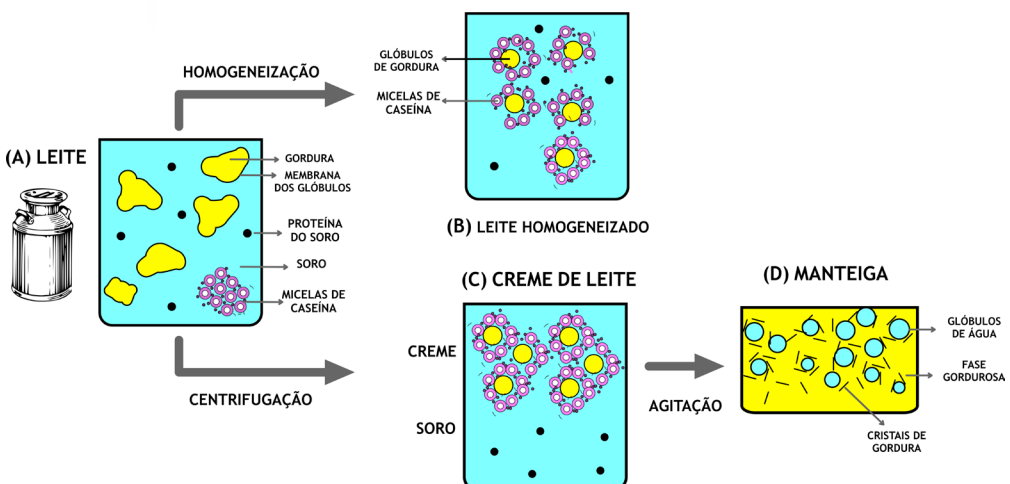


Figura 5.7 – Esquema simplificado de estrutura de emulsão em leite, creme de leite e manteiga.

A manteiga é produzida a partir de creme (nata) de leite, em um típico exemplo de processo baseado em inversão de fases (Figura 5.7D). Quando o creme de leite (emulsão O/A) é agitado, os glóbulos de gordura coalescem e formam uma rede de cristais de gordura, que estabilizam a nova emulsão (A/O). A estabilização pelos cristais de gordura ocorre por dois mecanismos principais: adsorção na superfície das gotículas de água (Pickering) e formação de uma rede de partículas na fase contínua.¹⁰ A espalhabilidade de manteigas e margarinas é determinada pela formação dessa rede de cristais de gordura, que confere ao produto uma certa rigidez. O derretimento desses cristais de gordura quando em contato com a boca é responsável por um aspecto de textura que é parte importante do perfil sensorial desse tipo de produto.

Quando a fase lipídica de uma emulsão é líquida à temperatura em que o alimento é produzido e consumido, há pouco efeito dessa fase sobre a funcionalidade da emulsão. Por outro lado, quando a fase lipídica cristaliza, o grau/padrão de cristalinidade afeta muito a funcionalidade.

As emulsões são geralmente formadas a uma temperatura em que a fase lipídica é líquida, e a cristalização ocorre posteriormente com o resfriamento. Com isso, os cristais de gordura (que coalescem parcialmente) passam a estabilizar bolhas de ar em produtos de emulsão que envolvem espumas, como sorvetes (Figura 5.8).

Um sorvete é um sistema multifases que consiste em uma suspensão aerada de gordura cristalizada e cristais de gelo em uma solução de açúcares contendo hidrocolóides. A estrutura do sorvete envolve emulsão O/A (Figura 5.8A) e espuma (conforme já introduzido, bolhas de ar suspensas em um meio líquido). As micelas de caseína são os principais estabilizadores da emulsão. Quando a mistura é agitada sob congelamento, a emulsão começa a se desestabilizar, com coalescência parcial dos glóbulos de gordura (Figura 5.8B). Esses glóbulos parcialmente coalescidos formam uma rede que estabiliza as bolhas (células) de ar que são incorporadas durante a agitação (Figura 5.8C), formando-se uma estrutura complexa que envolve as redes tridimensionais de glóbulos de gordura parcialmente coalescidos envolvendo as bolhas de ar, além dos cristais de gelo dispersos contribuindo para a resistência mecânica do conjunto (Figura 5.8D).¹¹ Quando o sorvete é deixado à temperatura ambiente por tempo suficiente, o gelo derrete, e a estrutura de células de ar estabilizadas pelos glóbulos de gordura colapsa. Com isso, mesmo quando o sorvete é novamente congelado, ele não recupera sua estrutura aerada, que é em grande parte responsável por sua textura cremosa.

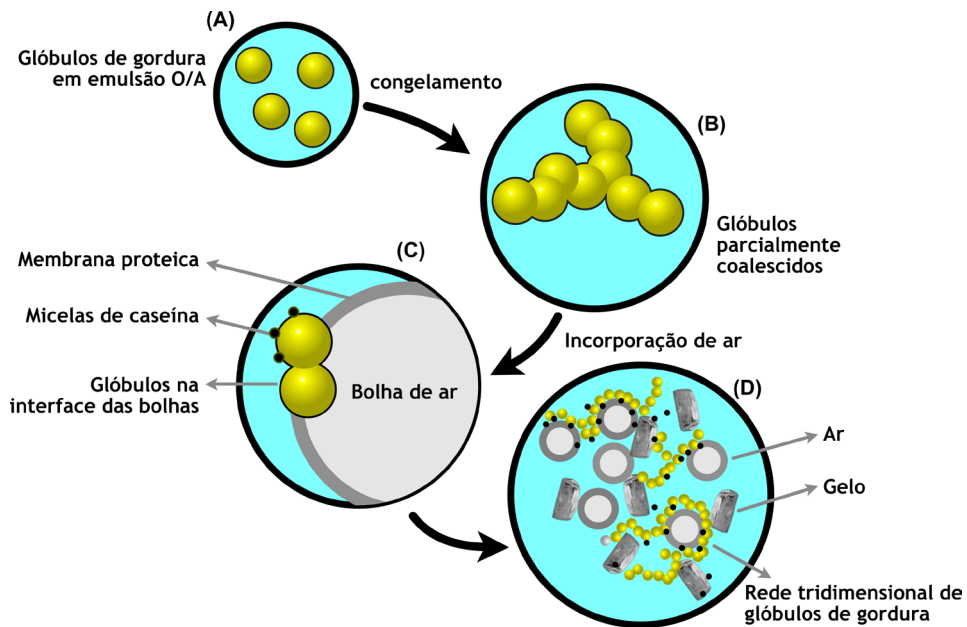


Figura 5.8 – Esquema simplificado da estrutura de um sorvete.

5.5.1.2 Avanços em tecnologia de alimentos associados a nanoemulsões

O domínio de técnicas mais eficientes de formação de emulsões tem possibilitado a produção de nanoemulsões em grande escala, inclusive na indústria de alimentos. Os cientistas têm conseguido, assim, expandir o escopo de aplicações de nanoemulsões em alimentos, por meio do uso dos princípios do *design* funcional, que relaciona a composição e a estrutura dos alimentos às propriedades do produto em si (ex.: propriedades sensoriais) e à sua funcionalidade no organismo humano após o consumo. Embora a estrutura básica de uma nanoemulsão seja simples (no caso de uma nanoemulsão O/A, um núcleo lipofílico e uma camada de estabilização), várias funcionalidades podem ser desenvolvidas por meio de formulações específicas da fase lipofílica, uso de estruturas de estabilização adequadas para determinadas finalidades e controle das condições de processo.

Um exemplo é a exploração de cargas elétricas em nanoemulsões. Uma nanoemulsão pode ser projetada de forma a ter gotículas com superfícies eletricamente carregadas, por meio do uso de emulsificantes iônicos, íons metálicos ou biopolímeros eletricamente carregados. O sinal e intensidade dessas cargas são importantes não apenas para determinar a estabilidade à agregação e as interações com outros componentes do alimento, como podem afetar o padrão de aderência a superfícies do trato gastrointestinal (TGI),⁶ o que pode ser explorado para uma série de aplicações.

Alguns exemplos de estudos envolvendo nanoemulsões em alimentos são apresentados a seguir.

Melhoria da qualidade sensorial. Em termos de qualidade sensorial, a vantagem mais marcante das nanoemulsões em alimentos (quando comparadas às emulsões convencionais) diz respeito à textura. Lipídeos contribuem muito para a textura de alimentos, promovendo uma textura cremosa. A densidade e o tamanho das gotículas, assim como suas interações com outros componentes, afetam a forma como essa cremosidade é percebida. Particularmente, quanto menor o tamanho das gotículas, maior é a uniformidade percebida pelo consumidor quando o alimento entra em contato com a língua. Nesse contexto, as nanoemulsões têm posição privilegiada, já que promovem uniformidade de textura, o que favorece a aceitação pelo consumidor.

Nanoemulsões podem também ser aplicadas a alimentos que envolvem espumas (que podem ser consideradas emulsões ar-em-água, geralmente estabilizadas por uma rede de cristais de gordura), como sorvetes, mousses e bolos. Quando aplicadas a espumas, nanoemulsões podem aumentar a estabilidade e a uniformidade de dispersão das bolhas de ar, favorecendo também a percepção de uma textura uniforme.

Outro ponto interessante é que nanoemulsões de alta viscosidade podem ser obtidas a menores concentrações de gotículas quando comparadas a emulsões convencionais, o que pode ser explorado para a obtenção de alimentos com texturas diferenciadas e/ou teor calórico reduzido.

Veiculação de compostos funcionais. Nanoemulsões podem incorporar (e posteriormente liberar) compostos funcionais, como voláteis de sabor, vitaminas e agentes antimicrobianos. Nanoemulsões para incorporação e liberação de compostos funcionais devem ter sua estrutura planejada de forma a atender ao padrão de liberação desejado, que depende da funcionalidade do composto. Compostos voláteis de sabor, por exemplo, devem ser liberados de forma lenta (sustentada) durante a estocagem do produto (permitindo ao consumidor perceber o aroma), mas rápida e completa na boca, permitindo a apreciação do sabor no momento do consumo. Por outro lado, compostos bioativos, como vitaminas e nutracêuticos lipossolúveis, devem ser protegidos contra degradação durante o processamento e a estocagem do alimento, assim como à passagem pelo estômago (especialmente se forem sensíveis a baixo pH), devendo ser liberados preferencialmente no intestino, onde serão absorvidos. No caso de nanoemulsões, o pequeno tamanho das gotículas permite aumento da biodisponibilidade desses compostos bioativos contidos nas gotículas, por algumas razões apontadas por McClements:⁸ alta área relativa de superfície, permitindo rápida digestão pelas enzimas e fácil liberação do conteúdo das gotículas; fácil penetração na camada mucosa que reveste o epitélio do intestino, aumentando o tempo de residência e colocando os bioativos mais próximos do local de absorção; fácil transporte através das células epiteliais; e solubilidade aumentada, facilitando a absorção.

Muitos compostos bioativos (como carotenoides, compostos fenólicos e vitaminas lipossolúveis) têm baixa solubilidade em água, o que dificulta sua incorporação a matrizes hidrofílicas. Nanoemulsões podem ser usadas como veículos para esses

compostos, como no caso de bebidas incorporadas com vitaminas ou fenólicos antioxidantes, não apenas aumentando a solubilidade dos compostos bioativos, como também sua estabilidade e biodisponibilidade para absorção pelo TGI. Nesse contexto, nanoemulsões podem ser usadas também como alimentos excipientes, que são produtos projetados especialmente para, quando no trato digestivo, criar um ambiente favorável ao aumento de biodisponibilidade de compostos bioativos presentes em outros alimentos. Por exemplo, cenouras são ricas em carotenoides, mas a biodisponibilidade desses compostos em cenouras é baixa. Se as cenouras forem consumidas juntamente com uma nanoemulsão excipiente (por exemplo, na forma de um molho para salada projetado para exercer essa função), a biodisponibilidade dos carotenoides pode aumentar muito.⁶

Diminuição do teor de lipídeos, açúcar ou sal em alimentos. Nas últimas décadas, várias técnicas envolvendo emulsões (especialmente emulsões múltiplas) têm sido desenvolvidas como estratégias para reduzir teores de lipídeos, açúcares ou sal de alimentos, sem alterar a percepção sensorial pelo consumidor. Emulsões múltiplas do tipo A/O/A, por exemplo, têm sido usadas para reduzir o teor de lipídeos em alimentos que normalmente são à base de emulsões O/A, já que parte da fase lipídica existente nas gotículas é substituída por água, sem que o consumidor perceba diferença sensorial.

Diminuição da absorção intestinal de lipídeos. A absorção de gotículas de lipídeos pelo intestino delgado pode ser reduzida pela presença de cátions multivalentes, que promovem floculação das gotículas, reduzindo assim a área de superfície disponível para ação das enzimas (lipases). Íons multivalentes podem também promover gelificação de biopolímeros iônicos (ex.: alginato), e a estrutura de gel aprisiona os glóbulos, reduzindo o acesso das lipases.⁶

5.5.2 MATERIAIS DE BARREIRA

O mercado de materiais de barreira (particularmente embalagens) hoje é dominado pelos polímeros, principalmente os derivados de petróleo (como polietileno, polipropileno etc.), que têm propriedades funcionais (mecânicas, térmicas, de barreira etc.) muito boas para suas aplicações. Por outro lado, sua origem fóssil e, em geral, não biodegradabilidade tornam esses materiais problemáticos do ponto de vista ambiental, o que tem motivado pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de materiais biopoliméricos. Entretanto, esses geralmente têm propriedades mecânicas, de barreira e térmicas inferiores às dos polímeros derivados de petróleo. Para superar essas limitações, várias tecnologias têm sido estudadas e apresentadas, muitas envolvendo nanotecnologia, amplamente abordadas neste livro (como o uso de nanoestruturas de reforço).

Uma das principais limitações da maioria dos biopolímeros é a alta hidrofiliçidade, que faz com que tenham alta permeabilidade a vapor de água, o que pode ser um problema para várias aplicações em que o produto a ser protegido seja sensível a degradações induzidas pela absorção (ou, em alguns casos, perda) de vapor de água.

Uma das estratégias usadas para melhorar a barreira ao vapor de água dessas estruturas é por meio de incorporação de lipídeos em emulsão na matriz do material, aumentando sua hidrofobicidade e, com isso, reduzindo a permeabilidade ao vapor de água. Por outro lado, muitas vezes o efeito resultante é o oposto ao desejado, e a permeabilidade aumenta devido à formação (pelas gotículas) de pontos de descontinuidade na matriz filmogênica, aumentando a difusividade (e conseqüentemente a permeabilidade) do material. Além disso, as descontinuidades na matriz tendem a prejudicar também as propriedades mecânicas do material. Uma forma de contornar esse problema e produzir materiais com hidrofobicidade aumentada é por meio de nanoemulsões, cujas gotículas, pelo pequeno tamanho, exercem menor efeito de formação de descontinuidade, exercendo seu efeito hidrofobizante sem afetar significativamente a coesão da matriz.

Outra aplicação interessante de nanoemulsões em materiais de embalagem (que tem sido aplicada especialmente em materiais biopoliméricos) é o carreamento de componentes ativos hidrofóbicos, geralmente com o objetivo de aumentar a qualidade ou estabilidade do produto embalado. Os componentes ativos são geralmente liberados para o produto, onde exercem a função desejada (que pode ser, por exemplo, antimicrobiana ou antioxidante), reduzindo as taxas de degradação e aumentando a vida útil do produto.

5.5.3 SISTEMAS DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS

Nanoemulsões são sistemas muito adequados para liberação de fármacos, graças à sua capacidade em dispersar altas concentrações de compostos de baixa solubilidade em água e aos seus efeitos de proteção contra degradação, além de favorecer a biodisponibilidade e a liberação controlada. Várias vias de administração de fármacos podem se beneficiar do uso de nanoemulsões:

Via oral. Essa via domina o mercado farmacêutico, graças à conveniência e facilidade. No entanto, essa via de administração é inadequada para alguns tipos de pacientes. Além disso, alguns compostos podem sofrer degradação durante a passagem pelo TGI, além de haver o risco de baixa absorção intestinal. Como os lipídeos são efetivamente absorvidos no TGI, uma das estratégias mais eficazes para aumentar a absorção de drogas é por meio de sua veiculação em lipídeos. Nesse contexto, o uso de nanoemulsões como sistemas de liberação oral de fármacos tem se mostrado uma boa estratégia para aumentar a efetividade do fármaco.¹²

Via parenteral. A via parenteral é muito usada para drogas de baixa biodisponibilidade e com índice terapêutico estreito (isto é, cujas faixas de dose ou de concentração sanguínea devem ser mantidas em limites estreitos, sob o risco de resultar em falha terapêutica ou efeitos adversos). No entanto, a administração parenteral é um desafio no caso de drogas de baixa solubilidade em água. Novamente, as nanoemulsões se apresentam como excelentes sistemas para veiculação de fármacos, por sua capacidade de carreamento de alta concentração de compostos hidrofóbicos, a alta compatibilidade promovida aos compostos e a proteção contra degradação.¹²

Via transdérmica. A administração de drogas pela pele pode se dar por via tópica (quando se deseja uma ação local) ou percutânea, por meio de adesivos transdérmicos (que promovem liberação da droga para uma ação sistêmica). Especialmente no segundo caso, a principal limitação é a barreira imposta pela pele à penetração dos ativos. Gotículas de nanoemulsões são capazes de atravessar essa barreira e atingir a circulação sistêmica, melhorando a efetividade do fármaco.¹²

5.5.4 COSMÉTICOS

A eficácia de cosméticos depende de suas propriedades de textura e de sua capacidade de veicular ingredientes funcionais. A alta relação área/volume proporcionada pelo pequeno tamanho de gotículas das nanoemulsões promove a deposição uniforme da fase dispersa (geralmente oleosa) sobre fios de cabelo ou sobre a superfície da pele, assim como favorece a penetração de ingredientes ativos na estrutura da pele. Além disso, o tamanho minúsculo das gotículas permite a possibilidade de desenvolver produtos livres de conservantes, já que eles podem ser esterilizados por microfiltração.¹²

Nanoemulsões podem ter uma ampla variedade de texturas, desde loções a géis, o que favorece sua aplicação em cosméticos que, a depender da forma de aplicação, do clima e até mesmo de preferências pessoais, requerem diferentes texturas. A textura é em grande parte definida pela fração volumétrica da fase dispersa. Além disso, emulsões cosméticas têm frequentemente polímeros espessantes, que são adicionados após o processo de formação da emulsão, para evitar que interfiram na fragmentação de gotículas e evitar degradação dos polímeros durante a homogeneização. Polímeros associativos (i.e., capazes de se associar entre si ou com outras moléculas, como quitosana ou alginato) podem espessar nanoemulsões até mesmo a baixas concentrações volumétricas da fase dispersa, já que as gotículas participam da rede tridimensional polimérica. Polímeros não associativos (ex.: goma xantana, hidroxietil celulose) podem também ser usados como espessantes, mas sob o risco de ocorrer floculação por depleção, afetando a estabilidade da nanoemulsão.

A pele humana é formada por várias camadas, distribuídas entre a epiderme (mais externa), a derme e a hipoderme. A camada mais externa da epiderme, por sua vez, é o extrato córneo, formado por corneócitos (células mortas). Os corneócitos são dispostos em camadas sobrepostas e circundados por uma matriz lipídica composta de ceramidas, ácidos graxos e colesterol. O extrato córneo é a camada mais importante do ponto de vista de absorção de nanoemulsões, por atuar como uma camada de barreira, protegendo a pele contra contaminantes, mas, por outro lado, dificultando também a penetração de cosméticos e medicamentos tópicos.

Nesse contexto, nanoemulsões têm sido aplicadas em vários casos, graças à sua alta capacidade de veicular ativos lipofílicos e de promover alta biodisponibilidade desses ativos. Cargas positivas são especialmente interessantes, já que a superfície dos corneócitos é carregada negativamente, facilitando a absorção. O teor de água das nanoemulsões deve ser suficientemente alto para hidratar e plastificar o extrato

córneo, aumentando sua permeabilidade e facilitando a absorção do conteúdo das gotículas.

Um ativo frequentemente usado em formulações para pele são as ceramidas, que têm importantes funções de barreira e adesão celular. Embora as ceramidas sejam parte constituinte do extrato córneo, peles secas ou com dermatite atópica têm níveis reduzidos de ceramidas, o que requer aplicação tópica de formulações contendo ceramidas. Por outro lado, sua baixa solubilidade em água é um obstáculo à sua incorporação em sistemas aquosos, o que tem sido contornado por meio de estudos com nanoemulsões, que favorecem a solubilidade, facilitando a incorporação de ceramidas e outros componentes hidrofóbicos a formulações destinadas a cuidados com a pele.¹²

Nanoemulsões podem ser interessantes também em produtos para cabelos. A camada externa do fio de cabelo é uma cutícula que circunda e protege o córtex (o principal componente do cabelo). As células da cutícula são “cimentadas” por uma matriz composta de polissacarídeos e um lipídeo (ácido 18-metil-eicosanoico, ou 18-MEA), que confere hidrofobicidade à superfície do fio. O córtex consiste em microfibrilas, que contêm microfibrilas de queratina combinadas em uma matriz de proteínas, contendo ainda melanina (que confere cor ao cabelo). Quando o cabelo é lavado, as escamas da cutícula são abertas, expondo a matriz. Por efeito detergente, a lavagem remove parte dos lipídeos conferindo à superfície um caráter hidrofílico. Com isso, compostos condicionadores (como óleos de silicones) que sejam incorporados ao xampu ou aplicados posteriormente podem ter mais afinidade pelo couro cabeludo (hidrofóbico) que pela superfície dos fios de cabelo. Isso pode ser contornado por meio de uma nanoemulsão O/A de óleo de silicone com uma combinação de surfactantes não iônicos de forma a obter um balanço hidrofílico-lipofílico próximo do valor da superfície do fio de cabelo.¹³

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora alguns conceitos sejam frequentemente confundidos, é preciso estabelecer a distinção entre nanoemulsões (cuja dimensão “nano” se refere ao diâmetro das gotas) e emulsões nanoestruturadas (que incluem quaisquer emulsões que envolvam nanoestruturas – por exemplo, na forma de nanopartículas estabilizadoras de Pickering). Enquanto toda nanoemulsão é uma emulsão nanoestruturada, a recíproca não é verdadeira.

Sistemas contendo nanoemulsões (especialmente O/A) têm encontrado aplicações em áreas diversas e certamente encontrarão ainda mais aplicações no futuro, uma vez que a veiculação de fases hidrofóbicas em matrizes hidrofílicas tem um amplo espectro de possíveis usos, como na área agrícola (ex.: veiculação de pesticidas), não mencionada neste capítulo. Um entendimento dos processos químicos e físicos que governam as propriedades de cada componente e suas possíveis interações permite desenvolver nanoemulsões direcionadas a uma infinidade de possíveis aplicações industriais.

5.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Como aumentar a estabilidade de uma nanoemulsão O/A à coalescência?

- (a) Diminuir o tamanho das gotículas e usar um surfactante não iônico;
- (b) Aumentar a espessura da interface e reduzir a diferença de densidade entre as fases;
- (c) Aumentar a viscosidade da fase contínua e usar um surfactante iônico;
- (d) Aumentar a viscosidade da fase contínua e reduzir o grau de insaturação do lipídeo;
- (e) Aumentar a viscosidade da fase dispersa e a espessura da interface.

Questão 2

Justifique, com base nos princípios termodinâmicos, o motivo da fase dispersa em emulsões se apresentar na forma de gotas esféricas, demonstrando matematicamente esta diferença em relação a outra forma geométrica de sua escolha.

Questão 3

Por que não é possível cominuir indefinidamente as gotas de uma emulsão?

Questão 4

Faça uma busca bibliográfica e indique se é possível produzir uma emulsão água-em-água, justificando em caso positivo ou negativo.

REFERÊNCIAS

1. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. (IUPAC, 2019). doi:10.1351/goldbook.
2. McClements, D. J. & Rao, J. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 51, 285–330 (2011).
3. Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N. & Garciacelma, M. Nano-emulsions. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 10, 102–110 (2005).
4. Lopetinsky, R. J. G., Masliyah, J. H. & Xu, Z. Solids-Stabilized Emulsions: A Review. in Colloidal Particles at Liquid Interfaces (eds. Binks, B. P. & Horozov, T. S.) 186–224 (Cambridge University Press, 2006). doi:10.1017/CBO9780511536670.007.
5. McClements, D. J. Food emulsions - Principles, practices, and techniques. (CRC Press, 2016).
6. McClements, D. J. Future foods - How modern science is transforming the way we eat. (Springer, 2019).

7. Tadros, T. F. An Introduction to Surfactants. (De Gruyter, 2014). doi:10.1515/9783110312133.
8. McClements, D. J. *Soft Matter* 7, 2297–2316 (2011).
9. Friberg, S. E., Larsson, K. & Sjoblom, J. *Food emulsions*. (Marcel Dekker, 2004).
10. Dickinson, E. J. *Sci. Food Agric.* 93, 710–721 (2013).
11. Goff, H. D. The ice cream ebook. The Dairy Education eBook Series <https://www.uoguelph.ca/foodscience/book/export/html/2003> (2003).
12. Jafari, S. M. & McClements, D. J. *Nanoemulsions: Formulation, applications, and characterization*. (Academic Press, 2018).
13. Hu, Z. et al. *Int. J. Nanomedicine* 7, 5719–5724 (2012).

SOBRE OS AUTORES



Caio Gomide Otoni: Professor Adjunto A do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), lotado na área de materiais poliméricos. Engenheiro de Alimentos (UFV) e Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSCar), foi Pesquisador de Pós-Doutorado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), atuando no Laboratório de Coloides e Superfícies, Pesquisador Visitante na *Aalto University* (Finlândia) e no *Agricultural Research Service (ARS)/ United States Department of Agriculture (USDA; EUA)*, e Pesquisador Colaborador no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Seus principais interesses científicos envolvem biopolímeros e biocoloides, materiais nanoestruturados sustentáveis, química supramolecular e embalagens multifuncionais.



Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo: Graduada em Engenharia de Alimentos (1995) pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), doutora em Tecnologia de Alimentos (2001) pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foi pesquisadora visitante no USDA/ARS/WRRC (EUA), entre 2007 e 2008. Entre 2013 e 2015, foi pesquisadora do Programa Embrapa Labex no *Quadram Institute* (Reino Unido). É Pesquisadora A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desde 2001, lotada na Embrapa Agroindústria Tropical e removida desde 2017 para a Embrapa Instrumenta-

ção. Atualmente, é orientadora nos Programas de Pós-Graduação em Biotecnologia (PPGBiotec) da UFSCar e de Alimentos, Nutrição e Engenharia de Alimentos da UNESP. Atua nos seguintes temas: desenvolvimento de filmes e revestimentos comestíveis, aplicações da nanotecnologia para embalagem de alimentos, uso de subprodutos da indústria de alimentos para obtenção de materiais biodegradáveis.

NANOFIBRAS POLIMÉRICAS ELETROFIADAS

Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues¹, Rafaela da Silveira Andre²,
Luiza Amim Mercante³, Daniel S. Correa²

6.1 INTRODUÇÃO

Baseada na terminologia normativa definida pela Organização Internacional de Normalização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*) e publicada em setembro de 2008 (TS 27687 – “*Nanotechnology – terminology and definitions for the “nano-objects”, i.e., Nanoparticle, nanofiber and nanoplate*”), a definição de “nano-objetos” é resguardada a partir dos seguintes parâmetros:

- (i) As dimensões de nano compreendem o intervalo entre 1 e 100 nm.
- (ii) Objetos nano são materiais com pelo menos uma de suas dimensões no domínio nano.

Dentre os nano-objetos, podemos destacar três exemplos frequentemente alvos de estudos na área de nanotecnologia e ciências de materiais. As *nanopartículas* (Figura 6.1a), como os pontos quânticos de carbono,¹ são nanomateriais que contêm as três

1 Departamento de Engenharia Biomédica, Universidade Brasil, São Paulo, SP

2 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

3 Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA

dimensões na escala nano (zerodimensionais, 0D); as *nanofibras* (Figura 6.1b), tal como os nanotubos, nanofios e nanobastões, são nano-objetos com duas dimensões na escala nano (unidimensionais, 1D); e as *nanoplacas* (Figura 6.1c), possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica (bidimensionais, 2D), como as folhas de grafeno.⁵

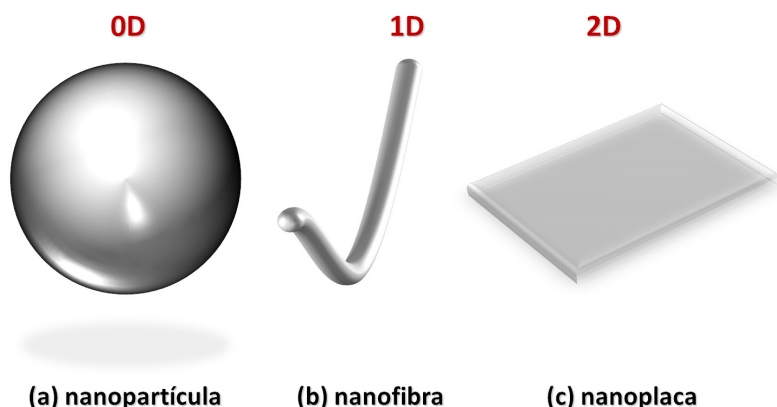


Figura 6.1 – Esquema representativo mostrando algumas formas possíveis para nano-objetos: (a) nanopartículas; (b) nanofibras; (c) nanoplacas.

Fibras com diâmetros menores que 100 nm são denominadas nanofibras, enquanto fibras com diâmetros no intervalo de 100 nm – 1.000 nm são, por convenção, referidas como fibras ultrafinas, apesar de muitos trabalhos científicos também denominarem estes materiais como nanofibras. Fibras com diâmetros superiores a 1.000 nm são denominadas microfibras. A redução do diâmetro de materiais poliméricos fibrosos da escala micro para a escala submicrométrica ou nanométrica é responsável por gerar propriedades muito especiais. Dentre essas propriedades, destaca-se o aumento da área de superfície em relação ao volume (para uma nanofibra, essa razão pode ser 1.000 vezes superior à da microfibra), aumento nos valores de condutividade elétrica em polímeros de natureza condutora e melhora das propriedades mecânicas.^{3,4} Por esta razão, esses materiais são excelentes candidatos para aplicação em diversos campos da ciência. De modo geral, tais materiais na nanoescala são divididos em quatro gerações.⁶ A primeira geração de nanomateriais compreende a incorporação de nanoestruturas passivas visando à melhoria das propriedades finais, como nanotubos de carbono como reforços em polímeros ou preparação de materiais com revestimentos (*coatings*).⁷ A segunda geração de nanomateriais diz respeito à utilização de nanoestruturas ativas, como nanocarreadores de fármacos.⁸ Já a terceira geração compreende os nanomateriais multifuncionais inteligentes⁹, enquanto a quarta geração de nanomateriais se refere aos nanossistemas moleculares¹⁰, sendo que é dentro destas duas últimas gerações que as nanofibras poliméricas têm sido amplamente investigadas. Adicionalmente, materiais que desempenham múltiplas funções para aplicações nas áreas de eletrônica, fotônica, liberação e reconhecimento molecular, estrutural e biológico ou mesmo no âmbito de terapias genéticas, encontram nas nanofibras poliméricas propriedades de elevado potencial.^{2,4,11,12}

Nos últimos anos, a produção de nanofibras e/ou fibras ultrafinas tem sido possível a partir de inúmeras técnicas, como fiação, separação de fases, automontagem, síntese *template*, eletrofiação (do inglês, *electrospinning*), fiação por sopro em solução, dentre outras. Todas as técnicas mencionadas contêm inúmeras e individuais particularidades, como a possibilidade de obtenção de fibras individuais longas (por exemplo pelas técnicas de fiação), obtenção de túbulos e fibrilas nanométricas a partir de diversos materiais, como polímeros condutores, metais, semicondutores a partir do uso da síntese do tipo *template*, entre outros exemplos. Dentre as técnicas citadas, a eletrofiação demonstra ser um método muito adequado para a produção escalonada de nanofibras e fibras ultrafinas contínuas, a partir de uma vasta gama de polímeros, bem como de materiais compósitos. Pela técnica podem ser obtidas mantas/membranas (Figura 6.2a) formadas por fibras ultrafinas dispostas de forma randômica (Figura 6.2b) ou orientada (Figura 6.2c). Além disso, variando-se os parâmetros de processo (detalhados na seção 6.4) é possível obter fibras poliméricas eletrofiadas com diferentes morfologias/estruturas, incluindo fibras porosas (Figura 6.2d), fibras coaxiais ou do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*) (Figura 6.2e), fibras decoradas (Figura 6.2f), entre outras, com potenciais aplicações em eletrônica, sensores, medicina e meio ambiente, como será discutido em maiores detalhes na seção 6.7 deste capítulo.

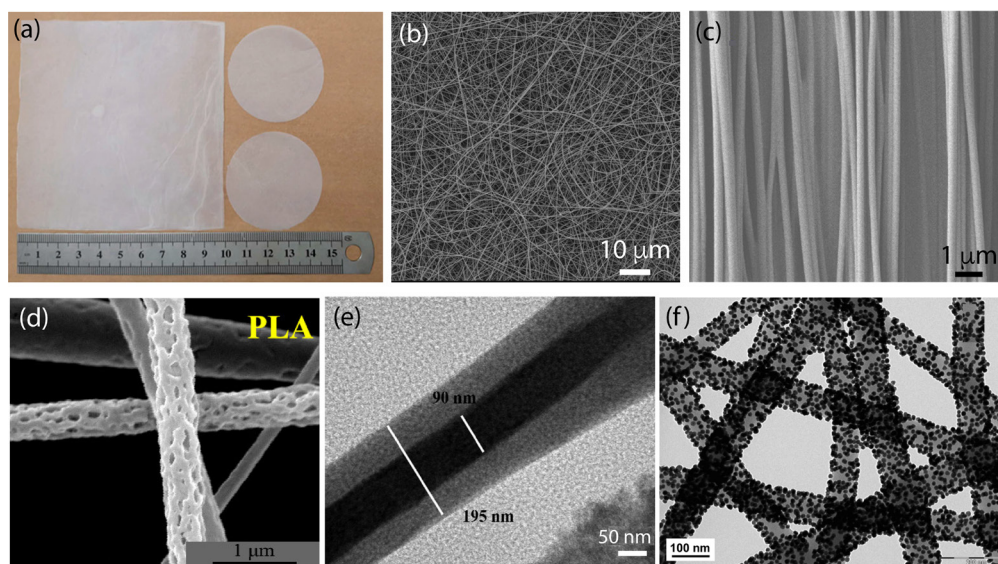


Figura 6.2 – (a) Fotografia de uma manta composta por nanofibras de poli(ácido L-lático). Figura reimpressa com a autorização da referência.¹³ Imagens de microscopia eletrônica de diferentes tipos de fibras poliméricas eletrofiadas, (b) nanofibras randômicamente orientadas de polimetilmetacrilato (PMMA). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁴ (c) fibras alinhadas de um derivado do polihidroxialcanoato. Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁵ (d) fibras porosas de poli(ácido lático). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁶ (e) fibras coaxiais de polioxi-etileno (PEO) (núcleo) e quitosana (casca). Figura reimpressa com a autorização da referência,¹⁷ (f) nanofibras de poliamida 6 (PA6) decoradas com nanopartículas de ouro. Figura reimpressa com a autorização da referência.¹⁸

6.2 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DE FIBRAS POLIMÉRICAS

Micro- e nanofibras poliméricas podem ser obtidas por diferentes métodos os quais podem envolver processos físicos, químicos, térmicos ou eletrostáticos. Os métodos mais tradicionais envolvem processos de fiação (do inglês, *spinning*), e incluem as técnicas de fiação em solução (do inglês, *wet spinning*), eletrofiação (do inglês, *electrospinning*), fiação por fusão (do inglês, *melt spinning*) e fiação por sopro em solução (do inglês, *solution blow spinning*).^{12,19} Dentre esses, a eletrofiação, foco deste capítulo, é o método mais largamente empregado na produção de fibras por ser relativamente simples, possuir capacidade de escalonamento na produção e de baixo custo. Além das técnicas de fiação, as fibras também podem ser produzidas por outras técnicas, como separação de fases, automontagem, puxamento e celulose bacteriana.²⁰ Tais métodos de fabricação são descritos a seguir com destaque para algumas das vantagens e desvantagens de cada um.

6.2.1 FIAÇÃO POR FUSÃO

A fiação por fusão se caracteriza como um processo de extrusão de polímeros fundidos, no qual fibras são coletadas em um aparato rotativo após etapas de resfriamento e solidificação.¹⁹ É considerado o método mais simples dentre os métodos de fiação, principalmente por não empregar solventes, sendo amplamente empregado na produção de fios há várias décadas. Apesar disso, a produção de fios e fibras por fiação por fusão apresenta como desvantagem o custo do equipamento e a baixa taxa de produção devido à etapa de resfriamento. Adicionalmente, a fiação por fusão requer o emprego de polímeros que se mantenham estáveis após a temperatura de fusão, sem a formação de grânulos nem ocorrência de termodegradação. Além disso, esse método possibilita a produção contínua por meio de unidades polimerizadas e transferidas diretamente para o aparato de fiação por fusão.

6.2.2 FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

A fiação por sopro em solução (FSS) é considerada uma das técnicas mais viáveis (em conjunto com a eletrofiação) para produção de nanofibras, na qual ar comprimido é empregado como força motriz para a formação da fibra (ao invés do campo elétrico, como acontece na eletrofiação).²¹ O sistema é basicamente constituído por um bico concêntrico, uma bomba de ejeção, uma fonte de ar comprimido e um coletor. A solução polimérica é ejetada pela bomba através do canal interno do bico concêntrico enquanto o gás de alta pressão passa pelo canal externo arrastando a solução polimérica. Forças de cisalhamento na interface gás/solução proporcionam a evaporação do solvente e atenuação do jato em direção ao coletor onde as fibras são depositadas.²⁰ As características das mantas e das nanofibras são fortemente influenciadas por parâmetros, como: estabilidade do jato, taxa de evaporação do solvente, tipo e concentração da solução polimérica, taxa de injeção de solução, pressão do fluxo de gás, distância

do bico ejetor ao coletor e comprimento de protrusão do canal interno em relação ao canal externo.²² O método de FSS apresenta como principais vantagens o baixo custo, simples configuração sem necessidade da utilização de uma fonte de alta voltagem (caso da eletrofiação), possibilidade de aplicação *in situ* e configuração de sistemas portáteis, além da alta taxa de produção das fibras e fácil escalonamento. Apesar de todas as vantagens apresentadas pelo método FSS, uma desvantagem é a quantidade excessiva de solvente ejetada durante o processo de fabricação das fibras (dependendo do caso, poderia representar um risco para a saúde do operador, além de configurar uma preocupação ambiental), além de um relativo menor controle nas dimensões das fibras.

6.2.3 SEPARAÇÃO DE FASES

Baseado na separação térmica de duas fases líquidas, o método de separação de fases se baseia no processo de gelatinização do polímero dissolvido em solvente adequado por meio da variação de temperatura, seguida pela troca de solvente por imersão em água, congelamento e liofilização para remoção completa do solvente.¹⁹ Mantas de nanofibras porosas e interconectadas podem ser formadas a partir de polímeros como o poli(ácido láctico) (PLA) e seus derivados e o ácido poliglicólico.¹⁹ A morfologia das nanofibras pode ser controlada por meio dos parâmetros de fabricação, como temperatura e concentração de polímero. No entanto, o ajuste preciso da morfologia pode ser de difícil controle, uma vez que o tempo necessário para a gelatinização vai depender diretamente dos mesmos parâmetros de fabricação (concentração polimérica e temperatura empregada). Geralmente, o uso de maiores concentrações poliméricas leva à formação de estruturas com menor porosidade e melhores propriedades mecânicas. O método de separação de fases requer instrumentação mínima, sendo de fácil acesso e baixo custo, porém sua aplicação limita-se à polímeros capazes de sofrer gelatinização.

6.2.4 AUTOMONTAGEM

A fabricação de nanomateriais por meio do método de automontagem é baseada na organização das moléculas em padrões e estruturas por meio de forças não covalentes, como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas.²³ Esse método é considerado ótimo para a produção de nanofibras com diâmetros abaixo de 100 nm e comprimento de vários micrômetros. Tal método caracteriza-se como um método de síntese *bottom-up* (de baixo para cima), uma vez que as nanofibras são compostas por camadas automontadas resultantes do processo de auto-organização de pequenas moléculas, por exemplo peptídeos, e as características das nanofibras irão depender das propriedades das unidades moleculares empregadas. Apesar de promissor, o método de automontagem apresenta algumas desvantagens, como a baixa produtividade, a falta de controle fino das dimensões e características das nanofibras e, principalmente, o fato de ser uma técnica lenta, complexa e extre-

mamente elaborada. Além disso, esse método é limitado a pequenas moléculas que sejam capazes de se auto-organizar, sejam por si mesmas ou sob um estímulo externo.

6.2.5 PUXAMENTO

Fibras poliméricas podem ser extraídas de forma mecânica e diretamente de líquidos poliméricos com adequada viscosidade. Nesse método, as nanofibras são obtidas por meio de uma haste inserida no polímero em fase líquida e removida para fora do líquido formando um filamento fino. Esse processo permite a formação de fibras finas suspensas conectadas ao substrato por pontos em forma de gota. Esse método já foi empregado para fabricar fibras de poli(tereftalato de trimetileno) e poliestireno com diâmetros variando de dezenas de nanômetros a vários micrômetros e com padrões altamente ordenados.¹⁹ A principal vantagem dessa técnica é a simples instrumentação requerida, necessitando apenas de hastes ou micropipetas. O controle preciso dos parâmetros empregados, como velocidade de movimentação da haste e viscosidade do polímero, permite uma boa reprodutibilidade e controle das dimensões das fibras produzidas. O diâmetro da haste empregada vai influenciar diretamente o diâmetro das fibras, sendo este na maior parte das vezes limitado a diâmetros maiores que 100 nm. Embora esse método seja simples, a produção das nanofibras é limitada à escala laboratorial, uma vez que as nanofibras são fabricadas uma a uma em um processo descontínuo. Além disso, o método é limitado a materiais viscoelásticos, os quais são capazes de suportar a tensão produzida pela tração da haste.

6.2.6 CELULOSE BACTERIANA

Outro método que tem recebido atenção na última década é a produção de nanofibras de celulose por bactérias.²³ As nanofibras de celulose são produzidas como resultado da síntese de celulose por bactérias do tipo *Acetobacter*. Tal processo envolve a polimerização de resíduos de glicose, seguida por secreção extracelular, montagem e cristalização das cadeias na forma de fitas conformadas hierarquicamente.²⁴ As características das fibras podem ser controladas por meio da utilização de diferentes cepas de bactérias, enquanto nanofibras compostas por copolímeros podem ser obtidas por adição de polímeros ao meio de cultura de bactérias produtoras de celulose. De modo geral, mantas de nanofibras de celulose com diâmetros menores que 100 nm são facilmente produzidas com a vantagem de se empregar meios de cultura simples e com baixo custo, sendo considerada uma alternativa interessante dentre as técnicas de fabricação de nanofibras.

6.3 ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é considerada um dos métodos mais versáteis e mais empregados para a produção de micro- e nanofibras, podendo ser aplicada na obtenção de fibras

compostas por uma ampla gama de materiais, como polímeros naturais, polímeros sintéticos, e também pequenas moléculas.² Os primeiros estudos envolvendo a deformação de gotas na presença de um campo elétrico datam de 1600. Porém, mais de 200 anos foram necessários até que novos estudos surgissem, como os cálculos realizados por Lord Rayleigh para determinar a quantidade de carga suportada por uma gota antes de sofrer deformações. Contudo, foi somente na década de 1960 que Taylor descreveu a formação de um cone (cone de Taylor) como pré-requisito para o estiramento da solução e, conseqüente, formação de fibras.²⁵ Assim, baseada no emprego de forças eletrostáticas, a eletrofiação oferece capacidade ímpar para a produção de fibras com as mais variadas composições, morfologias e estrutura de poros controlável, possibilitando suas aplicações em diferentes áreas, o que será discutido em mais detalhes na seção 6.7.

Um sistema convencional de eletrofiação é constituído por uma fonte de alta tensão, uma bomba para ejeção da solução, um recipiente para a solução acoplado a um capilar metálico e um coletor também condutor,²⁶ como representado na Figura 6.3.

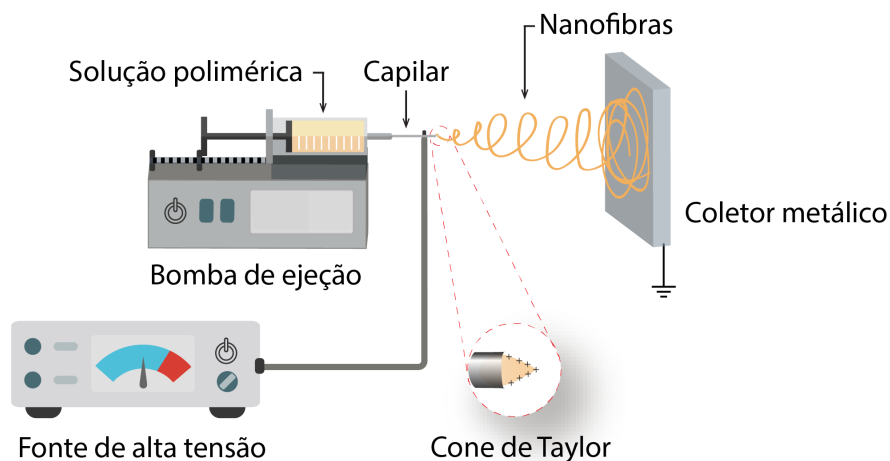


Figura 6.3 – Representação esquemática de um sistema de eletrofiação. Figura reimpressa com a autorização da referência,²⁶ sob os termos da licença Creative Commons 4.0 (CC BY) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

O sistema convencional de eletrofiação pode ser ajustado de forma conveniente para aumentar a produção ou para favorecer a formação de materiais com características específicas, como nanofibras coaxiais, ou até mesmo nanofibras alinhadas.²⁷ Para isso, coletores e capilares (agulhas) com diferentes formatos podem ser empregados de acordo com as propriedades desejadas para as nanofibras. O coletor, por exemplo, pode variar em forma e tamanho, sendo os mais comuns o coletor de placa estática (Figura 6.4a) e o coletor de tambor rotativo (Figura 6.4b). Além desses, podem ser empregados também os coletores de tambor de hastes rotativo (Figura 6.4c), de disco rotativo (Figura 6.4d), de placas paralelas (Figura 6.4e), de anel duplo (Figura

6.4f), entre outros.²⁸ Outro componente do sistema de eletrofição que pode ter a forma e o tamanho ajustado é o capilar metálico. Alternativas como a utilização de capilares concêntricos, que possibilitam a obtenção de fibras ocas ou coaxiais (do tipo núcleo-casca), capilares paralelos para fabricação de fibras do tipo Janus (fibras conjugadas lado-a-lado), capilares múltiplos, ou até mesmo a substituição de capilares por pratos metálicos com vários orifícios, têm sido empregadas com sucesso.^{28,29}

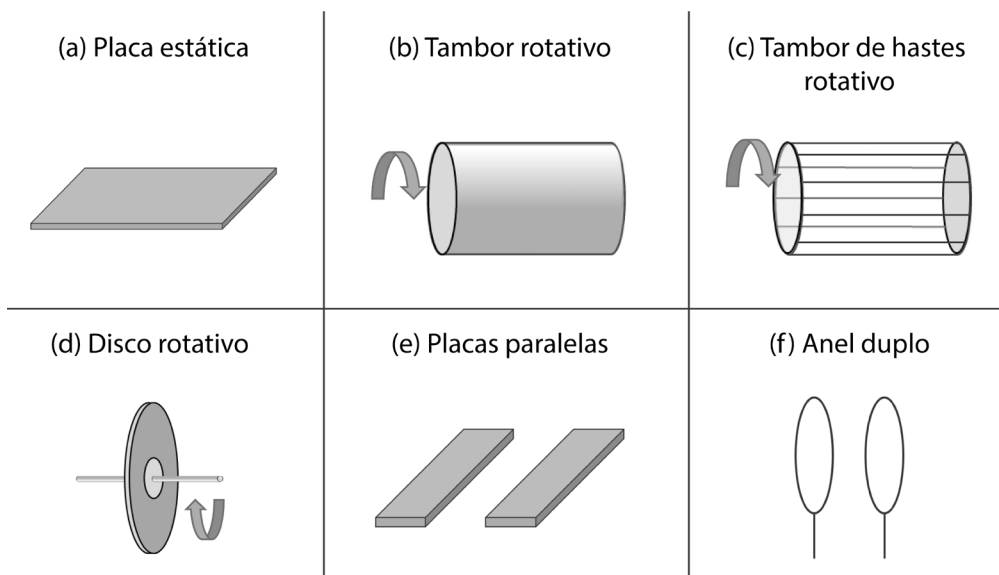


Figura 6.4 – Representação esquemática dos principais tipos de coletores empregados em sistemas de eletrofição: (a) placa estática, (b) tambor rotativo, (c) tambor de hastes rotativo, (d) disco rotativo, (e) placas paralelas e (f) anel duplo.

De modo geral, a formação das fibras vai ocorrer por meio da ejeção da solução polimérica ou do polímero fundido através do capilar metálico no qual é aplicada uma alta tensão. Quando essa tensão atinge valores altos o suficiente (da ordem de kVs), a gota formada na ponta do capilar sofre uma deformação, até o ponto em que as forças de repulsão eletrostáticas superam a força de tensão superficial do líquido, formando o cone de Taylor. Na sequência, a solução sofre um estiramento uniaxial formando um jato que é rapidamente acelerado no sentido do coletor, o qual encontra-se aterrado. Quando o jato percorre o caminho até o coletor, a flexão do jato e a evaporação do solvente vão levar à solidificação do polímero e sua deposição na forma de fibras no coletor, formando mantas/membranas de nanofibras, também chamadas de não tecidos. Esse jato pode ainda sofrer diferentes intensidades de movimentos turbulentos de chicoteamento que provocam o alongamento e afinamento das fibras.

Características como o diâmetro e a morfologia das nanofibras podem ser controlados por vários parâmetros de processamento, parâmetros de solução e também parâmetros ambientais,² como será discutido na próxima seção. Concomitantemente, as propriedades dos polímeros empregados na produção das nanofibras por eletrofição também vão influenciar as características das fibras obtidas. Com relação a esses po-

límeros, existe uma grande variedade que pode ser empregada na produção de fibras por eletrofiação. Na literatura, são reportadas fibras eletrofiadas de mais de 200 tipos de polímeros, incluindo sintéticos, naturais ou ainda uma mistura de ambos, incluindo proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos e até mesmo polissacarídeos.³⁰ Considerando os avanços e a evolução da técnica ao longo dos anos, é possível observar um notável progresso na melhora do controle da morfologia das nanofibras obtidas, e também no aumento da produtividade e versatilidade das fibras. Tais avanços deram origem à novas técnicas como desdobramento da eletrofiação, incluindo a eletrofiação por fusão, a eletrofiação de campo próximo, a eletrofiação de múltiplos jatos e também a eletrofiação sem capilar.² As referidas técnicas também caminham no sentido de aumentar a versatilidade das fibras produzidas, porém, é importante destacar que a produção em larga escala com controle da morfologia e das propriedades das fibras ainda permanece como um desafio a ser superado.

6.4 PARÂMETROS QUE AFETAM O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

Na eletrofiação de soluções poliméricas existem diversos parâmetros que devem ser considerados na busca da reprodutibilidade do processo de fabricação, bem como para a obtenção de mantas de fibras homogêneas e livres de defeitos. Os parâmetros podem ser categorizados entre parâmetros de processo, de solução e ambientais. A intercombinação desses rege o processo de eletrofiação, sendo que pequenas mudanças podem ser cruciais para levar ao sucesso ou ao fracasso na produção das fibras de interesse para determinada aplicação.

Os parâmetros de processo incluem: tensão aplicada, a qual é responsável pela criação do campo elétrico – força motriz do processo – entre a agulha e coletor (contra eletrodo), fluxo da solução polimérica e distância da ponta da agulha até o coletor. Essa última também tem influência na intensidade do campo elétrico criado. Dentre os parâmetros de solução, destacam-se: a concentração do polímero na solução, a massa molar média do polímero e a viscosidade, condutividade e tensão superficial da solução resultante. Os parâmetros ambientais envolvem, principalmente, a umidade e temperatura empregadas durante o processo de eletrofiação, sendo essas variáveis de extrema importância para morfologia e diâmetro das fibras eletrofiadas.

A seguir, os principais parâmetros serão discutidos com mais detalhes, a partir de uma releitura e compilação de dados empíricos obtidos da literatura no decorrer dos últimos 15 anos, período no qual a técnica vem ganhando muita visibilidade dentro do ambiente acadêmico e da indústria.

6.4.1 PARÂMETROS DE PROCESSO

6.4.1.1 Tensão aplicada

A tensão elétrica aplicada é possivelmente o parâmetro mais relevante para o sucesso da fabricação de fibras pela técnica de eletrofiação. Como abordado anteriormente, o processo de eletrofiação tradicional inicia-se com uma solução polimérica contida na ponta de um tubo capilar, sendo este usualmente uma agulha metálica. Inicialmente, inexistente a ação de um campo elétrico, e a solução polimérica é mantida na ponta do capilar devido à tensão superficial inerente ao sistema solvente-polímero. O processo de eletrofiação é baseado na aplicação de uma alta tensão elétrica entre a agulha (eletrodo) e o coletor metálico (contra eletrodo), usualmente entre 5-60 kV. Esse campo elétrico é responsável pela criação de cargas elétricas na superfície da “gota”, até então estacionária, presente na ponta da agulha. Nesse momento, estabelece-se um jogo competitivo de forças. Ao passo que a intensidade do campo elétrico é aumentada, a repulsão eletrostática é intensificada, e a superfície hemisférica do fluido no tubo capilar se alonga, originando o cone de Taylor (conforme seção 6.3 e Figura 6.3). Quando o campo elétrico atinge um valor crítico, no qual a força de repulsão eletrostática supera a força de tensão superficial, o jato de fluido carregado eletricamente é ejetado do cone de Taylor. Nesse momento, o jato de solução polimérica passa por um processo de instabilidade e alongamento, tornando-se muito longo e fino, enquanto o solvente é evaporado, levando à formação das fibras poliméricas.

Os efeitos da tensão aplicada na morfologia final das fibras e/ou no aumento ou diminuição do diâmetro médio ainda é objeto de debate. Apesar da tensão aplicada ser diretamente correlacionada com a quantidade de cargas na superfície do jato, o que pode ter uma influência no diâmetro da fibra, empiricamente não se observa sempre o mesmo efeito. No geral, muitos autores apontam um decréscimo no diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão aplicada.^{31,32} Esse efeito é frequentemente associado ao aumento das forças eletrostáticas repulsivas no jato polimérico, devido à maior intensidade do campo elétrico empregado. Entretanto, outros estudos demonstram que o aumento da tensão pode estar associado à uma maior ejeção da solução (devido a um aumento na concentração de cargas), o que leva à obtenção de fibras com maiores diâmetros.^{33,34} Por fim, alguns autores relatam ausência de correlação entre o aumento da tensão e o aumento e/ou diminuição no diâmetro médio das fibras.³⁵ Além disso, o uso de tensões muito altas têm sido reportado como fator preponderante para o surgimento de defeitos em forma de contas (do inglês, *beads*).³⁶

Desse modo, observa-se que apesar da tensão aplicada ser o parâmetro mais crucial para o processo de eletrofiação, características como morfologia e diâmetro das fibras são dependentes de um conjunto de fatores, entre eles o polímero utilizado, solvente ou sistema de solventes, concentração do polímero em solução, distância agulha-coletor e mesmo os parâmetros ambientais.

6.4.1.2 Fluxo da solução polimérica

A taxa de ejeção da solução polimérica pode ser controlada utilizando-se bombas de ejeção com fluxos que variam, usualmente, de mL h^{-1} a $\mu\text{L min}^{-1}$. Entretanto, também é possível empregar sistemas verticais, onde o fluxo de solução é proveniente da ação da força da gravidade na solução contida no corpo de uma seringa, ou capilar. Usualmente, o uso de sistemas verticais é exploratório, onde a reprodutibilidade e propriedades finais dos materiais não desempenham grande influência no objetivo pretendido.

Com a atenção direcionada aos processos em que o fluxo é/pode ser controlado, deduz-se que o mesmo influenciará diretamente na velocidade do jato, o que tem influência no controle do processo de eletrofiação e na taxa de produção das fibras. Em um primeiro momento, pode-se pensar que elevados fluxos de solução são necessários para acelerar o processo e aumentar a produtividade. É um pensamento válido, principalmente do ponto de vista de aumento da escalabilidade de processos para transferência aos setores industriais. Entretanto, como já discutido anteriormente, uma vez que a solução é ejetada da ponta da agulha na forma de jato polimérico, este percorre um a trajetória até o coletor, durante a qual o solvente é evaporado. Desse modo, observa-se que fluxos mais lentos de solução podem ser desejáveis, uma vez que haverá um maior tempo para evaporação do solvente. Ao passo que o fluxo de solução é aumentado, a diminuição do tempo para evaporação adequada do solvente até a chegada do jato no coletor pode ocasionar alterações de morfologia não desejáveis, entre elas fibras achatadas ou contendo defeitos como *beads*. Ainda, alguns estudos associam um aumento do diâmetro médio das fibras eletrofiadas e também do diâmetro dos poros, ao passo que o fluxo de solução é aumentado.³⁷⁻³⁹

6.4.1.3. Distância entre a agulha e o coletor

De forma geral, a distância entre a agulha e o coletor é um parâmetro visto como de importância reduzida em relação aos demais. Entretanto, o aumento ou diminuição dessa distância tem uma direta influência em dois fatores muito importantes: intensidade do campo elétrico e o tempo de voo do jato polimérico. De maneira análoga ao fluxo da solução polimérica, a distância entre a agulha e o coletor tem um papel crucial na evaporação do solvente e, conseqüentemente, na morfologia e diâmetro das fibras produzidas. Ao passo que usualmente é observada a necessidade de um fluxo mínimo de solução para viabilizar a eletrofiação, existe também uma distância mínima necessária para permitir a evaporação adequada do solvente antes das fibras atingirem o coletor. Os extremos, ou seja, distâncias muito longas ou muito próximas, têm frequentemente demonstrado a geração de fibras com defeitos (*beads* ou regiões filmogênicas).³⁸⁻⁴⁰

Alguns estudos têm relatado a diminuição do diâmetro médio das fibras com a diminuição da distância entre a agulha e o coletor.⁴¹ Ainda, com a diminuição da distância a partir de um ponto “ótimo”, a geração de fibras mais achatadas é favoreci-

da. Entretanto, distâncias muito curtas dificultam a evaporação do solvente de duas maneiras: 1) uma menor distância significa um espaço reduzido para ocorrer a evaporação após a ejeção do jato polimérico; e 2) uma menor distância gera um campo elétrico mais elevado, o que acelera o jato em direção ao coletor, diminuindo o tempo para evaporação. Dessa forma, distâncias muito curtas podem levar a um acúmulo de solvente, ocasionando regiões coalescidas em meio às redes de fibra. Autores que relatam a formação de *beads* com a diminuição da distância, os associam ao aumento da intensidade do campo elétrico, de modo similar ao que foi anteriormente discutido sobre o surgimento de *beads* para valores muito altos de tensão aplicada.⁴⁰

O aumento da distância, a partir de um ponto “ótimo”, tende a favorecer a geração de fibras mais arredondadas. Novamente, não há um consenso na literatura sobre o aumento ou diminuição do diâmetro médio das fibras com o aumento da distância entre a agulha e o coletor. Os dois efeitos podem ser observados dependendo do sistema, o qual inclui a tensão utilizada, o polímero/solvente, massa molar do polímero e demais parâmetros. Quando é observada a diminuição do diâmetro médio com o aumento de distância, associa-se ao fato que, para maiores tempos de voo, maior é o tempo que o jato é estirado em direção ao coletor.

6.4.2 PARÂMETROS DE SOLUÇÃO

6.4.2.1 Concentração do polímero

No processo de eletrofição, a concentração do polímero em solução é um dos fatores determinantes para a formação, diâmetro médio e morfologia das fibras. Desse modo, existe uma concentração mínima crítica para que o processo de eletrofição aconteça, sendo que esta varia de acordo com o tipo de polímero, sua massa molar média, distribuição de massa molar e também do solvente escolhido para o processo. Assim, uma mesma concentração de um polímero pode ser eletrofiável quando dissolvido em um solvente, mas não em outro. Desse modo, em relação aos polímeros eletrofiáveis, concentrações abaixo da concentração mínima crítica não permitem a formação de um jato estável durante a eletrofição, uma vez que não há emaranhamento macromolecular suficiente. Assim, o processo de eletropulverização (do inglês, *electrospraying*) ocorre, o qual consiste na produção de microgotículas em direção ao coletor.⁴² Uma vez que o *electrospraying* é observado, com o consequente aumento da concentração do polímero, tem-se o início da formação de fibras. Entretanto, a geração de fibras, a partir de uma concentração mínima não garante a formação de mantas de fibras homogêneas e livre de defeitos. Assim, em concentrações ainda baixas para certos sistemas, a eletrofição passa a acontecer, porém observa-se a formação de fibras misturadas com *beads* esféricos ao longo do eixo das fibras. Estes *beads* passam a adquirir uma forma fusiforme conforme a concentração do polímero aumenta. Quando a concentração atinge um crítico, fibras uniformes passam a ser produzidas. O aumento da concentração além desse ponto crítico, passa a ser responsável pelo

aumento do diâmetro das fibras, desde que os demais parâmetros sejam mantidos fixos. Contudo, concentrações muito elevadas podem levar a soluções muito viscosas e com altos valores de tensão superficial, o que pode impedir o processo de eletrofiação de forma contínua, como será discutido posteriormente. Em viscosidades muito elevadas, a solução de polímero pode solidificar na ponta da agulha, causando entupimento e interrupção do processo. Por outro lado, tensões superficiais elevadas significam uma maior força de oposição ao alongamento do jato polimérico, o que rotineiramente impossibilita a eletrofiação ou leva a instabilidade do jato polimérico.

6.4.2.2 Massa molar média do polímero

A massa molar média tem influência nas propriedades reológicas da solução, como viscosidade e tensão superficial, e em alguns casos pode interferir também nas propriedades elétricas. Essa influência nas propriedades reológicas se origina do aumento do tamanho das cadeias, ou da concentração destas, maximizando as interações intermoleculares advindas de um maior emaranhamento de cadeias. Ainda, considerando um mesmo polímero com massas molares diferentes, a concentração mínima crítica para a ocorrência do processo de eletrofiação também será afetada. Por essa razão, a escolha de polímeros de massas molares mais elevadas é geralmente preferível para o processo de eletrofiação. Geralmente, polímeros com massas molares muito baixas levam à formação de *beads*, visto a instabilidade do jato polimérico, desde que uma baixa viscosidade é obtida como resultado de um menor emaranhamento das cadeias macromoleculares em solução. Desse modo, polímeros de alta massa molar produzem fibras uniformes até em concentrações muito baixas, em determinados casos.

6.4.2.3 Viscosidade da solução

A viscosidade de uma solução polimérica advém do grau de emaranhamento das cadeias macromoleculares em um determinado solvente, e isso é altamente dependente do tamanho médio das cadeias e da concentração do polímero em solução. A viscosidade, assim como os demais parâmetros já discutidos, tem um importante papel no processo de eletrofiação, no que diz respeito à formação de fibras contínuas e livre de defeitos.⁴³ Além disso, a morfologia e diâmetro médio também são diretamente afetados pela viscosidade da solução. Por meio do ajuste da concentração do polímero, ou da escolha do solvente, diferentes viscosidades podem ser obtidas em busca de um valor ótimo. Os extremos, viscosidade muito baixa ou viscosidade muito alta, são responsáveis pela geração de fibras não contínuas ou pela dificuldade de ejeção do jato polimérico, respectivamente. Em viscosidades muito baixas, normalmente reflexo de soluções de concentração abaixo da concentração mínima crítica para eletrofiação ou de polímeros com massas molares muito baixas, o processo de *electrospraying* acontece preferencialmente à eletrofiação. Com o aumento da viscosidade, fibras começam a ser produzidas juntamente com *beads*, até que fibras contínuas

passam a ser produzidas em valores ótimos de viscosidade. Com o contínuo aumento da viscosidade da solução, mais difícil será o processo de estiramento do jato polimérico, o que pode levar ao aumento do diâmetro das fibras. Em viscosidades muito elevadas, a solução de polímero pode solidificar na ponta da agulha, causando entupimento e interrupção do processo.

6.4.2.4 Condutividade elétrica da solução

A condutividade elétrica de uma solução polimérica é determinada por uma somatória de fatores que incluem o tipo/estrutura do polímero, a eventual presença de sais na solução e o solvente utilizado. Ao se aplicar uma alta tensão, durante o processo de eletrofição, a transferência de carga para solução polimérica está ligada à condutividade do solvente. De um modo geral, o aumento da condutividade leva à diminuição do diâmetro médio das fibras.⁴³ Aditivos, como sais inorgânicos ou mesmo moléculas carregadas, podem ser adicionados à solução polimérica visando o aumento de condutividade e, conseqüentemente, melhoria no processo de eletrofição. Soluções de condutividade muito baixa normalmente não são possíveis de serem eletrofiadas, uma vez que o estiramento do jato polimérico é dificultado, visto que o mesmo é assistido por forças geradas pelo campo elétrico. No entanto, o aumento excessivo da condutividade pode ser desfavorável, uma vez que pode gerar instabilidades no processo de eletrofição em decorrência do forte campo elétrico gerado. Nesse caso, a instabilidade do processo pode ocasionar uma grande distribuição de diâmetros, levando a uma rede de fibras menos homogênea.

6.4.2.5 Tensão superficial da solução

Juntamente com a viscosidade, a tensão superficial atua contrariamente às forças geradas pelo campo elétrico atuante. Neste ponto da discussão, já é possível notar que muitos fatores dos parâmetros de solução possuem uma correlação forte entre si. Como abordado anteriormente, o processo de eletrofição é iniciado uma vez que a força de tensão superficial é superada pelas forças repulsivas entre as cargas presentes na gota da solução polimérica. De modo geral, existe uma correlação entre a tensão superficial da solução e o solvente utilizado, estrutura do polímero e a concentração deste. Maiores concentrações, obviamente, geram maiores tensões superficiais. Além disso, a tensão superficial tem uma dependência inversa com a temperatura. Tensões superficiais muito altas significam uma maior oposição ao alongamento do jato polimérico, o que rotineiramente impossibilita a eletrofição ou leva a instabilidade do jato polimérico; como consequência, fibras com *beads* ou fibras com defeitos ao longo do eixo (fibras descontínuas, rompidas e com larga distribuição de diâmetros) podem ser geradas. Mantendo-se a concentração de polímero fixa, e fixando todos os demais parâmetros, a diminuição da tensão superficial é benéfica visando a obtenção de fibras com melhores morfologias.⁴⁴ Essa diminuição de tensão superficial pode ser alcançada, por exemplo, com aplicação de calor (para aumento de temperatura) ou mesmo empregando surfactantes, como detergentes.^{43,44}

6.4.3 PARÂMETROS AMBIENTAIS

O controle dos parâmetros ambientais (umidade e temperatura) durante a eletrofição é de extrema importância e exerce grande influência no processo em si, assim como na morfologia e diâmetro médio das fibras produzidas. Enquanto os parâmetros de processo e de solução são mais facilmente ajustáveis pelo operador, o controle rigoroso da temperatura e umidade pode ser uma tarefa mais difícil de ser realizada. Entretanto, algum controle destas variáveis é necessário para a produção de fibras homogêneas e de forma reprodutível.

O aumento da temperatura tem correlação direta com a viscosidade da solução e com a taxa de evaporação do solvente. Ao passo que temperaturas mais altas favorecem a evaporação, esta leva a uma diminuição de viscosidade das soluções. Em temperaturas muito baixas, a evaporação do solvente é mais lenta, e nem sempre a formação da fibra ocorre dentro do período de voo até o coletor. No geral, o aumento da temperatura durante o processo de eletrofição pode favorecer a diminuição do diâmetro médio das fibras, tanto pelo decréscimo na viscosidade quanto no favorecimento da evaporação do solvente.

Umidades muito baixas podem dificultar o processo de eletrofição, uma vez que a evaporação do solvente é intensificada. Em certas situações, pode ocorrer o entupimento da ponta da agulha, o que inviabiliza o processo de eletrofição como um todo. Estudos demonstram que o aumento de umidade pode favorecer a diminuição do diâmetro médio das fibras, uma vez que o processo de solidificação das soluções é mais lento.^{45,46} Entretanto, o aumento da umidade pode ocasionar o aparecimento de poros nas superfícies das fibras, os quais podem vir a coalescer em valores de umidade superiores.^{45,46} Ainda, umidades muito altas favorecem à absorção de água, devido à maior pressão de vapor de água na atmosfera. Diversos trabalhos relatam a deposição de um filme transparente resultante de fibras poliméricas fundidas no coletor devido à absorção de água durante o processo de secagem e também durante o tempo de voo entre a agulha e o coletor.^{43,45}

6.5 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

A modificação das propriedades das mantas eletrofiadas é considerada uma estratégia eficaz para projetar novos materiais com propriedades aprimoradas. Em comparação a outros materiais, como metais e cerâmicas, é relativamente simples modificar a morfologia e a composição química da superfície de fibras poliméricas.⁴⁷ Diferentes metodologias podem ser empregadas visando a inserção/remoção de grupamentos funcionais⁴⁷ ou incorporação de outros materiais, como: polímeros,^{14,17} nanopartículas,^{18,48} nanomateriais à base de carbono,^{49,50} supramoléculas,^{51,52} biomoléculas,^{53,54} entre outros. Essas modificações nas fibras eletrofiadas podem ser feitas empregando-se abordagens de pré ou pós-tratamento.

A técnica de pré-tratamento ou modificação *in situ* é considerada o método mais simples de modificação, no qual os aditivos são adicionados diretamente à solução

polimérica antes do processo de eletrofição.⁴⁷ A eletrofição coaxial^{2,3,17} também é reconhecida como alternativa para funcionalização de fibras através de um processo em única etapa. Empregando-se capilares concêntricos, duas ou mais soluções podem ser eletrofiadas simultaneamente, o que permite tanto a introdução de grupamentos funcionais na superfície, pela escolha adequada do polímero da camada externa (*shell*), quanto o encapsulamento de moléculas ativas e nanomateriais na camada interna (*core*).

O pós-tratamento das nanofibras também é uma estratégia amplamente empregada com o intuito de conferir novas funcionalidades ou para melhorar as propriedades intrínsecas do material após o processo de fabricação das fibras. A superfície de fibras eletrofiadas pode ser manipulada empregando-se uma série de abordagens físicas e/ou químicas para melhorar seu desempenho em várias aplicações. O pós-tratamento possibilita ainda a incorporação de outros nanomateriais, como filmes finos, nanopartículas, nanomateriais a base de carbono (grafeno e seus derivados, nanotubos de carbono) e a imobilização de biomoléculas na superfície das nanofibras. Além disso, empregando-se o pós-tratamento adequado é possível obter novos nanomateriais com morfologia fibrosa a partir das nanofibras poliméricas eletrofiadas. Nanofibras de carbono, metálicas ou cerâmicas podem ser obtidas, por exemplo, pela remoção seletiva do componente polimérico de nanofibras compósitas.²

6.5.1 MÉTODOS FÍSICOS

Dentre os métodos de modificação física, destacam-se o tratamento com plasma, deposição física a vapor e o tratamento térmico.⁴⁷ O tratamento com plasma, por exemplo, permite a modificação da composição química da superfície através da introdução de grupos funcionais quimicamente reativos, sem alterar as propriedades *bulk* do material e sem gerar resíduos químicos.⁴⁷ A seleção apropriada da fonte de plasma e dos parâmetros operacionais possibilita a inserção de diversos grupos funcionais polares, como -CHO, -OH e -COOH, na superfície das fibras. A presença de tais grupos pode induzir mudanças nas propriedades, incluindo energia de superfície, molhabilidade e rugosidade das fibras eletrofiadas.⁴⁷ Embora o tratamento com plasma apresente muitas vantagens, dependendo do tipo de plasma empregado e do tempo de exposição, pode-se observar a formação de superfícies heterogêneas, com um número significativo de diferentes funcionalidades reativas, e a modificação da morfologia da fibra.⁴⁷

Pela deposição física a vapor, a superfície de mantas eletrofiadas pode ser recoberta com filmes finos inorgânicos. Embora o recobrimento inorgânico possa fornecer uma melhoria significativa de algumas propriedades, este método é geralmente empregado para aumentar a condutividade elétrica superficial das membranas.⁴⁷ Outra estratégia eficaz para a modificação física de uma manta à base de nanofibras é o tratamento térmico, que pode ser usado para melhorar propriedades como compactação, resistência mecânica e estabilidade química da manta através da formação de regiões com maior grau de cristalinidade ou pela formação de estruturas fundidas

fibrosas através da “soldagem” nos pontos transversais das nanofibras.² Contudo, o uso de tratamento térmico prolongado ou de temperaturas muito elevadas pode causar danos à morfologia da fibra. Nanoestruturas cerâmicas e metálicas podem ainda ser formadas na superfície das nanofibras através do recozimento térmico (do inglês, *annealing*).

6.5.2 MÉTODOS QUÍMICOS

As mantas de nanofibras poliméricas também podem ser modificadas por uma série de abordagens químicas. O revestimento da superfície das nanofibras com outros materiais de interesse representa o protocolo mais simples de modificação, podendo ser empregada para este fim moléculas fluorescentes, polímeros condutores, biomoléculas, nanopartículas etc.² Nesse caso, o material funcional pode se ligar à superfície das nanofibras por meio de ligações covalentes^{55,56} ou por meio de interações intermoleculares,^{18,48,49} como forças eletrostáticas, interações hidrofóbicas e/ou ligações de hidrogênio. Além da deposição de camada única, os revestimentos de multicamadas podem ser construídos através da técnica de automontagem por adsorção física (detalhes no Capítulo 8).² Os filmes, camada por camada, podem incorporar diferentes materiais com cargas opostas em multicamadas, atribuindo multifuncionalidade às mantas de nanofibras.⁵¹

Dependendo do polímero empregado, estratégias por “via úmida”, como oxidação, hidrólise e aminólise também podem ser empregadas.^{47,57} Essas técnicas representam estratégias úteis para inserção de grupamentos funcionais na superfície das fibras. A silanização também é um método comum de modificação química via úmida empregada para modular a hidrofobicidade das membranas, no qual grupamentos hidroxila reagem com silanos para formar ligações covalentes Si-O-Si na superfície das nanofibras.⁵⁷ Nesses casos, apesar da simplicidade dos processos, as modificações químicas podem ser acompanhadas por alterações indesejáveis na morfologia das fibras.

A grafitação, também conhecido como enxertia, se refere à introdução de pequenas moléculas ou de cadeias poliméricas na superfície das nanofibras.^{2,57} Outro método muito empregado é a reticulação química, capaz de melhorar a resistência à água, estabilidade térmica e o desempenho mecânico das membranas nanofibrosas através da promoção de reações de ligação e acoplamento entre grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas. Carbodiimida, glutaraldeído e genipina são os agentes de reticulação mais comumente empregados.³⁰ Além disso, muitos polissacarídeos modificados também são usados como agentes de reticulação.⁴⁷ A técnica sol-gel (maiores detalhes no capítulo 14) tem sido cada vez mais usada para produzir revestimentos com propriedades específicas (térmicas, elétricas, ópticas, fotossensíveis e mecânicas) em nanofibras poliméricas. Os precursores usados na preparação da fase *sol* são geralmente sais de metal inorgânico ou alcóxidos metálicos, os quais são submetidos a uma série de reações de hidrólise e condensação para a formação do domínio inorgânico de interesse.⁴⁷ O método hidrotermal também vem sendo reportado como estratégia eficiente para adicionar novas funcionalidades às fibras eletrofiadas.^{47,57}

Outra abordagem muito eficaz e versátil é a técnica de impressão molecular,⁵⁸ na qual uma molécula modelo é empregada para introduzir sítios de reconhecimento específico na superfície das nanofibras. Devido às complementaridades em forma e tamanho, os locais de reconhecimento resultantes na matriz polimérica têm alta afinidade pela molécula alvo e, portanto, têm sido amplamente utilizados nas áreas de separação/filtração, sensores e catálise.⁵⁸ A deposição química a vapor tem sido usada para revestir ou depositar metais ou óxidos de metal na superfície das nanofibras. Nesse contexto, a técnica de deposição atômica (do inglês, *Atomic Layer Deposition*), um método de deposição química a vapor que emprega baixas temperaturas, vêm ganhando destaque nos últimos anos. Diferentes materiais, na forma de filmes ou nanoestruturas, podem ser depositados por esta técnica, incluindo óxidos, nitretos, sulfetos e metais, abrindo possibilidade de obtenção de diferentes heteroestruturas com potencial para aplicações em catálise, fotocatálise, células solares, baterias e sensores de gás.⁵⁹

6.6 CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

As caracterizações físicas e químicas das nanofibras eletrofiadas são importantes para avaliar as propriedades que impactam diretamente nas potenciais aplicações finais (detalhadas na seção 6.7). Várias técnicas podem ser utilizadas para caracterizar nanofibras, incluindo aquelas tradicionalmente empregadas para a caracterização de polímeros, discutidas em mais detalhes no Capítulo 15. Porém, existem alguns desafios para caracterização de fibras isoladas, incluindo a limitação na manipulação e no preparo de amostra de uma nanofibra única. Mais recentemente, nanomanipuladores têm sido desenvolvidos e empregados na manipulação de fibras usando procedimentos simples de preparação de amostra.² Sendo assim, a maioria das caracterizações realizadas fornecem informações a respeito das mantas formada pelas fibras eletrofiadas.

As técnicas de caracterização geralmente são selecionadas em função da aplicação final das nanofibras. Por exemplo, medidas de porosidade e permeabilidade são relevantes para nanofibras aplicadas como membranas de filtração, enquanto as propriedades elétricas e ópticas das nanofibras são relevantes para aplicações em sensores.⁶⁰ As técnicas podem ser divididas naquelas empregadas para caracterização das propriedades morfológicas, mecânicas, estruturais e químicas das nanofibras. A seguir, serão abordados os grupos de caracterização de forma a fornecer uma perspectiva geral das informações que podem ser extraídas e as principais técnicas a serem empregadas.

6.6.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Uma das características morfológicas mais marcantes que as nanofibras apresentam quando se combinam, interconectando-se na forma de mantas (ou não tecidos), é a porosidade. Esta é definida como espaços vazios (ausência de material), e pode ser

observada tanto entre fibras quanto no interior (*core*) de fibras unitárias.²⁰ Para a caracterização da quantidade e do tamanho dos poros presentes na estrutura são realizadas medidas de porosimetria. De modo geral, tais medidas são realizadas mediante a inserção de um líquido ou um gás na estrutura investigada. Na sequência é feita uma correlação matemática entre o volume de líquido/gás, a pressão empregada e a velocidade que o líquido/gás ocupa todos os espaços vazios da estrutura e, a partir dessa informação, é possível determinar a área de superfície e o volume de poros. O método mais empregado para descrever a adsorção física de moléculas de gás (sendo o nitrogênio o gás mais comumente empregado) em amostras de nanofibras é o BET (Brunauer, Emmett e Teller), o qual é considerado uma extensão da teoria de Langmuir.⁶¹

Outras características morfológicas importantes são homogeneidade, continuidade e textura das fibras, as quais podem ser determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET).⁶⁰ As duas técnicas permitem o imageamento da amostra com alta capacidade de magnificação, possibilitando a visualização de materiais em escala nanométrica por interação de um feixe de elétrons com as amostras (maiores detalhes podem ser vistos no capítulo 15). Na técnica de MET, o feixe de elétrons atravessa a amostra, resultando em espalhamento elástico e inelástico dos elétrons, levando assim à formação de imagens de alto contraste. Já nas medidas de MEV, o feixe de elétrons varre a superfície da amostra, e os elétrons secundários gerados são coletados e multiplicados, fornecendo detalhes da superfície da amostra como uma imagem de alta resolução. A interação do feixe com alguns dos elétrons secundários produzidos pode ainda formar elétrons retroespalhados, os quais estão relacionados com o número atômico da superfície de espalhamento, fornecendo informações sobre a composição da amostra. Também é possível analisar os sinais de raios X produzidos pela amostra, os quais são também individuais e característicos para cada elemento químico. Tal técnica, chamada Energia dispersiva de Raios X (EDX), é considerada uma técnica de caracterização elementar e os resultados obtidos são expressos na forma de espectros de raios X onde a posição dos picos (eixo x) identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal (eixo y) corresponde à concentração do elemento. As técnicas de MET e MEV podem ainda fornecer informações de distribuição de tamanho e diâmetro das nanofibras.

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é amplamente utilizada para a caracterização de nanomateriais (maiores detalhes disponíveis no Capítulo 15) fornecendo informações topográficas, morfológicas da distribuição de partículas e grãos na superfície da amostra.⁶⁰ No entanto, a caracterização de nanofibras por AFM é normalmente um procedimento laborioso e devido à convolução do formato da ponta do cantilever com a geometria das nanofibras, as informações de diâmetro das fibras podem não ser tão precisas quanto àquelas fornecidas por MEV e MET.

Cálculo do diâmetro médio das fibras

O “padrão ouro” para a avaliação da morfologia e mensuração do diâmetro médio de fibras eletrofiadas é baseado na análise das micrografias obtidas por Microscopia

Eletrônica de Varredura. Por meio do uso de ferramentas de medidas calibradas com distâncias conhecidas (barra de escala/pixels), diversos *softwares* possibilitam que medidas manuais sejam efetuadas e, a partir de uma análise estatística, podem ser obtidos a média e desvio padrão do parâmetro de interesse. Contudo, a determinação do diâmetro médio via análises manuais é demorada, além de passível de erros pelo usuário. Para auxiliar nessa tarefa existem softwares específicos para tratamentos de imagens, como é o caso do *software ImageJ*. Para esse programa, existe um *plugin* desenvolvido e denominado *DiameterJ*, o qual conta com um algoritmo que é capaz de analisar a micrografia das mantas de nanofibras, de forma automatizada, e calcular o diâmetro médio e histograma com a distribuição de frequências observadas.

Praticando:

O software *ImageJ* pode ser encontrado no endereço <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>. Após instalação, o *plugin DiameterJ* deve ser baixado em <https://imagej.net/plugins/diameterj>. Em seguida, o usuário pode ter acesso a um tutorial gratuito de como usar o programa e aprender todos os passos necessários: <https://sites.google.com/site/diameterj/>. Assim, o operador terá acesso a uma poderosa ferramenta validada de caracterização de diâmetro de fibras, a qual é realizada em cada pixel ao longo de um eixo, e ainda poderá obter um histograma desses diâmetros, encontrar estatísticas resumidas, como o diâmetro médio da fibra e o diâmetro da fibra de maior ocorrência.

6.6.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

De modo geral, as técnicas de caracterização das propriedades mecânicas de filmes podem ser utilizadas para análise das mantas de nanofibras. É importante destacar que alguns ajustes podem ser necessários e também que a interpretação dos dados deve ser feita com certa cautela. Uma das técnicas frequentemente empregadas na para determinar as propriedades mecânicas das nanofibras é o teste de tensão versus deformação.⁶² Para isto, a amostra é cortada em formato padrão, retangular ou formato de halter, colocada na máquina de teste universal e então tensionada lentamente até a fratura. O alongamento do corpo de prova é registrado e usado para calcular a deformação (ϵ) enquanto a força empregada é usada para calcular a tensão (s). Maiores detalhes desta técnica podem ser vistos no capítulo 15. A caracterização das propriedades mecânicas é de grande importância pois elas podem ser afetadas por fatores não associados aos polímeros. Por exemplo, nanofibras obtidas por eletrofição com um mesmo polímero, porém com diferentes solventes, costumam apresentar propriedades mecânicas distintas.⁶⁰ Essa diferença está associada às diversas taxas de evaporação do solvente e, conseqüentemente, diferentes cinéticas de formação das fibras. As propriedades de tensão de uma manta são afetadas por diversos fatores como a densidade de volume das fibras, o grau de fusão das nanofibras individuais, a dispersão do diâmetro das fibras e a ramificação das fibras, mesmo quando o mesmo polímero e solvente são utilizados e outros parâmetros são variados.

Já as características viscoelásticas das nanofibras podem ser determinadas empregando-se a análise dinâmico mecânica (DMA).⁶² Em medidas de DMA, as nanofibras passam por um processo de deformação oscilatória, em sollicitações de tensão, flexão ou compressão, podendo empregar também mudanças de temperatura.

6.6.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA

Características como a ordem a longo alcance (nível de cristalinidade), composição e formação de fase, tamanho de cristalito, parâmetro de rede, e espaçamento d podem ser determinadas por difração de raios X (maiores detalhes disponíveis no Capítulo 15).⁶⁰ Para a realização da análise, uma pequena quantidade de fibra é colocada em um suporte e irradiada com raios X de comprimento de onda fixo, e um detector é usado para registrar a intensidade da radiação refletida. Tal reflexão é avaliada em função do ângulo de difração para determinação do espaçamento interatômico e por correlação o plano cristalino. De modo geral, a difração de raios X indica baixo índice de cristalinidade e um elevado nível de orientação molecular para a maioria das nanofibras.⁶⁰

Por sua vez, a composição química das nanofibras pode ser determinada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)^{60,63} (maiores detalhes no Capítulo 15). Adicionalmente, medidas de FTIR podem também determinar interações moleculares entre os polímeros e outros materiais orgânicos utilizados na modificação das nanofibras.⁶³ Outra técnica espectroscópica empregada para caracterizar nanofibras poliméricas em relação aos modos de rotação, vibração e outros modos de baixa frequência é a espectroscopia Raman⁶⁰ (maiores detalhes no Capítulo 15). A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de diferentes nanofibras para investigar variações na distribuição e organização dos polímeros, além de avaliar a presença de materiais carbonáceos dentro da matriz polimérica, bem como seus efeitos na morfologia e propriedades físicas das nanofibras.^{64,65}

6.6.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As características térmicas das nanofibras são determinadas em função do comportamento das mesmas quando submetidas a variações de temperatura. Por exemplo, a análise termogravimétrica (TGA) é empregada para determinar a variação na perda de massa do corpo de prova em função do aumento da temperatura a que é submetido.⁶³ Uma outra técnica empregada para avaliação das propriedades térmicas é a calorimetria de varredura diferencial (DSC),⁶³ a qual se baseia nas diferenças de energia necessárias para manter a nanofibra e um material de referência em uma mesma temperatura. Já as diferenças de temperatura entre um material de referência inerte e as nanofibras são determinadas por meio de análise térmica diferencial (DTA), quando ambos são submetidos a mesma quantidade de calor. Tais análises são de grande importância, uma vez que são capazes de fornecer informações acerca da es-

tabilidade térmica, bem como do histórico térmico, pureza dos polímeros e estabilidade de blendas poliméricas. Maiores detalhes dessas técnicas podem ser encontrados no Capítulo 15.

6.6.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A determinação das propriedades elétricas das nanofibras é de grande relevância para aplicações em sensores, células solares e transístores.⁶³ Assim, a caracterização elétrica vai determinar a capacidade que determinada nanofibra, ou conjunto de nanofibras, possui de transferir carga. Para que efeitos geométricos possam ser eliminados, a resistência elétrica do material é medida e usada juntamente com a área e a espessura da amostra para o cálculo da resistividade elétrica.⁶³ Além disso, sabe-se que em nanofibras compósitas ou nanofibras funcionalizadas a condutividade vai ser resultante de um efeito de tunelamento e também do contato direto entre os materiais. O efeito de tunelamento vai ocorrer quando a distância entre as partículas for pequena o suficiente, mas não em contato direto. O tipo de condutividade dominante, se por tunelamento ou por contato direto entre as partículas, pode ser caracterizado por curvas corrente versus tensão (I-V). Uma relação linear de I-V, atendendo a lei de Ohm, indica que o mecanismo de condução dominante é o contato direto entre as partículas da fase secundária. Caso contrário, o efeito de tunelamento é o mecanismo principal e o perfil da curva I-V é caracterizado pela relação com a lei de potência I-V.⁶⁰

6.7 APLICAÇÕES DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

A versatilidade da técnica de eletrofiação tem atraído grande interesse tecnológico e as pesquisas estão avançando rapidamente no sentido de explorar as propriedades das nanofibras (como alta porosidade com elevada interconectividade entre os poros, flexibilidade, alta relação área-superfície e a capacidade de funcionalização e incorporação de outros materiais) em aplicações reais. As nanofibras poliméricas apresentam excelente performance para uma gama de aplicações nos mais diversos setores, com especial destaque para as áreas ambiental, biomédica, energia e sensoriamento. Alguns exemplos de aplicações são apresentados na Figura 6.5 e discutidos em mais detalhes nas próximas seções.

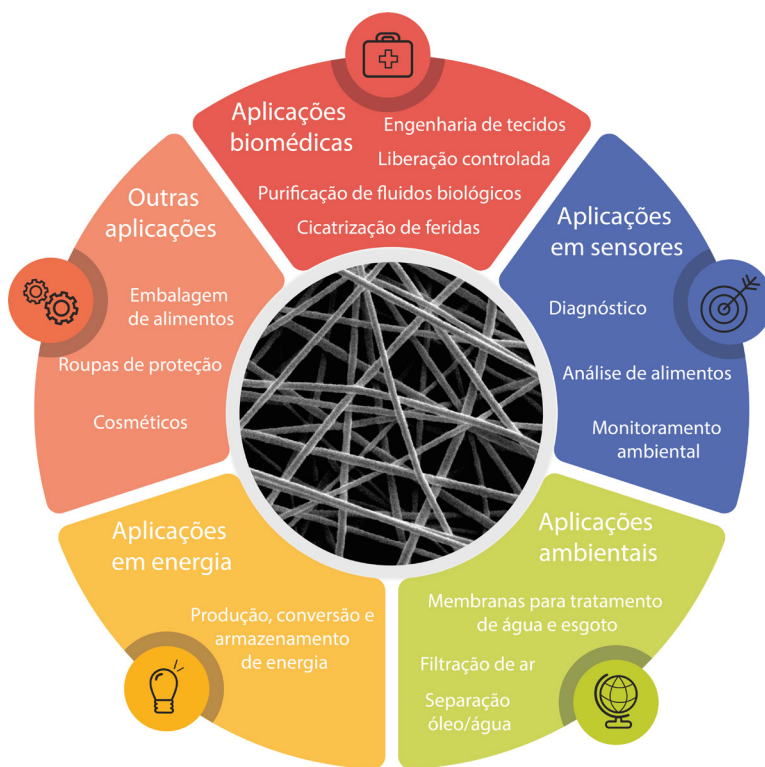


Figura 6.5 – Exemplos de aplicações de nanofibras eletrofiadas.

6.7.1 APLICAÇÕES AMBIENTAIS

A eletrofiliação oferece uma alternativa simples e versátil para produção de membranas poliméricas para aplicações em filtros de alta performance visando à descontaminação de ar e água. A alta porosidade e interconectividade, a alta razão área de superfície-volume e a baixa resistência à transferência de massa permitem que as nanofibras sejam empregadas como membrana para remoção de material particulado,^{13,66} micro-organismos,^{67,68} metais pesados,^{69,70} moléculas orgânicas,^{52,71} entre outros poluentes. Nesse sentido, membranas de nanofibras eletrofiadas vêm sendo exploradas em diferentes processos de separação, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, osmose direta, destilação e adsorção.⁷² Vale destacar que as membranas de nanofibras poliméricas são particularmente adequadas para uso como máscaras faciais por serem leves e permitirem a rápida e eficiente troca de gases. Além disso, polímeros fiáveis com custo relativamente baixo, como a poliácridonitrila (PAN), o poliestireno (PS), a polivinilpirrolidona (PVP) e o poli(álcool vinílico) (PVA), possibilitam a fabricação de máscaras faciais descartáveis.² A performance da membrana pode ainda ser melhorada por meio de modificações da superfície das nanofibras (ver seção 5). Por exemplo, tratamentos químicos podem ser

feitos no intuito de evitar que as membranas sejam danificadas pela exposição à irradiação solar a longo prazo ou pela presença de umidade.² A inserção de grupos funcionais ou de outros materiais funcionais pode ainda ser empregada como estratégia para o aumento da eficiência de remoção e/ou obtenção de membranas seletivas. Grupos funcionais, como -OH, -NH₂, -CHO, -SH, -COOH, -HSO₃, podem, por exemplo, ser adicionados para obtenção de membranas com desempenho notável na eficiência para remoção de metais pesados.⁴⁷ A possibilidade de modular a molhabilidade da superfície das nanofibras faz com que esses materiais sejam excelentes candidatos para separação óleo/água.¹⁶ Nesse caso, dois tipos de membranas podem ser projetadas: membranas hidrofóbicas e membranas hidrofílicas.⁷² Quando funcionalizadas com nanopartículas metálicas, óxidos semicondutores ou enzimas, as nanofibras podem ser empregadas para degradação de contaminantes em produtos não tóxicos.⁷³

6.7.2 APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Nanofibras eletrofiadas têm sido amplamente empregadas na área biomédica. O controle de suas estruturas e propriedades, incluindo diâmetro, porosidade, alinhamento, grupos funcionais de superfície, propriedades mecânicas e biodegradabilidade, tem possibilitado o uso de nanofibras poliméricas como sistemas de liberação controlada de fármacos,^{32,74} curativos para cicatrização de feridas,^{75,76} regeneração de tecidos,^{11,32} bem como na purificação de amostras biológicas² e revestimento de implantes.⁷⁷

A engenharia de tecidos visa à restauração e regeneração da funcionalidade de tecidos e órgãos através da integração de células, fatores de crescimento e materiais de suporte ou andaimes (do inglês, *scaffolds*). Os *scaffolds* baseados em nanofibras biocompatíveis e biodegradáveis são capazes de mimetizar a arquitetura hierárquica e as características da matriz extracelular do tecido nativo, de forma a funcionar como substitutos temporários do tecido alvo, favorecendo assim a proliferação celular e a formação de um novo tecido, ao mesmo tempo que devem ser capazes de se degradarem *in vivo* à medida que o novo tecido vai se formando.¹¹ Nesse contexto, diferentes membranas de nanofibras vêm sendo projetadas e fabricadas com o intuito de controlar a migração celular e/ou diferenciação de células-tronco para reparo ou regeneração de vários tipos de tecidos, incluindo: nervo, pele, coração, vasos sanguíneos, sistema músculo-esquelético, além da interface de tecidos.^{2,11,12} Além disso, a orientação/alinhamento das nanofibras pode ser controlada para guiar a fixação e a orientação das células nos *scaffolds*, o que é benéfico para formação de tecidos com uma matriz extracelular alinhada.²

Nanofibras poliméricas também vêm sendo aplicadas para o tratamento/cicatrização de feridas. Pesquisas vêm demonstrando que o processo de cicatrização é acelerado quando o ferimento é recoberto com membranas de nanofibras de polímeros biodegradáveis. Além de apresentar propriedade mecânica adequada, a alta porosidade e elevada área superficial das membranas de nanofibras eletrofiadas garantem a troca de gases, o transporte de nutrientes, a remoção de exsudados adicionais e a manuten-

ção do equilíbrio da umidade na ferida, ao mesmo tempo que agem como uma barreira contra micro-organismos. Outra vantagem do uso da técnica de eletrofiação é a possibilidade de encapsular agentes bioativos, como mediadores de cicatrização e agentes antibacterianos, que desempenham um papel importante no processo de cicatrização de feridas.^{12,26}

Inúmeros são os exemplos do uso da técnica de eletrofiação para o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada, sendo que diferentes estratégias podem ser empregadas para o encapsulamento do fármaco/molécula bioativas de interesse: a incorporação prévia do material na solução a ser eletrofiada, associação após o processo de eletrofiação, obtenção de estruturas do tipo núcleo-casca ou encapsulamento usando nanopartículas ou nanoemulsões.^{78,79} Além disso, a liberação da molécula de interesse pode se dar através da variação de propriedades físico-químicas das nanofibras em função de diferentes estímulos, incluindo pH, temperatura, luz, campo elétrico e campo magnético.²

Estudos também têm demonstrado o potencial uso de membranas de nanofibras eletrofiadas, como material para filtração de sangue, purificação de proteínas e remoção de toxinas de fluidos biológicos.³⁰

6.7.3 APLICAÇÕES EM ENERGIA

Dependendo da composição, nanofibras podem suportar a condução de elétrons e/ou a intercalação de íons, abrindo possibilidades para aplicações em dispositivos de produção, conversão e armazenamento de energia.² Os dispositivos baseados em nanofibras condutoras oferecem diferentes vantagens, como elevada área de contato eletrodo/eletrolito, rápida transferência de elétrons e íons, viabilidade de funcionalização para melhorar a eletroatividade; além de serem leves e apresentarem boa flexibilidade, o que os torna atraentes para aplicações em energia, em especial para a fabricação de células solares,⁸⁰ baterias recarregáveis,⁸¹ supercapacitores⁸² e células a combustível.⁸¹ Nesse contexto, visando melhorar o desempenho, estendendo a vida útil do dispositivo com reversibilidade e reduzindo os custos de produção, os principais esforços vêm sendo direcionados para a obtenção de nanofibras à base de polímeros condutores, como polianilina (PANI)^{83,84} e poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS),^{80,81} nanofibras funcionalizadas com nanomateriais à base de carbono ou óxidos semicondutores^{85,86} e nanofibras de carbono.⁸⁷

6.7.4 APLICAÇÕES EM SENSORES

A estrutura típica em rede com elevada área superficial e alta porosidade fazem das mantas de nanofibras uma ferramenta poderosa para uso em sensores visando a detecção de uma ampla gama de analitos.²⁶ Associado a isso, a possibilidade de funcionalização durante ou após o processo de eletrofiação permite que diferentes métodos de transdução (óptico, elétrico, eletroquímico, gravimétrico) sejam aplicados no

desenvolvimento de plataformas sensoriais baseadas em nanofibras eletrofiadas que apresentem alta sensibilidade e baixo limite de detecção. Adicionalmente, mantas de fibras eletrofiadas têm sido exploradas como plataformas para a imobilização biomoléculas, incluindo proteínas,^{56,88} enzimas,^{53,89} anticorpos,^{55,90} aptâmeros^{91,92} e células,⁹³ visando o desenvolvimento de biossensores. A imobilização dessas macromoléculas nas nanofibras eletrofiadas pode ser realizada por diferentes estratégias, dependendo das características físicas e químicas do elemento de biorreconhecimento e das nanofibras, de sua interação interfacial e do mecanismo de transdução. Os diferentes tipos de plataformas sensoriais que podem ser obtidos vêm sendo empregados principalmente para fins de diagnóstico,^{94,95} monitoramento ambiental^{96,97} e análise de alimentos.⁹⁸ Além disso, devido à notável tolerância a deformações mecânicas, sensores vestíveis (do inglês, *wearable sensores*) baseados em nanofibras poliméricas surgiram nos últimos anos como abordagem promissora para monitoramento em tempo real de sinais fisiológicos e de analitos em fluidos corporais.^{12,26}

6.7.5 OUTRAS APLICAÇÕES

Além disso, nanofibras eletrofiadas de vários polímeros e seus nanocompósitos vêm sendo exploradas para o desenvolvimento de embalagens de alimentos. Dentre os polímeros naturais, destacam-se a zeína, a celulose e a quitosana. Polímeros sintéticos, como poli (ácido láctico) (PLA), poli (álcool vinílico) (PVA) e policaprolactona (PCL) também vêm sendo usados para o desenvolvimento de membranas eletrofiadas para embalagem de alimentos.^{99,100} Cada um desses polímeros apresenta benefícios específicos, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, além de fornecerem propriedades de barreira e mecânicas adequadas para a aplicação pretendida. As propriedades de barreira estão associadas com a capacidade da membrana de impedir a permeação de gases e umidade, cuja presença pode desencadear a deterioração dos alimentos. Particularmente, para materiais de embalagem altamente porosos, como materiais eletrofiados, as propriedades de barreira podem ainda ser melhoradas com a incorporação de agentes ativos para adsorver vapor de água e oxigênio.⁹⁹ Além disso, o encapsulamento de agentes ativos pode fornecer aporte nutracêutico aos alimentos ou proteção antioxidante, antimicrobiana ou antifúngica, prolongando a vida útil dos alimentos.^{100,101} Materiais eletrofiados também podem ser empregados para o desenvolvimento de embalagens inteligentes através da associação de elementos sensoriais ativos aos materiais de embalagem, visando à determinação da qualidade de alimentos e a sua segurança para consumo.⁹⁹

Membranas de nanofibras poliméricas eletrofiadas apresentam potencial para aplicações em roupas de proteção, devido à sua leveza, grande área de superfície, alta porosidade (natureza respirável), eficiência de filtração, resistência química e permeabilidade ao vapor de água. Além disso, as diferentes técnicas de modificação superficial permitem a fixação de grupos reativos que possibilitam a remoção de diferentes moléculas tóxicas.³⁰ Nanofibras poliméricas também vêm sendo empregadas para o desenvolvimento de máscaras cosméticas para tratamentos de cicatrização, limpeza de pele ou outras propriedades terapêuticas.³⁰

6.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo apresentamos alguns métodos de obtenção de nanofibras poliméricas, com especial ênfase para a técnica de eletrofiação. Devido à configuração relativamente simples e versatilidade para obtenção de materiais com propriedades ajustáveis, a eletrofiação é hoje uma técnica de grande importância para a fabricação de nanofibras poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. Ao selecionar o polímero, funcionalidades e os parâmetros de fabricação adequados, nanofibras com propriedades ópticas, biológicas, químicas, mecânicas, magnéticas ou elétricas desejadas podem ser obtidas e empregadas em diferentes setores. Atualmente, muitos esforços estão sendo direcionados para o aumento da escala de produção das fibras eletrofiadas, visando uso comercial em diferentes aplicações. Nesse sentido, para garantir o escalonamento da técnica, algumas demandas, como: (i) questões de segurança devido ao uso de altas tensões e solventes inflamáveis; (ii) custo-benefício durante a produção; e (iii) controle das características e propriedades das nanofibras (incluindo diâmetro, morfologia, grau de alinhamento etc.) e, conseqüentemente, da qualidade do produto comercializado ainda precisam ser melhoradas, pois irão refletir no seu desempenho para as aplicações de interesse. Espera-se, contudo, que o sinergismo entre os setores acadêmico e industrial contribua para superar as limitações ainda existentes, no intuito de reforçar as potencialidades das nanofibras eletrofiadas e popularizar ainda mais suas aplicações industriais e comerciais.

6.9 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Considerando os métodos existentes para a produção de fibras poliméricas, cite e justifique a escolha de um método adequado para a produção de:

a) Fibras de poli(álcool vinílico) (PVA), interconectadas na forma de manta espessa e contendo nanopartículas de prata (Ag^0), para aplicação na superfície de uma ferida, visando atuar como curativo antibacteriano.

b) Fibras individuais de poliuretano (PU) suspensas em substrato rígido formando estruturas fibrilares.

c) Mantas de nanofibras de poliamida 6 (PA6) com diferentes concentrações de polianilina em substrato condutor, visando aplicações em sensores.

Questão 2

Sabe-se que um determinado poli(ácido láctico) (PLA) é solúvel em clorofórmio em concentrações de 1 a 12% (m/v). Sabe-se também que dimetilformamida pode ser usado como um solvente auxiliar, em proporções de 90/10 a 75/25 (clorofórmio/DMF). A primeira tentativa de eletrofiação (**tentativa 1**: tensão de 8 kV, distância agulha-coletor de 10 cm), ao usar um sistema com PLA a 6% em clorofórmio, levou à formação de uma rede de fibras com diâmetros pequenos e com muitos *beads*. Já a segunda tentativa (**tentativa 2**: tensão de 10 kV, distância agulha-coletor de 10 cm) utilizou

PLA dissolvido a 12% em um sistema 75/25 (clorofórmio/DMF), levando à produção de uma rede de fibras de diâmetro mais elevados, contudo, homogênea e livre de defeitos. A terceira tentativa de eletrofição (**tentativa 3**: tensão de 25 kV, distância agulha-coletor de 6 cm) utilizou PLA dissolvido a 9% em um sistema 90/10 (clorofórmio/DMF), gerando uma rede de fibras com diâmetros muito pequenos, porém problemas intermitentes foram observados ao longo do processo (jato polimérico instável, formação de regiões filmogênicas no coletor, e manta com aspecto úmido). Baseado nas 3 tentativas do operador, responda:

a) Como poderia proceder o operador, na tentativa 1, visando gerar uma rede de fibras livre de defeitos? Sugira 2 estratégias e justifique.

b) Como poderia proceder o operador, na tentativa 2, visando diminuir o diâmetro médio das fibras eletrofiadas? Sugira 2 estratégias e justifique.

c) Como poderia proceder o operador, na tentativa 3, para corrigir a instabilidade observada? Sugira 2 estratégias e justifique.

d) Imagine que o operador, empregando um sistema com PLA a 10% em clorofórmio, obtivesse fibras homogêneas e livre de defeitos, porém com grande instabilidade na ponta da agulha, haja vista a rápida evaporação do solvente (entupimento constante e interrupção do processo). Cite uma estratégia válida para o operador buscar normalizar o processo, sem alterar os parâmetros do processo ou ambientais.

Questão 3

Mantas de nanofibras eletrofiadas podem ser aplicadas em diferentes áreas e, para muitas dessas aplicações, é importante controlar sua interação com a água. Cite duas estratégias de funcionalização que poderiam ser empregadas para a modificação superficial de fibras de poli(álcool vinílico) (PVA) visando o aumento de hidrofobicidade.

Questão 4

Um aluno distraído esqueceu de nomear duas das suas amostras de mantas de nanofibras poliméricas. Sabe-se que uma das mantas é composta por polivinilpirrolidona (PVP) contendo 15% m/m de nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuO), enquanto a outra manta é composta por PVP com 15% m/m de acetato de celulose. Ambas as mantas de nanofibras foram modificadas pela estratégia de pré-tratamento.

a) Cite uma técnica de caracterização estrutural/química e uma técnica de caracterização térmica que o aluno poderia empregar para diferenciar e identificar cada uma das amostras. Justifique a sua resposta.

b) Indique e explique como as técnicas de microscopia eletrônica poderiam ser empregadas para diferenciação das amostras.

Questão 5

Em um laboratório de pesquisa encontram-se disponíveis os seguintes polímeros: poliamida 6 (PA6), poliácridonitrila (PAN), polianilina (PANI), policaprolactona

(PCL), poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Escolha, justificando sua resposta, o(s) polímero(s) mais adequado(s) para cada uma das seguintes situações:

- a) Desenvolvimento de membranas para regeneração de tecido;
- b) Desenvolvimento de membranas para filtração de ar;
- c) Fabricação de membranas para bateria de íon-lítio.

REFERÊNCIAS

1. Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z.; *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 362.
2. Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y.; *Chem. Rev.* 2019, 119, 5298.
3. Barhoum, A.; Pal, K.; Rahier, H.; Uludag, H.; Kim, I. S.; Bechelany, M.; *Appl. Mater. Today* 2019, 17, 1.
4. Kenry; Lim, C. T.; *Prog. Polym. Sci.* 2017, 70, 1.
5. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S.; *Adv. Mater.* 2010, 22, 3906.
6. Roco, M. C.; *J. Nanoparticle Res.* 2011, 13, 427.
7. Hiremath, N.; Mays, J.; Bhat, G.; *Polym. Rev.* 2017, 57, 339.
8. Patra, J. K.; Das, G.; Fraceto, L. F.; Campos, E. V. R.; Rodriguez-Torres, M. del P.; Acosta-Torres, L. S.; Diaz-Torres, L. A.; Grillo, R.; Swamy, M. K.; Sharma, S.; Habtemariam, S.; Shin, H.-S.; *J. Nanobiotechnology* 2018, 16, 71.
9. Wu, C.; Wang, K.; Batmunkh, M.; Bati, A. S. R.; Yang, D.; Jiang, Y.; Hou, Y.; Shapter, J. G.; Priya, S.; *Nano Energy* 2020, 70.
10. Yang, X.; Shi, X.; D'arcy, R.; Tirelli, N.; Zhai, G.; *J. Control. Release* 2018, 272, 114.
11. Xie, X.; Chen, Y.; Wang, X.; Xu, X.; Shen, Y.; Khan, A. ur R.; Aldalbahi, A.; Fetz, A. E.; Bowlin, G. L.; El-Newehy, M.; Mo, X.; *J. Mater. Sci. Technol.* 2020, 59, 243.
12. dos Santos, D. M.; Correa, D. S.; Medeiros, E. S.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 45673.
13. Song, J.; Zhang, B.; Lu, Z.; Xin, Z.; Liu, T.; Wei, W.; Zia, Q.; Pan, K.; Gong, R. H.; Bian, L.; Li, Y.; Li, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 46261.
14. Roque, A. P.; Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Oliveira, J. E.; Mattoso, L. H. C.; De Boni, L.; Mendonca, C. R.; Correa, D. S.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2014, 52, 1388.
15. Gong, L.; Chase, D. B.; Noda, I.; Liu, J.; Martin, D. C.; Ni, C.; Rabolt, J. F.; Ma-

- cromolecules 2015, 48, 6197.
16. Zhang, D.; Jin, X. Z.; Huang, T.; Zhang, N.; Qi, X. D.; Yang, J. H.; Zhou, Z. W.; Wang, Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 5073.
 17. Pakravan, M.; Heuzey, M. C.; Ajji, A.; Biomacromolecules 2012, 13, 412.
 18. Dong, H.; Wang, D.; Sun, G.; Hinestroza, J. P.; Chem. Mater. 2008, 20, 6627.
 19. Alghoraibi, I.; Alomari, S. In Handbook of Nanofibers; Barhoum, A.; Bechelany, M.; Makhoulouf, A. S. H., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp. 1–46.
 20. Stojanovska, E.; Canbay, E.; Pampal, E. S.; Calisir, M. D.; Agma, O.; Polat, Y.; Simsek, R.; Gundogdu, N. A. S.; Akgul, Y.; Kilic, A.; RSC Adv. 2016, 6, 83783.
 21. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. C.; J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113, 2322.
 22. Oliveira, J. E.; Moraes, E. A.; Costa, R. G. F.; Afonso, A. S.; Mattoso, L. H. C.; Orts, W. J.; Medeiros, E. S.; J. Appl. Polym. Sci. 2011, 122, 3396.
 23. Beachley, V.; Wen, X.; Prog. Polym. Sci. 2010, 35, 868.
 24. Qiu, K.; Netravali, A. N.; Polym. Rev. 2014, 54, 598.
 25. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Polymer (Guildf). 2008, 49, 2387.
 26. Mercante, L. A.; Andre, R. S.; Macedo, J. B.; Pavinatto, A.; Correa, S.; Quim. Nova 2021, 44, 717.
 27. Xue, J.; Xie, J.; Liu, W.; Xia, Y.; Acc. Chem. Res. 2017, 50, 1976.
 28. Teo, W. E.; Ramakrishna, S.; Nanotechnology 2006, 17, R89.
 29. Yan, G.; Niu, H.; Lin, T. In Electrospinning: Nanofabrication and Applications; Elsevier, 2019; 219.
 30. Bhardwaj, N.; Kundu, S. C.; Biotechnol. Adv. 2010, 28, 325.
 31. Kim, B.; Park, H.; Lee, S.-H.; Sigmund, W. M.; Mater. Lett. 2005, 59, 829.
 32. Sill, T. J.; von Recum, H. A.; Biomaterials 2008, 29, 1989.
 33. Zhang, C.; Yuan, X.; Wu, L.; Han, Y.; Sheng, J.; Eur. Polym. J. 2005, 41, 423.
 34. Baumgarten, P. K.; J. Colloid Interface Sci. 1971, 36, 71.
 35. Reneker, D. H.; Chun, I.; Nanotechnology 1996, 7, 216.
 36. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C.; Polymer (Guildf). 2001, 42, 261.
 37. Suresh, S.; Becker, A.; Glasmacher, B.; Polymers (Basel). 2020, 12, 2448.
 38. Ki, C. S.; Baek, D. H.; Gang, K. D.; Lee, K. H.; Um, I. C.; Park, Y. H.; Polymer

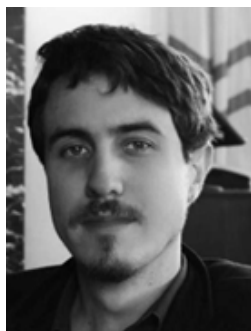
- (Guildf). 2005, 46, 5094.
39. Geng, X.; Kwon, O.; Jang, J.; *Biomaterials* 2005, 26, 5427.
 40. Mehta, P. P.; Pawar, V. S. In *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*; Inamuddin; Asiri, A. M.; Mohammad, A. B. T.-A. of N. M. in D. D., Eds.; Elsevier, 2018; pp. 509–573.
 41. Hekmati, A. H.; Rashidi, A.; Ghazisaeidi, R.; Drean, J.-Y. Y.; *Text. Res. J.* 2013, 83, 1452.
 42. Lee, H.; Woo, J.; Son, D.; Kim, M.; Choi, W. I.; Sung, D.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1.
 43. Haider, A.; Haider, S.; Kang, I.-K.; *Arab. J. Chem.* 2018, 11, 1165.
 44. Abutaleb, A.; Lolla, D.; Aljuhani, A.; Shin, H.; Rajala, J.; Chase, G.; *Fibers* 2017, 5, 33.
 45. Pelipenko, J.; Kristl, J.; Janković, B.; Baumgartner, S.; Kocbek, P.; *Int. J. Pharm.* 2013, 456, 125.
 46. De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagström, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K.; *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 1357.
 47. Sagitha, P.; Reshmi, C. R.; Sundaran, S. P.; Sujith, A.; *Eur. Polym. J.* 2018, 105, 227.
 48. Andre, R. S.; Pavinatto, A.; Mercante, L. A.; Paris, E. C.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *RSC Adv.* 2015, 5, 73875.
 49. Mercante, L. A.; Pavinatto, A.; Iwaki, L. E. O.; Scagion, V. P.; Zucolotto, V.; Oliveira, O. N.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 4784.
 50. Al-Dhahebi, A. M.; Gopinath, S. C. B.; Saheed, M. S. M.; *Nano Converg.* 2020, 7.
 51. Shangguan, J.; Bai, L.; Li, Y.; Zhang, T.; Liu, Z.; Zhao, G.; Liu, Y.; *RSC Adv.* 2018, 8, 10509.
 52. Khalil, A. M.; Schäfer, A. I.; *J. Memb. Sci.* 2021, 618, 118228.
 53. Wang, Z.-G.; Wan, L.-S.; Liu, Z.-M.; Huang, X.-J.; Xu, Z.-K.; *J. Mol. Catal. B Enzym.* 2009, 56, 189.
 54. Smith, S.; Goodge, K.; Delaney, M.; Struzyk, A.; Tansey, N.; Frey, M.; *Nanomaterials* 2020, 10, 2142.
 55. El-Moghazy, A. Y.; Huo, J.; Amaly, N.; Vasylieva, N.; Hammock, B. D.; Sun, G.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 6159.
 56. Mahmoudifard, M.; Soudi, S.; Soleimani, M.; Hosseinzadeh, S.; Esmacili, E.; Vossoughi, M.; *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 58, 586.

57. Kurusu, R. S.; Demarquette, N. R.; *Int. Mater. Rev.* 2019, 64, 249.
58. Patel, K. D.; Kim, H. W.; Knowles, J. C.; Poma, A.; *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30.
59. Vempati, S.; Ranjith, K. S.; Topuz, F.; Biyikli, N.; Uyar, T.; *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 6186.
60. Roodbar Shojaei, T.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M. In *Handbook of Nanofibers*; Springer International Publishing: Cham, 2019; pp. 491–522.
61. Anovitz, L. M.; Cole, D. R.; *Rev. Mineral. Geochemistry* 2015, 80, 61.
62. Tan, E. P. S.; Lim, C. T.; *Compos. Sci. Technol.* 2006, 66, 1102.
63. Ko, F. K.; Wan, Y. In *Introduction to Nanofiber Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, 2014; pp. 101–145.
64. Sfakis, L.; Sharikova, A.; Tuschel, D.; Costa, F. X.; Larsen, M.; Khmaladze, A.; Castracane, J.; *Biomed. Opt. Express* 2017, 8, 1025.
65. Chipara, D. M.; Macossay, J.; Ybarra, A. V. R.; Chipara, A. C.; Eubanks, T. M.; Chipara, M.; *Appl. Surf. Sci.* 2013, 275, 23.
66. Zhu, M.; Han, J.; Wang, F.; Shao, W.; Xiong, R.; Zhang, Q.; Pan, H.; Yang, Y.; Samal, S. K.; Zhang, F.; Huang, C.; *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 1600353.
67. Fahimirad, S.; Fahimirad, Z.; Sillanpää, M.; *Sci. Total Environ.* 2021, 751.
68. Jiang, Z.; Zhang, H.; Zhu, M.; Lv, D.; Yao, J.; Xiong, R.; Huang, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, 135, 45766.
69. Huang, Y.; Miao, Y.-E.; Liu, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 40864.
70. Yang, D.; Li, L.; Chen, B.; Shi, S.; Nie, J.; Ma, G.; *Polymer (Guildf)*. 2019, 163, 74.
71. des Ligneris, E.; Dumée, L. F.; Kong, L.; *Appl. Sci.* 2018, 8.
72. Chen, H.; Huang, M.; Liu, Y.; Meng, L.; Ma, M.; *Sci. Total Environ.* 2020, 739, 139944.
73. Zhu, S.; Nie, L.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 93, 28.
74. Sofi, H. S.; Abdal-hay, A.; Ivanovski, S.; Zhang, Y. S.; Sheikh, F. A.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 111, 110756.
75. Juncos Bombin, A. D.; Dunne, N. J.; McCarthy, H. O.; *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 114, 110994.
76. Ambekar, R. S.; Kandasubramanian, B.; *Eur. Polym. J.* 2019, 117, 304.
77. Shahi, R. G.; Albuquerque, M. T. P.; Münchow, E. A.; Blanchard, S. B.; Gregory, R. L.; Bottino, M. C.; *Odontology* 2017, 105, 354.

78. Nikmaram, N.; Roohinejad, S.; Hashemi, S.; Koubaa, M.; Barba, F. J.; Abbaspourrad, A.; Greiner, R.; *RSC Adv.* 2017, 7, 28951.
79. Torres-Martinez, E. J.; Cornejo Bravo, J. M.; Serrano Medina, A.; Pérez González, G. L.; Villarreal Gómez, L. J.; *Curr. Drug Deliv.* 2018, 15, 1360.
80. Basri, N. A. F.; Mustafa, M. N.; Sulaiman, Y.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019, 30, 8705.
81. Raulo, A.; Bandyopadhyay, S.; Ahamad, S.; Gupta, A.; Srivastava, R.; Formanek, P.; Nandan, B.; *J. Power Sources* 2019, 431, 250.
82. Liang, J.; Zhao, H.; Yue, L.; Fan, G.; Li, T.; Lu, S.; Chen, G.; Gao, S.; Asiri, A. M.; Sun, X.; *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 16747.
83. Liu, S.; Ma, M. G.; *Ionics (Kiel)*. 2020, 26, 4651.
84. Lu, C.; Chen, X.; *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1.
85. Shi, K.; Sun, B.; Huang, X.; Jiang, P.; *Nano Energy* 2018, 52, 153.
86. Abolhasani, M. M.; Shirvanimoghaddam, K.; Naebe, M.; *Compos. Sci. Technol.* 2017, 138, 49.
87. Yanilmaz, M.; Dirican, M.; Asiri, A. M.; Zhang, X.; *J. Energy Storage* 2019, 24, 100766.
88. Deng, Z. X.; Tao, J. W.; Zhao, L. J.; Zhang, W.; Wang, Y. B.; Mu, H. J.; Wu, H. J.; Xu, X. X.; Zheng, W.; *Process Biochem.* 2020, 96, 73.
89. Li, D.; Wang, Q.; Huang, F.; Wei, Q. In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*; Elsevier, 2019; pp. 765–781.
90. Soares, J. C.; Iwaki, L. E. O.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Melendez, M. E.; Fregnani, J. H. T. G.; Reis, R. M.; Carvalho, A. L.; Corrêa, D. S.; Oliveira, O. N.; *ACS Omega* 2017, 2, 6975.
91. Paimard, G.; Shahlaei, M.; Moradipour, P.; Karamali, V.; Arkan, E.; *Microchim. Acta* 2020, 187, 5.
92. Kivrak, E.; Ince-Yardimci, A.; Ilhan, R.; Kirmizibayrak, P. B.; Yilmaz, S.; Kara, P.; *Anal. Bioanal. Chem.* 2020, 412, 7851.
93. Gordegir, M.; Oz, S.; Yezer, I.; Buhur, M.; Unal, B.; Demirkol, D. O.; *Enzyme Microb. Technol.* 2019, 126, 24.
94. Horne, J.; McLoughlin, L.; Bridgers, B.; Wujcik, E. K.; *Sensors and Actuators Reports* 2020, 2, 100005.
95. Mane, P. P.; Ambekar, R. S.; Kandasubramanian, B.; *Int. J. Pharm.* 2020, 583.
96. Mercante, L. A.; Scagion, V. P.; Migliorini, F. L.; Mattoso, L. H. C.; Correa, D. S.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2017, 91, 91.

97. Veeramuthu, L.; Venkatesan, M.; Liang, F. C.; Benas, J. S.; Cho, C. J.; Chen, C. W.; Zhou, Y.; Lee, R. H.; Kuo, C. C.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1.
98. Andre, R. S.; Mercante, L. A.; Facure, M. H. M.; Pavinatto, A.; Correa, D. S. In *Electrospun Polymers and Composites*; Elsevier, 2021; pp. 261–286.
99. Topuz, F.; Uyar, T.; *Food Res. Int.* 2020, 130, 108927.
100. Castro Coelho, S.; Nogueiro Estevinho, B.; Rocha, F.; *Food Chem.* 2021, 339, 127850.
101. Zhang, C.; Li, Y.; Wang, P.; Zhang, H.; *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2020, 19, 479.

SOBRE OS AUTORES



Bruno Vinícius Manzolli Rodrigues: Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) – Universidade de São Paulo (2009). Possui Doutorado em Físico-Química (2014) pelo IQSC – USP, com período sanduíche na *Åbo Akademi University* (Turku, Finlândia). Atualmente, é Professor Titular na Universidade Brasil e Coordenador do Laboratório de Nanociências Aplicadas e Tecnologia de Plasmas. Desde 2015, vem atuando no desenvolvimento, caracterização e aplicação de biomateriais à base de carbono e polímeros biorreabsorvíveis. Tem experiência na área de materiais nanoestruturados a partir de matrizes poliméricas e *quantum dots*, na síntese química de biocerâmicos e em modificações superficiais de biomateriais nanoestruturados com posterior avaliação das interações biomateriais-sistemas biológicos.



Rafaela da Silveira Andre: Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2010), concluiu o mestrado em Química em 2013 e o doutorado também em Química em 2017 ambos pelo Programa de Pós -Graduação em Química da UFSCar. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Connecticut (UConn - Storrs). Atualmente realiza pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação. No período de 2019-2020 realizou pós-doutorado no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT – Cambridge). Tem experiência na área de química e ciência dos materiais, especialmente em síntese e processamento de nanopartículas e nanofibras poliméricas e cerâmicas para aplicação em sensores.



Luiza Amim Mercante: Graduada em Química Industrial (2008) pela Universidade Federal Fluminense (UFF), com doutorado em Química (2013) pela mesma universidade. Durante o doutorado fez estágio de pesquisa na Universidade de Massachusetts (UMASS – Amherst). Realizou pós-doutorado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação e no Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2 – Barcelona). Atualmente é professora do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Desenvolve pesquisa na área de química e ciência dos materiais, com ênfase no desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações biomédicas e ambientais.



Daniel Souza Corrêa: Possui graduação em Engenharia de Materiais (2004) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (2009) pela Universidade de São Paulo (USP), e pós-doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2010). Fez estágio de pesquisa (*visiting scholar*) durante o doutorado na *Harvard University* (USA) e durante a graduação na *Friedrich-Schiller-University*, Jena (Alemanha). É Pesquisador A da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) desde 2010, atuando na unidade Embrapa Instrumentação, e atualmente chefe de PeD da unidade. É bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq e também atua como professor orientador em programas de pós-graduação na UFSCar e na USP. É editor associado e membro do corpo editorial de revistas científicas internacionais. Tem experiência na área de Ciência e Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em polímeros e nanomateriais compósitos para aplicações na agricultura, meio ambiente e biotecnologia.

CAPÍTULO 7

MEMBRANAS POLIMÉRICAS

José Arnaldo Santana Costa, Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch,
Caio Marcio Paranhos, Luiz Antonio Pessan¹

7.1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação são absolutamente indispensáveis no contexto econômico, ambiental e social. No contexto econômico, por exemplo, inúmeros processos industriais se baseiam em reações químicas, que convertem matérias-primas em produtos valorados. Durante o processo em si, diversos subprocessos permitem a purificação, seleção, reciclagem e rejeição. Em todas essas etapas, os processos de separação se fazem presente. Do ponto de vista ambiental, os processos de separação contribuem enormemente para a remediação ambiental, principalmente no tratamento de água, esgoto e efluentes e na mitigação da poluição atmosférica e do solo. Mais recentemente, os processos de separação também são empregados na área da saúde, em dispositivos para hemodiálise, oxigenação extracorpórea, na esterilização de insumos farmacêuticos e em dispositivos para liberação controlada de fármacos.^{1,2}

A partir da década de 1950, os processos de separação utilizando membranas, ou processos de separação por membrana (PSM) ganharam atenção. O surgimento de novos polímeros, com propriedades físico-químicas superiores, contribuiu para a ob-

¹ Universidade Federal de São Carlos

tenção de membranas com características únicas. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de novas técnicas de preparação de membranas com características estruturais controláveis foi significativamente aprimorado.^{3,4} As membranas assimétricas obtidas pioneiramente por Loeb e Sourirajan⁵ mudaram intensamente o panorama de PSM.

Em comparação aos processos de separação tradicionais, como destilação, absorção e extração por solventes, o emprego de membranas possui diversas vantagens, como:^{4,6,7}

a) eficiência energética: comparada às tecnologias convencionais, PSM não dependem de energia na forma de calor, resultando em baixo consumo energético;

b) sistemas com baixa complexidade: membranas podem ser compactadas em módulos, que podem operar a temperaturas e pressões ambientes, ou baseadas em dispositivos de pequenas dimensões;

c) flexibilidade de operação: diferentes módulos podem ser utilizados em combinação com outros processos de separação, otimizando e barateando o processo em termos globais;

Em essência, um processo de separação por membrana se baseia na passagem de um fluxo de alimentação, sendo a membrana capaz de dividi-lo em dois fluxos, o permeado e o retido (Figura 7.1). Consequentemente, o produto desejado da separação deverá estar contido no fluxo permeado. Dois importantes conceitos surgem em decorrência desse processo:

a) A capacidade de seleção (ou seletividade) da membrana;

b) A capacidade de permeação (ou permeabilidade) da membrana.

Assim, pode-se fazer a seguinte correlação: quanto maior a seletividade de uma membrana, menor é a sua permeabilidade, e vice-versa. Daí a importância do desenvolvimento das membranas assimétricas, nas quais a camada densa é responsável pela seletividade, enquanto o suporte poroso garante a permeabilidade das espécies difundentes.

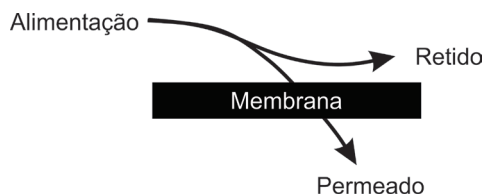


Figura 7.1 – Esquema genérico de um PSM.

Membranas podem ser obtidas a partir de metais, cerâmicas, polímeros e pela combinação destes. Neste capítulo, o foco será direcionado para as membranas poliméricas, no que tange suas propriedades e métodos de preparação. Sendo de natureza macromolecular, polímeros são materiais bastante atrativos para o desenvolvimento de membranas com as mais diversas aplicações e possibilidades estruturais, quando comparados aos demais materiais de natureza inorgânica, como pode ser observado

na Tabela 7.1. Consultando-se a base de dados *Web of Science*² para os últimos 50 anos, é significativa a opção pelos materiais poliméricos nos estudos envolvendo membranas (~80.500 artigos) em comparação aos materiais cerâmicos (~10.800 artigos) e metálicos (~ 4.300 artigos).

Tabela 7.1 – Principais vantagens e desvantagens de membranas poliméricas em comparação a membranas inorgânicas⁸

Vantagens	Desvantagens
Estabilidade por longos períodos de tempo a baixas temperaturas	Baixa resistência sob condições extremas (ambientes ácidos e alcalinos, salinidade, elevadas temperaturas e pressão etc...)
Possibilidade de obtenção de diferentes morfologias e funcionalização	Dificuldade de se atingir elevada seletividade em membranas porosas
Resistência à degradação microbiológica	Envelhecimento (<i>ageing</i>) físico-químico
Facilidade na remoção de incrustações	Possibilidade de vazamentos nos módulos de membranas submetidos a elevadas temperaturas
Baixo custo	Baixa relação área-volume nos módulos de membrana
Facilidade de preparação e manuseio	
Possibilidade de reciclagem após uso	

Para membranas, a correlação entre a microestrutura e as propriedades de transporte é fundamental para a predição do desempenho no processo de separação, ou para prever a estrutura ideal para se atingir o desempenho esperado. Pela sua versatilidade, os materiais poliméricos podem ser modificados e/ou funcionalizados para melhor adequar a permeabilidade e a seletividade nas membranas obtidas. Outra importante possibilidade é a incorporação de cargas nanométricas ou nanoestruturadas, que levam a modificações únicas nas propriedades de transporte e na estrutura da membrana.^{9,10}

Como oportunidade para o uso de membranas poliméricas nos processos de separação, o Quadro 7.1 apresenta a enorme gama de aplicações nas quais esses sistemas podem ser empregados. Além disso, as investigações sobre aspectos específicos no comportamento e caracterização de membranas poliméricas têm atraído a atenção de diversos pesquisadores. O desenvolvimento dessas membranas evidentemente pode levar a novas aplicações e a otimização dos atuais processos.

7.2 DEFINIÇÃO E TIPOS DE MEMBRANA

A definição de membrana tem sido alvo de diferentes abordagens ao longo dos anos, em parte pela própria evolução dos processos envolvendo membranas e pelas novas formas de preparação e técnicas de caracterização disponíveis. Em essência, uma membrana pode ser definida como uma interface entre duas fases diferentes,

² Consulta realizada em julho de 2021, utilizando os termos “Polymer membranes”, “Ceramic membranes” e “Metallic membranes”.

capaz de restringir ou controlar o transporte de substâncias de uma maneira específica.⁴ Mais recentemente, com o surgimento das membranas contatoras (*membrane cotor*),³ houve a necessidade de se ampliar o escopo da definição de membrana. Pode-se, portanto, definir uma membrana como *uma interface descontínua entre duas fases adjacentes, capaz de permitir o transporte de massa, energia ou informação entre as fases, de maneira seletiva ou não seletiva*¹¹.

A partir da definição de membrana, um importante ponto pode ser levantado: membranas e filme poliméricos são a mesma coisa? Essa é uma dúvida recorrente na área de Ciência dos Materiais, onde a utilização das duas definições eventualmente se confunde. A *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define *filme* como um termo genérico, baseada na matéria condensada que apresenta uma dimensão restrita.¹² Do ponto de vista prático, um filme polimérico é uma película cuja espessura é significativamente menor que as demais dimensões. Mas a partir da definição dada, fica claro que, para atuar como membrana, o filme polimérico deverá necessariamente apresentar propriedades de transporte inerentes. Logo, uma membrana poderá assumir a forma de um filme, mas um filme não necessariamente será uma membrana.

Quadro 7.1 – Principais aplicações e oportunidades no uso de membranas poliméricas¹³

Separação de gases e vapores	Captura de CO ₂	Incrustação em membranas
Ultra e nanofiltração	Membranas para aplicações em biorrefinarias	Biorreatores a membrana
Dessalinização	Membranas para produção de água potável	Membranas contatoras e reatores multifuncionais
Nanofiltração e osmose inversa	Tratamento de efluentes e esgoto	Transporte facilitado por membranas
Filtração sob condições extremas	Membranas para geração de energia	Novas técnicas de caracterização de membranas
Eletrodialise	Membranas para células a combustível	Formação de membranas
Membranas para aplicações biomédicas	Projeto de membranas moleculares	Modificação superficial de membranas
Membranas de matriz mista	Processos por eletromembranas	

Conforme mencionado anteriormente, do ponto de vista de sua composição, membranas podem ser constituídas por diferentes materiais. As membranas biológicas são amplamente conhecidas, dada sua fundamental importância nos organismos, desde protozoários até mamíferos, incluindo o reino vegetal. Membranas podem ser preparadas a partir de materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos e pela combinação

- 3** Membranas contatoras são utilizadas principalmente em desgaseificação de líquidos. São membranas porosas, tipicamente hidrofóbicas, que permitem o contato entre as fases somente no interior dos poros. A seletividade ocorre pela afinidade entre o gás o líquido, não sendo resultado da ação da membrana em si.

destes, e também podem assumir a forma líquida, como no caso das membranas líquidas (*liquid membranes*).

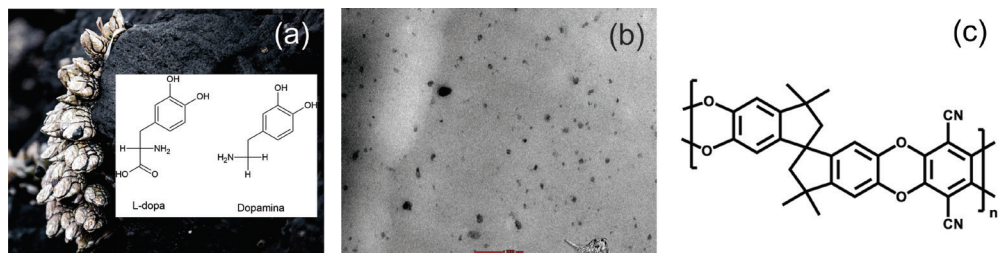


Figura 7.2 – (a) Bioadesão de mexilhões baseada em L-Dopa e Dopamina; (b) micrografia de transmissão de uma membrana de matriz mista (MMM) baseada em policarbonato e sepiolita; c) estrutura química de PIM-1. (Figura 7.2a, photo by *Andreas Haslinger on Unsplash*).

Recentemente, três tipos de membrana poliméricas têm atraído a atenção dos pesquisadores: as chamadas membranas de matriz mista, as membranas bioinspiradas e as membranas baseadas em polímeros de microporosidade intrínseca. As membranas bioinspiradas incluem aquelas cuja obtenção e/ou aplicação se baseia em fenômenos ou princípios biológicos. A modificação da adesividade e da hidrofiliicidade em membranas a partir da funcionalização de sua superfície com polidopamina, mecanismo similar ao que mexilhões apresentam (Figura 7.2a)¹⁴ e a biomineralização (síntese de compostos inorgânicos pelos organismos) recentemente utilizada para a produção de MMM baseadas em sílica,¹⁵ são exemplos de membranas bioinspiradas.

As membranas de matriz mista (*mixed matrix membranes* – MMM) baseiam-se na dispersão de partículas inorgânicas de domínio nanométrico na matriz polimérica, levando a um sinergismo entre as propriedades individuais dos componentes (Figura 7.2b). Diversas partículas nanométricas têm sido utilizadas na obtenção de MMM, desde as cargas minerais tradicionais, como zeólitas, óxidos metálicos e sílica, até materiais únicos, como nanotubos de carbono, grafeno, MOF (*metal organic framework*), COF (*covalente organic framework*) e silicatos lamelares (montmorilonita, sepiolita, laponita, por exemplo)¹⁶

Já os polímeros com microporosidade intrínseca (PIM) e suas membranas foram sintetizados no início dos anos 2000. PIM são constituídos de polímeros que apresentam poros com tamanho médio menor que dois nanômetros, como resultado do formato e da rigidez das cadeias poliméricas. Tipicamente, PIM possuem em sua estrutura centros espirênicos capazes de alterar a conformação macromolecular sob condições controladas, conferindo elevada rigidez e volume livre (Figura 7.2c).¹⁷ Essas características estruturais tornam os PIM potenciais candidatos para a utilização em separação de gases e operações que exijam elevada resistência química e térmica.¹⁸

Do ponto de vista estrutural, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: a) isotrópicas (ou simétricas); e b) anisotrópicas (ou assimétricas), como pode ser visto na Figura 7.3. As membranas isotrópicas podem ser subdivididas em densas ou porosas^{4,6}. A uniformidade da distribuição dos poros e seus tamanhos é homogênea ao longo da espessura da membrana. Evidentemente, os processos de transporte

ocorrem ao longo dos poros, sendo que a capacidade de separação é dada pelo tamanho das espécies difundentes em relação ao dos poros. Já a membrana densa não possui por definição porosidade. Os processos de transporte ocorrem através dos volumes livres entre as cadeias poliméricas.

As membranas assimétricas apresentam uma visível heterogeneidade na distribuição e nos tamanhos de seus poros. Essas membranas possuem uma camada superficial (pele) fina (da ordem de 0,1 a 0,5 μm), que pode ser porosa ou densa, apoiada em uma camada altamente porosa (Figura 7.3). Essa característica estrutural nas membranas assimétricas permite a combinação da elevada capacidade de separação da camada densa com a elevada permeabilidade do suporte poroso. Um caso especial de membrana assimétrica é a membrana composta, na qual uma membrana oriunda de outro polímero é aplicada sobre uma membrana assimétrica, assumindo o papel de camada densa no sistema.⁴

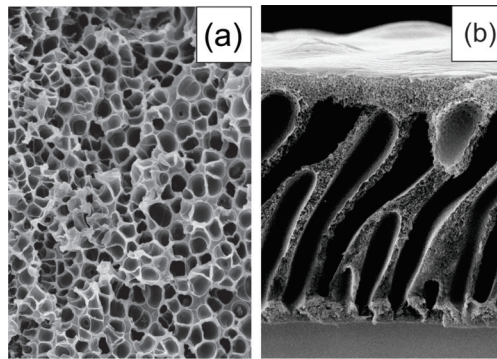


Figura 7.3 – (a) membrana simétrica porosa de polieterimida (PEI); (b) membrana assimétrica de PEI.

Em todos esses casos citados, o controle na formação ou não das estruturas simétricas ou assimétricas é dado pelo método de preparação empregado na obtenção das membranas, como veremos adiante.

7.3 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS

As propriedades de transporte em membranas representam a característica mais importante a ser investigada visando as distintas aplicações possíveis. A definição de propriedade de transporte reside nos Princípios de Conservação, ou seja, na natureza da transferência de energia, quantidade de momento e massa.¹⁹ Em particular, a transferência de massa é a mais importante para caracterizar o fenômeno de separação por membranas e no PSM. A transferência de massa em membranas ocorre quando há uma força motriz para que o transporte de uma molécula ou partícula através da membrana aconteça. Ou seja, é necessária a existência de um gradiente de potencial para que o transporte ocorra ao longo da espessura da membrana. Na Figura 7.4, o gradiente de potencial químico (μ) decorrente da diferença de concentração é a força motriz associada.

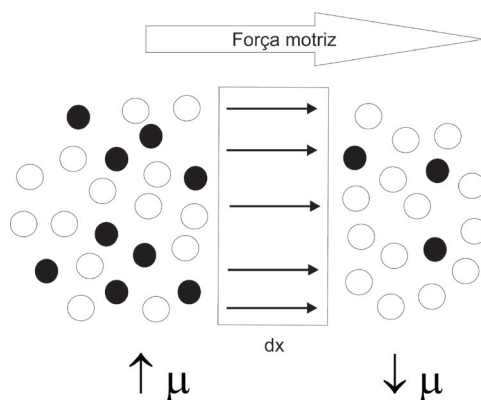


Figura 7.4 – Representação esquemática de separação por membrana de espessura dx mediada por uma força motriz.

As propriedades de transporte, em geral, são regidas pelos chamados processos termodinâmicos irreversíveis, isto é, aqueles que ocorrem fora do equilíbrio. Onsager foi o primeiro a descrever termodinamicamente que os fenômenos fora do equilíbrio se baseiam em uma relação recíproca entre uma *força motriz* e um *fluxo*.²⁰ A equação que relaciona o *fluxo unidirecional* de uma espécie i (J_i) com a força motriz (X_r) é expressa por:

$$J_i = \sum_{r=1}^n K_{ir} \dot{X}_r \quad (7.1)$$

onde

$$\dot{X}_r = \frac{\partial X}{\partial x} \quad (7.2)$$

e K_{ir} representa os coeficientes de Onsager, X é o potencial em questão e ∂X representa o seu gradiente. Nos processos envolvendo membranas, os gradientes mais importantes envolvem diferenças de concentração, pressão, temperatura e campo elétrico. Conseqüentemente, o tipo de aplicação (microfiltração, osmose reversa, pervaporação e diálise, por exemplo) depende intimamente da natureza da força motriz envolvida.

Para o transporte de um penetrante i , através de um filme polimérico, como resultado de apenas um gradiente de concentração, a Equação (7.1) pode ser reescrita na forma:

$$J_i = -K_{iu} \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (7.3)$$

onde μ_i^f é o potencial químico da espécie difundente, no filme, dado por:

$$\mu_i^f = \mu_i^{o,f} + RT \ln a_i^f \quad (7.4)$$

onde $\mu_i^{o,f}$ e a_i^f são, respectivamente, o potencial químico da espécie difundente no estado padrão e sua atividade no filme polimérico.

O coeficiente de Onsager ($K_{i\mu}$) pode ser relacionado com a concentração da espécie i no filme (C_i^f), através da relação empírica citada por Crank e Parker²¹ e Frisch:²²

$$K_{i\mu} = K C_i^f \quad (7.5)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade. Essa relação indica que o fluxo J_i é proporcional à concentração das espécies que difundem, para um gradiente de potencial químico constante.

Reescrevendo, então, a Equação (7.3), obtém-se:

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (7.6)$$

ou

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial (\mu_i^{o,f} + RT \ln a_i^f)}{\partial x} \quad (7.7)$$

à temperatura e pressão constantes; será constante [$\mu_i^{o,f} \neq f(x)$], logo:

$$J_i = -K C_i^f RT \frac{\partial \ln a_i^f}{\partial x} \quad (7.8)$$

ou

$$J_i = -K RT \frac{C_i^f}{a_i^f} \cdot \frac{\partial a_i^f}{\partial x} \quad (7.9)$$

Se a concentração da espécie difundente (C_i^f) for diretamente proporcional à sua atividade (a_i^f), então o termo $K RT \frac{C_i^f}{a_i^f}$ é constante, sendo denominado **coeficiente de difusão** (D_i). A Equação (7.9) pode ser então, escrita na forma:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \quad (7.10)$$

Essa condição de difusão é válida para um meio isotrópico (em qualquer ponto do sistema, sua estrutura e propriedades de difusão são as mesmas em qualquer direção) e é baseada na hipótese de que o fluxo da espécie difundente, através de uma unidade de área, é proporcional ao gradiente de concentração medido, normal a essa seção. A Equação (7.10) define a **Primeira Lei de Fick**.

Mas o que acontece quando D varia com a espessura da membrana? Vamos inicialmente considerar um elemento de volume retangular (Figura 7.5), onde no ponto P a concentração da espécie difundente é C_i^f :

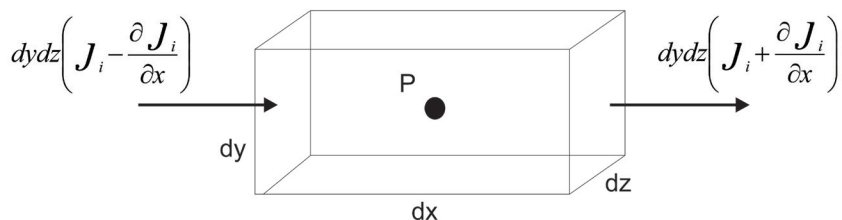


Figura 7.5 – Elemento de volume.

O aumento da velocidade da espécie difundente, na direção x, a partir das duas faces do elemento de volume, é dado por:

$$-dx \, dy \, dz \frac{\partial j_i}{\partial x} \quad (7.11)$$

Mas o aumento da quantidade de espécie difundente, no elemento de volume, no ponto P (x,y,z), é dado por:

$$dx \, dy \, dz \frac{\partial C_i^f}{\partial t} \quad (7.12)$$

Considerando o balanço de massa no elemento de volume, tem-se:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad (7.13)$$

Considerando a Equação (7.12) válida para o meio isotrópico ou para um volume diferencial do elemento analisado, pode-se reescrever a Equação (7.13) na forma:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial x^2} \quad (7.14)$$

que se define como a **Segunda Lei de Fick**. A Primeira e a Segunda Lei de Fick são o arcabouço teórico mais relevante para a determinação dos modelos matemáticos que são utilizados na descrição fenomenológica da permeação e da sorção do ponto de vista molecular.^{21,23}

Considere a Figura 7.6. Na maioria das aplicações de membranas, o transporte das pequenas moléculas, íons e partículas através da membrana varia em função da espessura da mesma. Ou seja, a concentração dessas espécies varia ao longo da espessura da membrana e, conseqüentemente, D varia com a concentração. Somente em casos específicos a concentração da espécie difundente não varia com a espessura da membrana, o que define o estado estacionário.

Imagine então que tivéssemos várias amostras de uma mesma membrana, mas com diferentes espessuras, e medíssemos o coeficiente D de uma certa molécula. Se os valores de D forem diferentes, significa que D depende da concentração ao longo da membrana, o que pode ser interpretado como a presença de heterogeneidades, mudanças morfológicas e a presença de defeitos. Portanto, se faz necessário determinar um valor de D que seja uma média dos valores que variam ponto a ponto ao longo da espessura da membrana. Pode-se notar pela Figura 7.6 que se houver tempo suficiente para que o processo se desenvolva, o estado estacionário poderá ser atingido.

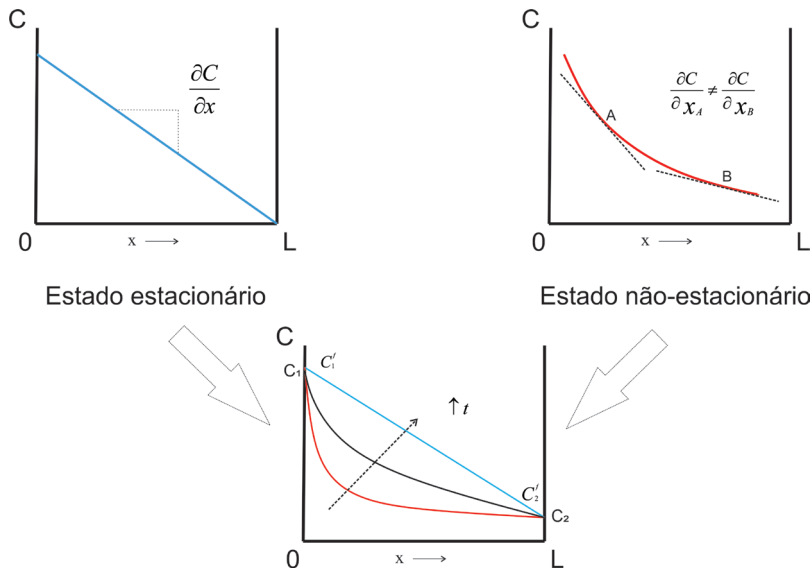


Figura 7.6 – Distinção entre os regimes estacionários e não estacionários em uma membrana.

Se a concentração da espécie difundente varia ao longo da espessura da membrana, então o termo $KRT \frac{C_i^f}{a_i^f}$ da Equação (7.9) não é constante. Vamos então, desta vez, definir o coeficiente de difusão $D_i = KRT$, obtendo-se:

$$J_i = -D_i \frac{C_i^f}{a_i^f} \frac{\partial a_i^f}{\partial x} \quad (7.15)$$

Se a espécie difundente tiver tempo suficiente para difundir ao longo da membrana, o estado estacionário de transporte será atingido (Figura 8.6). Então, podemos integrar a Equação (7.15) em relação à espessura da membrana:

$$\int_0^L J_i \cdot dx = \int_{a_1^f}^{a_2^f} -D_i \left(\frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f \quad (7.16)$$

Lembrando que D é uma função da concentração, $D = f \left(\frac{C_i^f}{a_i^f} \right)$, vamos definir um coeficiente médio de difusão (\bar{D}_i):

$$\bar{D}_i = \frac{\int_{a_1^f}^{a_2^f} D_i \left(\frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f}{\int_{a_1^f}^{a_2^f} \left(\frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f} \quad (7.17)$$

Combinando com a Equação (7.16) e integrando:

$$J_i \cdot L = -\bar{D}_i \int_{a_1^f}^{a_2^f} \left(\frac{C_i^f}{a_i^f} \right) da_i^f \quad (7.18)$$

O aparente problema da Equação (7.18) é a impossibilidade de se determinar a atividade da espécie difundente (a_i^f) no interior da membrana. Perera e Heertjes²⁴ propuseram como solução que, no equilíbrio, pode-se admitir que em qualquer ponto da espessura da membrana, a atividade do difundente no interior da membrana será igual à sua atividade no exterior da membrana $a_i^f = a_i^s$. Logo, podemos reescrever a Equação (7.18) como:

$$J_i \cdot L = -\bar{D}_i \int_{a_1}^{a_2} \left(\frac{C_i^f}{a_i^s} \right) da_i^s \quad (7.19)$$

A Equação (7.19) é bastante importante do ponto de vista experimental, pois ela reúne as três principais propriedades de transporte em membranas: a difusão (\bar{D}_i), a permeação (J_i) e a sorção (C_i^f). No caso da sorção, a partir de medidas independentes, pode-se calcular, no equilíbrio, a função $C_i^f = f(a_i^s)$ (Figura 7.7b). Dessa forma, pode-se verificar que a atividade da espécie é diretamente proporcional à sua concentração, e a constante de proporcionalidade entre eles é o coeficiente de atividade: $a_i = \gamma_i \cdot C_i$ (no caso da idealidade, $\gamma \rightarrow 1$, Figura 7.7a). No ensaio de sorção, quando a membrana está em equilíbrio com o meio, há uma concentração máxima possível da espécie difundente a ser sorvida. Termodinamicamente, a membrana se encontra em equilíbrio com o meio externo e as energias de Gibbs se igualam ($G_i^f = G_i^s$). Consequentemente, os potenciais químicos e a atividade da espécie difundente se igualam ($\mu_i^f = \mu_i^s$ e $a_i^f = a_i^s$).

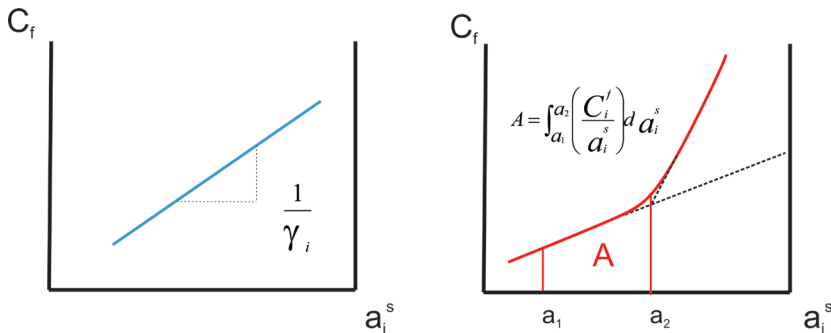


Figura 7.7 – (a) Relação entre a concentração e a atividade do permeante; (b) determinação gráfica da função $C_i^f = f(a_i^s)$.

Do ponto de vista prático, o conhecimento prévio das propriedades de transporte nas membranas permite utilizá-las para a verificação do desempenho do processo de separação. Os conceitos de seletividade (ou permeseletividade) e fator de separação são amplamente empregados na caracterização de membranas, especialmente envolvendo gases e vapores.^{25,26} Considerando a separação de dois componentes i e j , a seletividade de uma membrana pode ser expressa por:

$$S_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (7.20)$$

A busca pelo desenvolvimento de membranas com melhor desempenho tem sido focada na combinação de uma elevada taxa de fluxo ou permeação e uma elevada seletividade. Como vimos, o surgimento das membranas assimétricas contribuiu muito para esse objetivo, mas na prática o que se busca é um melhor equilíbrio entre a seletividade e a permeabilidade em uma determinada aplicação.

Dependendo das condições experimentais, é mais adequado se utilizar o fator de separação para avaliar a capacidade de separação de membranas:

$$\alpha_{i,j} = \frac{X_i^p X_j^a}{X_j^a X_i^p} \quad (7.21)$$

onde X é a fração molar dos componentes e os sobrescritos a e p indicam a alimentação e o permeado.

7.3.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM MEMBRANAS DENSAS E ASSIMÉTRICAS

Como vimos no tópico anterior, os modelos matemáticos que auxiliam na compreensão dos fenômenos de transporte em membranas apresentam um arcabouço teórico respaldado pelos processos termodinâmicos fora do equilíbrio, ou irreversíveis. Entretanto, do ponto de vista fenomenológico, se faz necessária a compreensão de como os aspectos macroscópicos e microscópicos influenciam o transporte de espécies através das membranas. Ou seja, como as características estruturais e de composição das membranas, juntamente com a natureza físico-química das espécies permeantes afetam as propriedades de transporte. Para tal, foram propostos mecanismos que procuram abarcar a natureza macro e microscópica das membranas e dos permeantes com a termodinâmica.

Em geral, os mecanismos podem ser classificados em função da estrutura da membrana. Nas membranas densas, o mecanismo principal é o modelo de solução-difusão. Já nas membranas porosas (assimétricas), o modelo predominante é o de fluxo através de poros.

a) Modelo de solução-difusão²⁷

Em membranas densas e sem defeitos, a permeação das espécies se dará através dos volumes livres disponíveis na matriz polimérica. Esses volumes livres possuem dimensões moleculares, o que torna as membranas densas as mais indicadas para separação de gases e vapores. A Tabela 7.2 apresenta os valores médios dos diâmetros cinéticos dos gases e vapores mais importantes em PSM.

Tabela 7.2 – Diâmetro cinético de moléculas valoradas em PSM²⁶

Gás	Diâmetro cinético (nm)
Hidrogênio (H ₂)	0,29
Hélio (He)	0,26
Oxigênio (O ₂)	0,35
Nitrogênio (N ₂)	0,36
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,33
Metano (CH ₄)	0,38
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	0,36
Água (H ₂ O)	0,26

O modelo de solução-difusão se baseia em três etapas (Figura 7.8):

- 1) a sorção das espécies presentes na superfície da membrana, no lado de maior concentração/pressão (alimentação);
- 2) a difusão das espécies ao longo da espessura da membrana, sob a ação do gradiente de potencial;
- 3) a dessorção das espécies no lado de menor concentração/pressão (permeado).

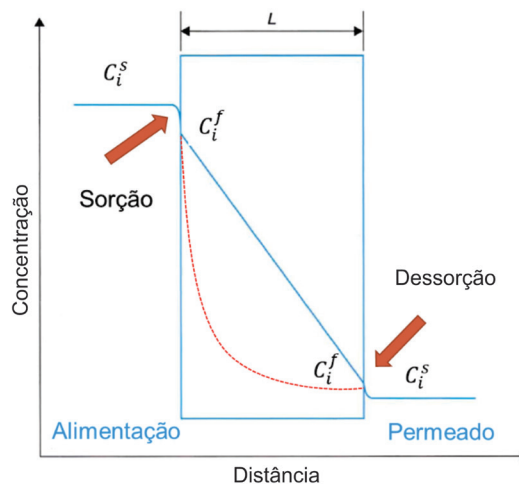


Figura 7.8 – Representação do modelo de solução-difusão.

Uma importante medida é dada pelo coeficiente de partição (K_i), a razão entre as concentrações da espécie no interior da membrana e na superfície da mesma $\left(K_i = \frac{C_i^f}{C_i^s} \right)$. O coeficiente de partição é uma medida da capacidade sortiva do perme-

ante em relação ao meio no qual este permeará. Podemos então definir o *coeficiente de permeabilidade* (P_i) por:

$$P_i = D_i \cdot K_i = D_i \cdot \frac{C_i^f}{C_i^s} \quad (7.22)$$

e reescrever a Equação (7.10) na forma:

$$J_i = -D_i K_i \frac{\partial C_i^s}{\partial x} = -P_i \frac{\partial C_i^s}{\partial x} \quad (7.23)$$

Integrando a Equação (7.21) na condição de estado estacionário, temos que:

$$J_i \cdot L = -\int_{a_1}^{a_2} P_i dC_i^s \quad (7.24)$$

Da mesma maneira que analisamos no caso de D , P_i pode variar com a concentração da espécie ao longo da espessura da membrana. Logo, definimos de maneira análoga à D um valor médio de P_i como:

$$\bar{P}_i = \frac{\int_{C_1}^{C_2} P_i dC_i^s}{\int_{C_1}^{C_2} dC_i^s} \quad (7.25)$$

Substituindo a Equação (7.24) na Equação (7.23), resulta em:

$$J_i \cdot L = -\bar{P}_i \int_{C_1}^{C_2} dC_i^s = -\bar{P}_i \Delta C_i^s \quad (7.26)$$

Dessa forma, a partir de medidas de fluxo, pode-se determinar o valor médio do coeficiente de permeação. Se considerarmos que a atividade da espécie i (a_i), a uma dada temperatura, é dada pela razão entre a sua pressão de vapor ($p_i(T)$) e a pressão de vapor quando pura ($p_i^0(T)$), a Equação (7.9) pode ser reescrita na forma:

$$J_i = -KRT \frac{C_i^f}{p_i(T)} \frac{dp_i(T)}{dx} \quad (7.27)$$

Essa equação permite uma importante abordagem em termos das variáveis de transporte. A Lei de Henry estabelece uma relação entre C_i e p_i através da relação $C_i =$

$S_i \cdot p_i$, onde S_i é o coeficiente de solubilidade da espécie i . Portanto, se definirmos o coeficiente de difusão (D_i) como $D_i = KRT$ e inserindo a Lei de Henry (considerando que $C_i = C_i^f$) na Equação (7.26), temos que:

$$J_i = -D_i S_i \frac{dp_i(T)}{dx} \quad (7.28)$$

Comparando a Equação (7.27) com a Equação (7.23), podemos então definir uma das relações mais importantes no campo de membranas, que é:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (7.29)$$

Então, a Equação (7.27) resulta em:

$$J_i \cdot L = - \int_{p_1}^{p_2} P_i dp_i(T) \quad (7.30)$$

$$J_i \cdot L = P_i \cdot \Delta p_i(T) \quad (7.31)$$

Logo, a Equação (7.29) pode ser empregada para o cálculo do coeficiente de permeação de uma espécie i a partir da separação entre duas fases gasosas.

Se consideramos que o valor de D_i é constante, podemos obter a solução da 2ª Lei de Fick para o regime estacionário. Essa abordagem é importante, pois sabemos que é necessário um período de tempo para que o regime transiente de difusão atinja o estado estacionário. Inicialmente, se estabelecem 3 condições de contorno: 1ª) a concentração do permeante na superfície da membrana é igual ao produto do coeficiente de partição e da concentração na fase alimentação ($C_i^f(0, t) = K_i \cdot C_i^s$); 2ª) a concentração do permeante na fase permeada é igual a zero ($C_i^f(L, t) = K_i \cdot C_i^s = 0$); 3ª) a concentração do permeante na membrana no tempo zero é igual a zero ($C_i^f(x, 0) = 0$).

Podemos descrever o fluxo de permeante que atravessa uma área A em um intervalo de tempo t , em termos de quantidade de permeante (qt), da seguinte forma:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i^f}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (7.32)$$

$$q_t = -AD_i \left(\frac{\partial C_i^f}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (7.33)$$

A resolução da 2ª Lei de Fick a partir das condições de contorno descritas anteriormente foi proposta por Crank e Park:²¹

$$q_t = \frac{D_i K_i C_i t A}{L} - \frac{L K_i C_i A}{6} \quad (7.34)$$

Utilizando a definição do coeficiente de permeação (Equação 7.22):

$$q_t = \frac{P_i C_i A}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D_i} \right) \quad (7.35)$$

Note que o termo $\left(\frac{L^2}{6D_i} \right)$ tem unidade de tempo. Em um ensaio de permeação de uma membrana ao longo do tempo, a Figura 7.9 apresenta um gráfico típico desta medida.

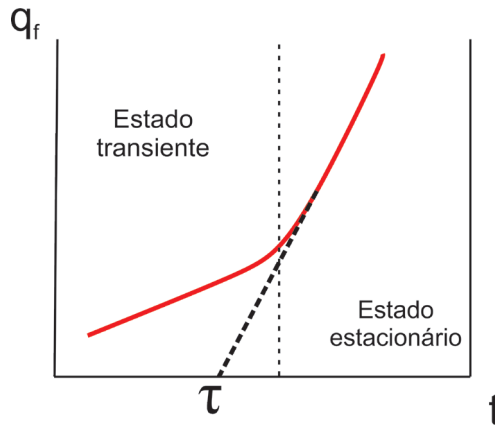


Figura 7.9 – Método gráfico para a determinação do retardo temporal (*time lag*) τ .

O valor de τ corresponde à extrapolação da região linear da curva (estado estacionário), sendo denominado de *retardo temporal (time lag)*.²⁵ Conhecendo-se o valor de τ , podemos determinar o coeficiente de difusão através da relação:

$$D_i = \frac{L^2}{6\tau} \quad (7.36)$$

Já a partir do coeficiente angular (dq_t/dt) no regime estacionário, podemos determinar o valor do coeficiente de permeação através de:

$$P_i = \frac{dq_t}{dt} \cdot \frac{L}{AC_i} \quad (7.37)$$

b) Modelo de Knudsen^{6,284}

As membranas assimétricas possuem duas características importantes que influenciam suas propriedades de permeação e seletividade em processos de separação de gases: espessura e a morfologia (presença de poros e/ou defeitos) da camada superficial.

Em termos de difusão, a taxa de permeação de componentes através de uma membrana é inversamente proporcional à sua espessura. Consequentemente, as membranas assimétricas apresentam permeabilidade mais elevada quando comparadas às porosas simétricas, uma vez que o transporte do permeante é controlado pela sua fina camada superficial.

Se considerarmos que a estrutura microporosa da camada densa superficial pode ser descrita como capilares tubulares, com distribuição normal de tamanho de poros, os modelos matemáticos propostos irão levar em conta o diâmetro médio dos poros (r_p) e o comprimento do caminho livre para os penetrantes difundirem (λ). Sendo assim, para um determinado gás à temperatura constante, λ pode ser calculado pela Equação (7.38):

$$\lambda = \frac{K_B T}{2^{1/2} \pi \sigma^2 p} \quad (7.38)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, σ = diâmetro de colisão da molécula do gás contra a parede do poro e p a pressão do sistema.

O número de Knudsen (Kn), relaciona a mobilidade das moléculas do permeante e o diâmetro médio dos poros:

$$Kn = \frac{\lambda}{2r_p} \quad (7.39)$$

onde r_p = diâmetro médio do poro.

De acordo com a Equação (7.38), quando $Kn \geq 10$, λ é maior que o diâmetro do poro. Logo, a mobilidade das moléculas é elevada e o número de choques entre as moléculas e a parede dos poros é incrementada durante a permeação. Nas regiões com essas características estruturais, o mecanismo de transporte predominante é a difusão de Knudsen:

$$J_K = \frac{2r_p A_p}{3RT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\Delta p}{l_p} \quad (7.40)$$

4 Este tópico foi baseado na Tese de Doutorado de Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch, intitulada *Desenvolvimento de membranas assimétricas de polieterimida e estudo comparativo pós modificação bioinspirada*. IQSC-USP.

onde A_p é a área do poro, l_p é o comprimento do poro, Δp é a variação de pressão do sistema, R a constante dos gases e M a massa molar do gás.

Por outro lado, quando $Kn \leq 0,001$, λ é muito pequeno. Isso resulta em uma baixa mobilidade das moléculas do permeante, indicando que λ é menor que o diâmetro do poro. Como consequência, os choques predominantes nessas regiões ocorrem entre as próprias moléculas. Nas regiões com essas características, o mecanismo de transporte predominante é o fluxo viscoso, regido pelo modelo de Hagen–Poiseuille:

$$J_v = \frac{r_p^2 A_p P}{8\mu RT} \frac{\Delta p}{l_p} \quad (7.41)$$

onde μ é a viscosidade do gás e p é a expansão do gás durante permeação.

Contudo, pode haver regiões com características intermediárias em processos de permeação de gases, resultando na contribuição de mais de um mecanismo de transporte. Quando o valor Kn se encontra na faixa $0,1 \leq Kn \leq 10$, as dimensões de λ e r_p são comparáveis, indicando a coexistência dos choques tanto entre as moléculas, quanto entre as moléculas e parede de poro. Consequentemente, haverá a contribuição tanto de fluxo viscoso de Hagen-Poiseuille quanto da difusão de Knudsen.

Uma terceira contribuição ainda pode ocorrer, em casos em que $0,001 \leq Kn \leq 0,1$, onde a mobilidade molecular é extremamente baixa. Nesses casos, o transporte de moléculas ocorre por um fenômeno chamado de deslizamento, descrito por Loeb.²⁹ Nesse mecanismo as moléculas “escorregam” pelas paredes dos poros sob um gradiente de pressão caracteristicamente baixo.

$$J_s = \frac{r_p A_p}{RT} \left(\frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} \frac{\Delta P}{l_p} \quad (7.42)$$

Para gases condensáveis e sob condições específicas, o mecanismo de deslizamento ocorre com a inicial adsorção das moléculas nas paredes dos poros e a difusão ocorre através desta fase condensada, chamada de difusão superficial.

A extensão em que cada tipo de mecanismo influencia a taxa de permeação total dependerá das características do processo e do sistema. É importante ressaltar que, em sistemas nos quais a faixa de pressão Δp empregada durante o processo for significativamente ampla, os três mecanismos devem ser considerados. Em outros casos, apenas o mecanismo difusivo-convectivo deve ser considerado.^{30–32}

Com a intenção de descrever mais amplamente o fenômeno da permeação de gases por membranas microporosas assimétricas, combinações das contribuições de cada mecanismo são feitas mediante ajustes e formalismos matemático.³⁰ O emprego dessas equações requer informações específicas sobre as membranas, propriedades, como a porosidade superficial e diâmetro médio de poro. O que, eventualmente, pode dificultar sua aplicação.

7.4 CORRELAÇÃO ESTRUTURA VERSUS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

As propriedades de transporte nas membranas poliméricas são fortemente dependentes da natureza macromolecular dos materiais poliméricos. Do ponto de vista difusional, se faz necessária a existência de espaços vazios com tamanhos suficientes para que as espécies difundentes percorram seu caminho difusional ao longo da membrana. A formação desses espaços é dependente de como as cadeias poliméricas se movem, e a dinâmica destes movimentos é por sua vez dependente de diversos fatores, como a composição, configuração e conformação das cadeias, além da temperatura, a presença de domínios cristalinos, dentre outros.^{25,33,34} Logo, entender como a dinâmica macromolecular se procede é parte importante do entendimento da correlação entre a estrutura e as propriedades de transporte nas membranas poliméricas.

A IUPAC define polímeros como uma substância de elevada massa molar cuja estrutura se baseia na múltipla repetição, real ou conceitual, de unidades oriundas de moléculas de baixa massa molar.³⁵ Devido a essa natureza, polímeros podem ser obtidos com diferentes composições, configurações e conformações. Consequentemente, a estrutura da membrana polimérica será dependente dessas características. Dentre essas, duas são fundamentais para a correlação entre a estrutura e as propriedades de transporte:

a) Morfologia Cristalina versus Amorfa

Cadeias poliméricas com elevado grau de regularidade (isotáticas e sindiotáticas,⁵ ausência de grupos laterais volumosos e ramificações, por exemplo) podem se conformar em uma estrutura compacta, ordenada e tridimensional, originando um cristal polimérico³⁶ (Figura 7.10a). Dependendo da história de processamento, os polímeros podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, como monocristais e esferulitos. Considerando o alto grau de coesão molecular nesses cristais, o número de espaços vazios disponíveis é extremamente baixo e consequentemente, pode-se assumir que não ocorre a difusão de pequenas moléculas através de cristais poliméricos.²⁵

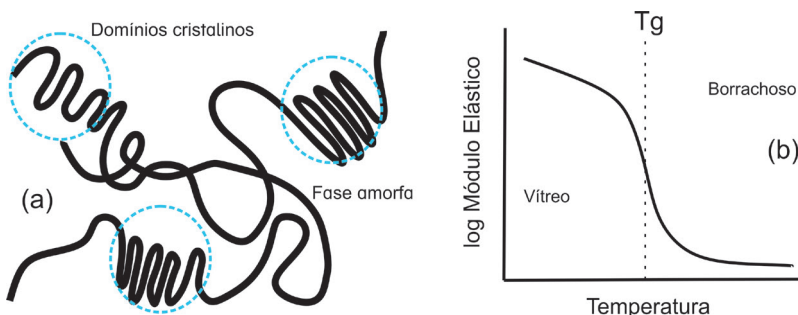


Figura 7.10 – (a) Morfologia de um polímero semicristalino; (b) Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).

- 5 A taticidade define a maneira em que os grupos laterais de uma unidade repetitiva se arranjam em relação ao eixo da cadeia polimérica. Quando os grupos se arranjam no mesmo lado define-se uma configuração isotática. No caso dos grupos se disporem em lados diferentes alternadamente tem-se a configuração sindiotática. A ausência de ordenamento neste arranjo define a configuração atática.

Por outro lado, diversos polímeros não possuem os requisitos de regularidade para formarem cristais, os quais são definidos como amorfos. Sabemos que a temperatura tem um papel fundamental sobre o comportamento físico de polímeros. Em temperaturas suficientemente baixas todos os polímeros são rígidos ou vítreos. Quando a temperatura aumenta, ocorre a transição do comportamento vítreo para o borrachoso, definida como transição vítrea. A faixa de temperatura na qual ocorre essa transição é definida como temperatura de transição vítrea (T_g), Figura 7.10b. Acima dessa temperatura, as cadeias poliméricas são capazes de se movimentar de modo coordenado e em longo alcance (da ordem de 30-50 átomos da cadeia principal).³⁷ Esse elevado grau de mobilidade acarreta um significativo aumento na formação de vazios que podem ser ocupados transientemente pelas moléculas do difundente. Nesse ponto é importante salientar que se as cadeias apresentarem elevado impedimento para a mobilidade molecular, como no caso de um elevado grau de reticulação (típico de polímeros termorrígidos), a transição vítrea é praticamente nula. Portanto, podemos concluir que em matrizes poliméricas amorfas ou com elevado grau de amorficidade o coeficiente de difusão das espécies difundentes será maior do que para as mesmas matrizes semicristalinas.

b) Borrachoso versus Vítreo

Vimos anteriormente que com a variação da temperatura, o comportamento macromolecular sofre uma importante alteração a partir da T_g . Diversas teorias foram propostas para se entender a dinâmica molecular na transição vítrea. Dentre as mais conhecidas, pode-se citar a Teoria do Volume Livre (TVL), a Teoria Cinética e a Teoria de Gibbs-DiMarzio. Do ponto de vista teórico, a TVL é a mais coerente para a explicação dos fenômenos de transporte em polímeros, e por isso será discutida em detalhes neste capítulo.³⁸

A TVL pressupõe a existência de volumes livres (ou volumes não ocupados pelas cadeias poliméricas) presentes no volume total do sistema. Na Figura 7.11a, o volume livre está representado pela região branca. A presença desse volume permite que dinamicamente as cadeias tenham um vazio adjacente possível de ser ocupado, e conseqüentemente, possam alterar a sua conformação. No caso de pequenas moléculas, uma diminuição contínua da temperatura permitiria determinar qual o volume livre intrínseco disponível ao se atingir 0 K (Vf_0 na Figura 7.11b). A diferença entre o volume ocupado pelas moléculas (região na cor azul nas Figuras 7.11a e b) e o volume total do sistema (lembrando que a mobilidade molecular cessa a 0 K) seria Vf_0 . Agora, no caso de um polímero que esteja acima da T_g , suas cadeias apresentam uma elevada mobilidade molecular por conta de um elevado volume livre. Além disso, enquanto se movem, as cadeias produzem um volume livre excluído (ou volume livre de excesso), que transitoriamente não pode ser ocupado pelas cadeias vizinhas (indicada na cor lilás na Figura 7.11a). Se resfriarmos esse polímero, os volumes livres começarão a contrair, resultando em uma diminuição da mobilidade das cadeias.³⁹

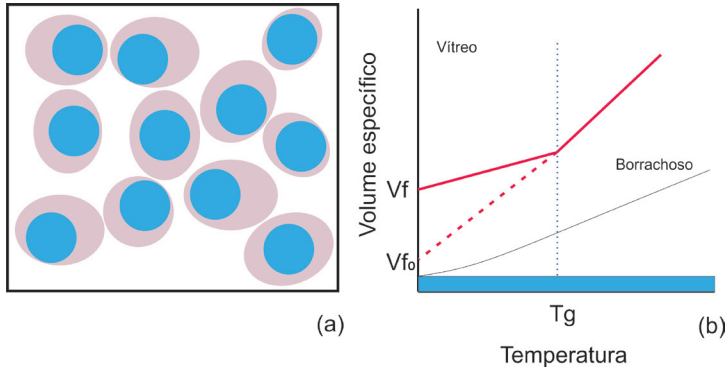


Figura 7.11 – (a) Esquema dos volumes presentes em um sistema polimérico: em azul – volume ocupado pelo polímero; em lilás – volume livre de excesso; em branco – volume livre; (b) Relação entre volume-temperatura em polímeros, onde V_f é o volume livre disponível e V_{f_0} é o volume livre intrínseco). Figura adaptada com a autorização da referência.³⁹

Para temperaturas abaixo da T_g , as cadeias ainda apresentam um certo grau de mobilidade térmica que impede a minimização da entropia local, ou seja, as cadeias não têm tempo suficiente para se conformarem ao menor nível energético. Dessa forma, o volume livre disponível para a difusão de pequenas moléculas (V_f na Figura 7.11b) seria dado pela soma de V_{f_0} e o volume livre de excesso. Logo, se fosse possível continuar o resfriamento até se atingir 0 K, o volume livre obtido não seria V_{f_0} , já que as cadeias poliméricas ainda se movimentam localmente, ao nível de pequenos segmentos de cadeia e seus grupos laterais. Assim, com o tempo, as cadeias conseguiriam atingir seu menor grau entrópico, alcançando finalmente o menor volume livre disponível. Esse processo de densificação ou empacotamento da fase amorfa abaixo da T_g é a base do fenômeno do envelhecimento físico (*ageing*) em polímeros e contribui significativamente para a alteração nos processos difusionais em materiais poliméricos.⁴⁰ Portanto, fica evidente que os processos de transporte são significativamente diferentes quando ocorrem acima ou abaixo da T_g .

Cohen e Turnbull foram os primeiros a propor a hipótese de que pequenas moléculas dependeriam dos volumes livres para difundirem em uma matriz polimérica vítrea. Uma molécula do penetrante é incapaz de se difundir até que seja disponibilizado um vazio em sua vizinhança. Quando esse vazio atinge o tamanho crítico, a molécula “salta”, ocupando esse volume. O consequente vazio deixado pela molécula pode então ser ocupado por outra molécula, dando sentido ao caminho difusional. Inicialmente, Cohen e Turnbull propuseram que a formação dos vazios tinha origem na flutuação térmica associada à mobilidade das cadeias abaixo da T_g .^{41,42} Entretanto, Macedo e Litovitz⁴³ e Chung⁴⁴ propuseram que a formação dos vazios dependia de uma energia de ativação. Logo, a difusão de um permeante pode ser relacionada com a capacidade de formação de vazios pela relação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7.43)$$

onde D_0 é a constante de difusão independente da temperatura, Ea é a energia de ativação para o salto difusional de uma molécula para o vazio vizinho, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Logo, a energia de ativação para a formação do vazio adjacente para o salto difusional é dada por:

$$E_a = CED \cdot d^2 \pi \frac{\lambda}{4} \quad (7.44)$$

onde CED é a densidade de energia coesiva e λ é o comprimento equivalente ao vazio disponível para o salto. Perceba que o argumento $d^2 \pi \frac{\lambda}{4}$ tem unidade dimensional de volume (m^3) e representa o volume de vazios disponíveis para o salto difusional.

Dessa forma, podemos concluir que a natureza vítrea ou borrachosa das matrizes poliméricas irá impactar significativamente no processo de sorção de pequenas moléculas. Quando a sorção ocorre em uma matriz borrachosa, a elevada mobilidade molecular das cadeias leva a um comportamento termodinamicamente similar a um líquido (*liquid-like*). Isso significa que não há a existência de volumes livres de excesso, como ocorre no polímero vítreo. Logo, o comportamento da sorção à temperatura constante (isoterma de sorção) pode ser descrito pela Lei de Henry: $C = K \cdot p$, onde C é a concentração sorvida, K é a constante de Henry e p é a pressão (curva azul na Figura 7.12a). A curva da isoterma é essencialmente linear para baixas pressões e, o aumento da pressão leva a um processo de inchamento da matriz polimérica, acarretando um desvio da linearidade.

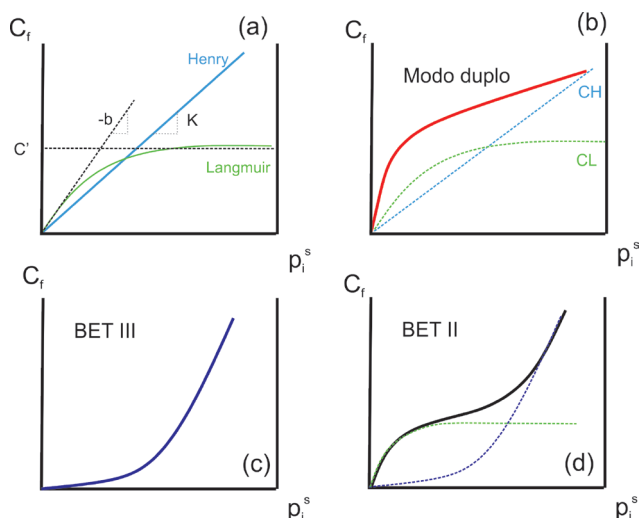


Figura 7.12 – Diferentes tipos de isotermas de sorção: (a) Modelo de Henry e de Langmuir; (b) Modelo de Modo-Duplo; (c) Modelo BET III; e (d) Modelo BET II.

Para polímeros vítreos, o volume livre de excesso tem um importante papel sobre a sorção. Tipicamente, a curva da isoterma para essa classe de polímeros é côncava, representada pela curva vermelha na Figura 7.12b. As moléculas ao serem sorvidas na matriz polimérica tendem a ocupar os volumes livres intrínsecos (supondo que estes volumes tenham dimensões compatíveis com o sorvido). Como existe um volume livre de excesso, este também passa a ser ocupado pelas moléculas. Se considerarmos que os volumes livres intrínsecos se comportam como vazios no equilíbrio, podemos então descrever a sorção das moléculas pela Lei de Henry. Já para os volumes livre de excesso, podemos propor o uso da isoterma de Langmuir para a sorção nestes sítios, uma vez que há uma similaridade entre a natureza não relaxada dos volumes livres de excesso e de um vidro fora do equilíbrio, como proposto por Langmuir (curva verde na Figura 7.12a). Então, a sorção nessa matriz polimérica vítrea pode ser descrita como:

$$C = C_H + C_L \quad (7.45)$$

onde C_H é a concentração sorvida na região em equilíbrio e C_L é a concentração sorvida na região fora do equilíbrio.

Como

$$C_H = K.p \quad (7.46)$$

$$C_L = \frac{C'.b.p}{1 + b.p} \quad (7.47)$$

onde C' é a constante de capacidade de Langmuir e b é a constante de afinidade de Langmuir. As linhas tracejadas na Figura 7.12a descrevem como os termos da Equação (7.47) podem ser obtidos graficamente. Podemos então definir o chamado Modelo de Sorção Dual ou Modelo de Sorção Modo-Duplo:^{45,46}

$$C = K.p + \frac{C'.b.p}{1 + b.p} \quad (7.48)$$

O Modelo de Modo-Duplo (Figura 7.12b) é muito útil na descrição da sorção de gases em membranas sob uma ampla gama de pressões (até ~ 30 atm). Em polímeros vítreos cuja estrutura apresente volumes livres intrínsecos com dimensões consideráveis, como no caso dos PIM, o modelo dual também pode ser empregado para a análise da sorção de líquidos de baixa massa molar.⁴⁷

Evidentemente, dependendo da complexidade do sistema, membranas podem apresentar isotermas de sorção com características distintas das descritas pela Lei de Henry ou o Modo-Duplo. Podemos citar as isotermas BET⁶ do tipo III e tipo II, conforme descrito nas Figuras 7.12c e d, respectivamente.

6 BET é o acrônimo de Brunauer, Emmett e Teller, pesquisadores que de forma independente propuseram a teoria que recebe o nome dos três, a partir de derivações da teoria de Langmuir para a sorção.

A isoterma BET tipo III está associada ao processo de plastificação da matriz polimérica. Na medida que as moléculas são sorvidas, estas são capazes de solubilizar os segmentos das cadeias poliméricas, elevando a mobilidade local. Isso leva a um aumento adicional no volume livre (volume livre de plastificação), disponibilizando novos sítios para a conseqüente sorção de novas moléculas, resultando em um contínuo aumento da concentração sorvida, como visto na Figura 7.12c. Já a isoterma BET tipo II é observada em polímeros vítreos cujas moléculas de penetrante apresentam elevada afinidade química.⁴⁸ Graficamente, a isoterma BET tipo II é uma combinação das etapas iniciais de uma isoterma de sorção em modo duplo com a isoterma BET tipo III (Figura 7.12d). Em termos estruturais, a sorção ocorre de modo similar ao observado na sorção em modo duplo. Com o aumento da concentração sorvida e da pressão, graças à elevada afinidade entre o penetrante e o polímero, inicia-se o processo de plastificação associado à isoterma BET tipo III.

Voltando à sorção em modo duplo, uma importante correlação pode ser obtida ao se combinar sua isoterma e a cinética Fickiana.⁴⁹ Em um ensaio de sorção, podemos registrar o ganho de massa da membrana em função da quantidade de penetrante sorvida. Esse ganho de massa pode ser acompanhado gravimetricamente (sorção de líquidos) ou através do decaimento da pressão (no caso de gases e vapores).⁷ Supondo que não ocorra a plastificação do polímero, a isoterma apresentará um platô em sua curva, indicando que o equilíbrio da sorção foi alcançado, Figura 7.13a. Definindo a razão entre a massa sorvida do permeante no tempo t (m_t) e a massa sorvida no equilíbrio (m_∞), podemos descrever a sorção do permeante para tempos curtos (região linear) em um cilindro por:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 4\sqrt{\frac{D.t}{l^2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left[\frac{n.l}{2\sqrt{D.t}} \right] \right\} \quad (7.49)$$

onde n é o número de moléculas e erfc é o complemento da função erro.

Para tempos longos (inclui a região do platô), temos:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)\pi^2} \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D.t}{l^2} \right] \quad (7.50)$$

7 Se soubermos a diferença de pressão entre o início do ensaio e o equilíbrio, a quantidade ou massa de gás ou vapor sorvido pode ser calculada através da Lei dos Gases.

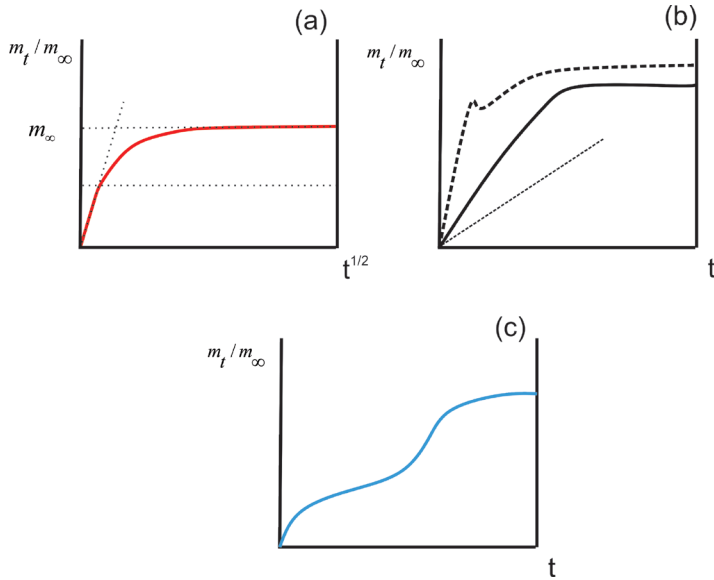


Figura 7.13 – Isotermas de sorção: a) Fickiana; b) Anômala (a curva linear representa o Caso II); c) Super Caso II.

Dessa forma, o coeficiente de difusão pode ser determinado a partir de um ensaio de sorção. Se assumirmos que D é constante ao longo do tempo e que a metade da quantidade sorvida ($\frac{m_t}{m_\infty} = 0,5$) ocorre em $t_{1/2}$, a resolução da Equação (7.50) resulta em:

$$D = \frac{0,0492.l^2}{t_{1/2}} \quad \text{para sorção em ambas as faces da membrana} \quad (7.51)$$

$$D = \frac{0,1968.l^2}{t_{1/2}} \quad \text{para sorção em apenas uma face da membrana} \quad (7.52)$$

Do ponto de vista prático, dependendo da forma geométrica do sistema, o valor de D pode ser calculado a partir dos seguintes modelos apresentados na Tabela 7.3. Nesse ponto, devemos ressaltar que o cálculo deverá ser realizado na região linear da curva $\frac{m_t}{m_\infty}$ versus \sqrt{t} até $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$. Isso se deve ao fato de que as frentes de sorção do penetrante oriundas das diferentes faces da membrana se encontram em aproximadamente $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$. A partir de então, considera-se que o fluxo do permeante está plenamente desenvolvido. No caso de os dados experimentais não manterem a linearidade antes de $\frac{m_t}{m_\infty} \cong 0,5$, indica que o comportamento da sorção não é Fickiano,

indicando um comportamento anômalo ou não Fickiano, o qual será descrito a seguir.

Tabela 7.3 – Principais relações de sorção dependente da geometria

Geometria	m_t / m_∞
Plana	$\frac{8}{l} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$
Cilíndrica	$\frac{4}{r} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$
Esférica	$\frac{6}{r} \sqrt{\frac{D \cdot t_{1/2}}{\pi}}$

7.4.1. TRANSPORTE NÃO FICKIANO OU ANÔMALO ^{34,50}

Como vimos anteriormente, sistemas poliméricos podem atingir níveis consideráveis de heterogeneidade em sua estrutura interna devido à relaxação macromolecular. A presença e distribuição de domínios cristalinos e partículas, incluídas as de aspecto nanométrico, além da presença de defeitos (geralmente oriundos do processo de preparação e da história de processamento), também influenciam a natureza do transporte de modo a afastá-lo do comportamento Fickiano. Consequentemente, em diversos sistemas a quantidade sorvida não é proporcional à raiz quadrada do tempo, como visto no transporte Fickiano. A Figura 7.13 mostra alguns exemplos de isotermas de sorção não Fickiana.

O comportamento não Fickiano pode ser generalizado pela expressão:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = Kt^n \quad (7.53)$$

onde K é uma constante que depende da geometria do sistema (vide Tabela 7.3). Quando $n = 1/2$, o comportamento é Fickiano. Para valores entre 0,5 e 1 ($0,5 < n < 1$), Haga definiu o chamado comportamento anômalo.⁵¹ Como vimos anteriormente, a difusão Fickiana é dependente da disponibilidade de vazios para o salto difusional, ou

seja, da flutuação local das cadeias abaixo da T_g . No caso do comportamento anômalo, o emaranhamento (*entanglements*) das cadeias poliméricas tem um importante papel. Ao contrário do caso Fickiano, onde a mobilidade macromolecular é localizada em segmentos da cadeia, a dinâmica dos emaranhamentos é mais complexa. De fato, a dinâmica macromolecular associada à mobilidade dos emaranhamentos é a base do *modelo de reptação*, proposto por Pierre-Gilles de Gennes.⁸⁵² Logo, no caso anômalo, há uma contribuição da reptação das cadeias e emaranhados na disponibilidade de novos vazios e na forma como a frente de propagação do fluxo sorvido se desenvolve. Ou seja, durante a sorção, ocorre um intenso e rápido processo de inchamento das cadeias e emaranhados, cuja reptação gera vazios difusionais capazes de permitir o desenvolvimento da frente de sorção. Para $n = 1$, a sorção é definida como Caso II.⁵³ Esse mecanismo estabelece que o fluxo do permeante ocorre de maneira rápida, levando a um inchamento significativo das cadeias e emaranhados. A intensidade desse inchamento é de tal maneira elevada que ocasiona o surgimento de regiões extremamente tensionada das cadeias, o que leva ao surgimento de trincas microscópicas (*cracks*), gerando uma quantidade de novos vazios suficientes para que a frente de sorção se mova a uma velocidade constante. Tipicamente, uma isoterma de sorção Caso II apresenta linearidade da quantidade sorvida em função de t (ao contrário de $t^{1/2}$ no caso Fickiano). Finalmente, para valores de $n > 1$, os sistemas são definidos pela isoterma Super Caso II, conforme proposto por Jaques.⁵⁴ O comportamento da isoterma Super Caso II mostra um aumento na quantidade sorvida ao longo do tempo após o regime linear do Caso II (Figura 7.13c). Jaques propôs que esse aumento na quantidade sorvida ocorre quando as frentes de sorção oriundas das duas faces da membrana se encontram, resultando em um inchamento diferencial das cadeias e emaranhados na região de encontro. Há uma alteração na pressão osmótica local, levando a um elevado estado de tensão que imediatamente é minimizada pela formação de *cracks* adicionais, que resulta em novos vazios. Isso explicaria o aumento da taxa de sorção após o regime linear.

7.4.2 TRANSPORTE EM MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA

Conforme mencionado anteriormente, as propriedades de transporte podem ser significativamente alteradas com a presença de partículas em escala micro ou nanométrica imersas em uma matriz polimérica. As membranas de matriz mista (MMM) buscam aliar as características de seletividade inerente às membranas com as propriedades únicas que a presença de nanopartículas levam à matriz polimérica.⁵⁵ Do ponto de vista da difusão, as partículas podem ser porosas ou não porosas. No caso das partículas rígidas como argilas lamelares, óxidos metálicos, SiO_2 , dentre outras, suas morfologias geralmente são não porosas, assumindo-se então que sejam impermeáveis ao fluxo do permeante. Por sua vez, no caso das partículas porosas, parte do fluxo transportado pode difundir através de seus poros, considerando que os tamanhos intrínsecos desses poros tenham dimensões similares ao dos permeantes. Exemplos de partículas com essas características e utilizadas na preparação de MMM são

8 Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1991 por essa investigação.

as zeólitas, materiais mesoporosos, alguns filossilicatos (sepiolita, atapulgita), nanotubo de carbono, dentre outros.⁵⁶

Em termos gerais, o caminho difusional das moléculas do penetrante pode ser significativamente alterado pela presença das nanopartículas. Mesmo nas partículas porosas, boa parte do fluxo não difunde através da partícula, resultando em algum grau de impedimento. Ou seja, os vazios disponíveis para os saltos difusionais estão ocupados pelas partículas. Dependendo do tamanho e da distribuição dessas partículas na matriz polimérica, os caminhos difusionais se modificam para ultrapassar esses obstáculos à difusão. A alteração dos caminhos difusionais no sentido de se ultrapassar as regiões impermeáveis resulta no conceito de tortuosidade²⁵ (Figura 7.14). Assim, os modelos que procuram descrever o transporte em MMM buscam levar em consideração a natureza da partícula dispersa na matriz e a característica de tortuosidade do sistema. Os modelos propostos por Bruggeman⁵⁷ e Maxwell⁵⁸ se baseiam em partículas esféricas impermeáveis (não porosas) dispersas na matriz polimérica:

$$\frac{P}{P_0} = (1 - \phi)^{3/2} \quad \text{Bruggeman} \quad (7.54)$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{1 - \phi}{1 - 0,5\phi} \right) \quad \text{Maxwell} \quad (7.55)$$

onde P e P_0 são os coeficientes de permeação da MMM e da matriz pura, respectivamente, e ϕ é a fração volumétrica de partícula incorporada na matriz.

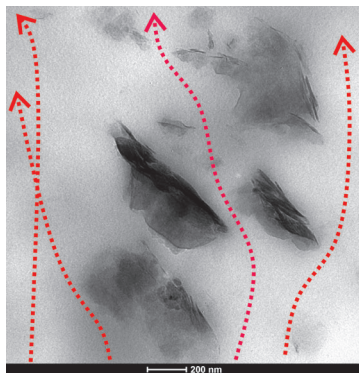


Figura 7.14 – Caminhos difusionais afetados pela tortuosidade em MMM.

Por esses modelos, uma implicação imediata seria que partículas dispersas na matriz e em elevado volume podem levar a uma significativa redução no transporte do permeante, uma vez que o aumento na fração volumétrica da partícula reduz a solubilidade do permeante na matriz polimérica e aumenta a tortuosidade do sistema. Outros modelos foram propostos seguindo os mesmos princípios de Bruggeman e de Maxwell, levando em conta a incorporação do fator de forma das partículas e da tortuosidade do sistema, como o de Lewis-Nielsen.

Entretanto, diversos estudos demonstraram que a incorporação de nanopartículas não porosas em matrizes poliméricas elevaram a permeabilidade dos penetrantes.^{59,60} Esse comportamento se origina no surgimento de uma interface entre o polímero e a nanopartícula.⁶¹ Logo, os modelos de Bruggman e de Maxwell não se ajustam a MMM com essa característica. Bouma e colaboradores⁶² propuseram um modelo que leva em conta a presença dessa interface. Tendo como base o modelo de Bruggeman para o cálculo da constante dielétrica em compósitos, Bouma demonstrou que no caso de uma partícula cuja permeabilidade seja maior que a da matriz polimérica (no caso de partículas de natureza zeolítica, $P_d > P_0$), então:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1-\phi)^3} \quad (7.56)$$

De fato, Bouma idealizou que a permeabilidade através da interface polímero-partícula é consideravelmente maior que na matriz polimérica, sendo comparável ao fato de $P_d > P_0$. Entretanto, apesar de um elevado grau de correlação, o modelo de Bouma não se ajusta a partículas com geometrias complexas e também não leva em conta a natureza da interação polímero-partícula. Recentemente, Shariati e colaboradores⁶³ propuseram modificações no modelo de Bruggeman visando a inclusão dos efeitos da partícula sobre a matriz polimérica. Como citado anteriormente, na presença da nanopartícula, devido à incompatibilidade entre a natureza orgânica e inorgânica dos componentes, há o surgimento de vazios na interface polímero-partícula (interface 1).⁶¹ Outro possível comportamento é a rigidificação das cadeias poliméricas nas vizinhanças da nanopartícula, o que causa um aumento local no volume livre em comparação ao restante da matriz (interface 2)^{61,64}. Os modelos propostos são:

a) considerando a existência de vazios interfaciais

$$\left[\frac{P}{P_0} - \alpha \right] \left[\frac{P}{P_0} \right]^{-1/3} = (1-\phi_d)(1-\alpha) \quad (7.57)$$

onde α é a permeabilidade relativa da interface e ϕ_d é a fração volumétrica da partícula acrescida da interface;

b) considerando a existência dos vazios interfaciais e o aumento de volume livre devido à rigidificação:

$$\left[\frac{P}{P_0} - \alpha_2 \right] \left[\frac{P}{P_0} \right]^{-1/3} = (1-\phi_d)(1-\alpha_2) \quad (7.58)$$

onde α_2 é a permeabilidade relativa da camada rigidificada e ϕ_d é a fração volumétrica da partícula acrescida da interface e da camada rigidificada. De mesma maneira, outros modelos foram propostos levando em conta a presença dos vazios formados na interface polímero-partícula e da camada rigidificada. São modelos empíricos que buscam ajustar os modelos existentes a sistemas específicos, como as MMM baseadas em nanotubos de carbono, MOF, COF, dentre outras partículas.⁶⁵

7.5 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Atualmente, na literatura há diferentes métodos propostos para preparação de membranas poliméricas, os quais estão intimamente ligados com o tipo de material polimérico utilizado, morfologia pretendida para membrana de interesse, tipo de aplicação, custo efetivo e sustentabilidade do processo, dentre outros.⁶⁶ Entre os principais métodos podemos destacar: *casting* ou evaporação do solvente, inversão de fase, extrusão, alongamento, lixiviação por molde (*template*), revestimento por imersão, processo sol-gel, eletrofiação, impressão 3D, dentre outros. Dessa forma, neste tópico faremos uma breve abordagem dos principais métodos que estão sendo aplicados na literatura para a fabricação de membranas poliméricas.

7.5.1 MÉTODO CASTING

O método *casting* ou evaporação do solvente é um dos métodos mais simples e eficiente usado para a preparação de membranas poliméricas. Esse método consiste da dissolução do polímero de interesse em um solvente adequado, o qual deve proporcionar uma completa dissolução do polímero. A dissolução polimérica depende intensamente da temperatura. Dependendo do par polímero-solvente, é necessária a elevação ou diminuição da temperatura para uma completa dissolução polimérica, visando a formação de uma solução polimérica homogênea. Assim sendo, a etapa seguinte da preparação da membrana polimérica pela técnica por *casting* consiste na moldagem da membrana polimérica por deposição da solução polimérica preparada em um suporte adequado, geralmente uma superfície plana, tal como uma placa de vidro ou uma placa de Petri. Posteriormente, após a moldagem da membrana, essa é passada por um processo de secagem, ou como o próprio nome do método sugere, evaporação completa do solvente (Figura 7.15a). Conforme o par polímero-solvente, a evaporação pode ocorrer à temperatura ambiente, ou com o uso de aquecimento e/ou pressões reduzidas.

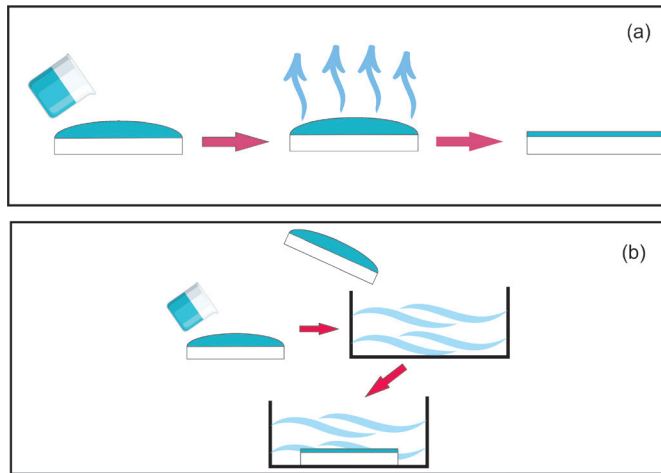


Figura 7.15 – Principais métodos de preparação de membranas poliméricas: a) casting; b) inversão de fases via úmida. (Elementos gráficos disponíveis gratuitamente em www.freepik.com/vectors/technology).

Apesar de o método *casting* ser considerado um método simples, a dissolução do polímero e a evaporação do solvente têm importâncias cruciais nas propriedades das membranas poliméricas preparadas,⁶⁷ uma vez que este método pode ser influenciado por diferentes fatores, como: (i) escolha do polímero e do solvente para a preparação da solução polimérica, visando a combinação/compatibilidade entre estes dois componentes para o preparo da solução polimérica;^{67,68} (ii) concentração do polímero usado na preparação da solução polimérica, pois esta concentração influencia diretamente na viscosidade da solução polimérica obtida;^{67–69} (iii) tempo, temperatura e o tipo/velocidade de agitação para a obtenção da solução polimérica; (iv) a temperatura e o tempo de evaporação do solvente podem influenciar significativamente na alteração das características da membrana produzida; e (v) a incorporação de nanopartículas na solução *casting* também pode alterar sua viscosidade, bem como as propriedades gerais das membranas poliméricas como um todo.^{70–72}

7.5.2 PROCESSO DE INVERSÃO DE FASE

A preparação de membrana polimérica pelo método de inversão de fase é a técnica mais empregada e difundida no meio científico, sobretudo por conta da sua simplicidade, versatilidade e viabilidade econômica para preparação de um número muito grande e variado de membranas poliméricas porosas.^{66,73–75} O processo de inversão de fase foi inicialmente desenvolvido por Loeb and Sourirajan, por volta de 1963.⁵ Esses pesquisadores realizaram a preparação de membrana de acetato de celulose para emprego na dessalinização de água do mar e desde então esta técnica se tornou bastante usada para a preparação de membranas poliméricas.⁶⁶

O processo de inversão de fase típico ocorre a partir da preparação de uma solução polimérica em um solvente adequado. Nessa solução, o solvente é a fase contínua, a qual é depositada sobre um suporte de formato apropriado e, em seguida este conjunto é imerso em um banho contendo um não solvente. Posteriormente, a separação das fases ocorre pela troca do solvente e o não solvente.^{73,76} Durante esse processo ocorre um mecanismo termodinâmico complexo de desmistura líquido-líquido.⁷⁷ Nesse processo de inversão de fase, chamado de via úmida, o solvente é transferido da solução *casting* para o banho utilizado, no entanto, de forma contrária, o não solvente é transferido a partir do banho para a solução *casting*, por conta do gradiente de concentração existente entre as duas fases.⁷⁸ Finalmente, após esse processo ocorre a formação da estrutura porosa na membrana polimérica preparada, sobretudo após os processos de precipitação e secagem do polímero⁷⁹ (Figura 7.15b).

Apesar de haver diferentes mecanismos envolvidos na preparação de membranas polimérica via o processo de inversão de fase, a maioria deles tem um mesmo mecanismo geral, ou seja, são geralmente usados um solvente e um não solvente apropriados, cujo o objetivo final é a preparação de uma solução polimérica homogênea (solução *casting*).⁷³ Na literatura, podemos encontrar quatro principais diferentes tipos de processo de inversão de fase: (i) inversão de fase induzida termicamente (TIPS – *thermally induced phase separation*); (ii) inversão de fase induzida por não solvente (NIPS – *non-solvent induced phase separation*); (iii) inversão de fase induzida por vapor (VIPS – *vapor induced phase separation*); e (iv) inversão de fase induzida por evaporação (EIPS – *evaporation induced phase separation*).^{66,75} Um mecanismo pode ser escolhido em detrimento do outro por diferentes razões, tal como: interesse de aplicação da membrana, reprodutibilidade, facilidade de fabricação, custo-efetivo, pouca geração de resíduos e uso de solventes nocivos (sustentabilidade do método), propriedades das membranas preparadas, entre outros.^{66,75,80}

7.5.3 OUTROS PROCESSOS

A preparação de membranas poliméricas também pode ser realizada por outros métodos além dos citados até agora no texto, sobretudo pelo método da extrusão, alongamento, gravação em trilha, sinterização, lixiviação por molde (*template*), revestimento por imersão, processo sol-gel, eletrofiação, impressão/moldagem suave, impressão 3D e outros.^{66,81,82}

7.5.4 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE MATRIZ MISTA

A preparação de MMM tem por objetivo principal melhorar as propriedades de separação das membranas poliméricas convencionais, as quais são constituídas principalmente de matriz polimérica, seja ela com apenas um ou mais de um componente polimérico. Para se obter sucesso na preparação de uma MMM é preciso que haja adequada compatibilidade entre a matriz polimérica e o material de preenchimento

utilizados, pois na MMM tem-se por finalidade a combinação das propriedades mecânicas e de processamento da matriz polimérica com as propriedades estruturais e texturais dos materiais de preenchimentos incorporados.^{72,83} O método de preparação das MMM é bastante diversificado e versátil, porém a técnica de preparação mais difundida na literatura consiste inicialmente na preparação de uma dispersão contendo o polímero e o material de preenchimento.^{72,84} Finalmente, a dispersão é submetida a um processo casting para a obtenção da membrana.

Diferentes parâmetros podem ser otimizados na preparação de uma MMM, principalmente o tipo e a concentração do polímero, tipo, tamanho e teor do material de preenchimento, solvente utilizado, tempo de mistura da solução polimérica com o material de preenchimento, tempo e temperatura de secagem da MMM, entre outros.^{72,85,86} Dessa forma, é possível afirmar que esses parâmetros podem influenciar significativamente nas propriedades estrutural, morfológica e de transporte das MMM, desta forma refletindo diretamente na aplicabilidade prática da MMM preparada.

Na literatura existe várias aplicações práticas das MMM, demonstrando a potencialidade e versatilidade desta classe de membranas. Sherugar et al.⁸⁷ realizaram a remoção de metais pesados a partir da utilização de uma MMM à base de polisulfona (PSf) contendo nanopartículas de óxido de alumínio dopado com zinco ($Zn:Al_2O_3$). Mashhadikhan et al.⁸⁸ realizaram a separação de CO_2 através de uma MMM de 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) anidrido diftálico-2,3,5,6-tetrametil-p-fenilenodiamina (6FDA-Durene) e um material zeolítico modificado como material de preenchimento. A remediação de metais provenientes de efluentes industriais a partir de MMM baseada em polisulfona e argila bentonita foi investigada por Dutta et al.⁸⁹ e Costa et al.⁷² prepararam MMM baseada no polímero PSf modificado com cloreto de acrilóila (PSf-Ac) e utilizando o material mesoporoso funcionalizado (MCM-41-NH₂) na remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

7.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O principal objetivo deste capítulo foi apresentar ao leitor os fundamentos da ciência e tecnologia de membranas poliméricas e suas propriedades de transporte. O emprego de matrizes poliméricas na preparação de membranas apresenta uma grande potencialidade visando a busca por um balanço otimizado entre a seletividade e as condições de operação dos respectivos processos de separação. Nesse ponto, vários desafios ainda estão em evidência como, por exemplo, se alcançar um elevado grau de seletividade simultaneamente a uma elevada permeabilidade na separação de gases, a redução do grau de incrustação (*fouling*) no tratamento de água e efluentes, e o aumento da vida útil de membranas em aplicações sobre condições de elevada salinidade, pH e ambientes ácidos. Esses desafios poderão ser superados em breve, através da combinação de ideias inovadoras na obtenção de novos polímeros, novos métodos de preparação e de caracterização das membranas e a gestão sustentável dos processos de separação que envolvam estas membranas.

7.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Nos seguintes dispositivos, indique qual força motriz é responsável pela difusão através da membrana: a) equipamento de hemodiálise; b) filtro de combustível veicular.

Questão 2

Considere uma membrana plana cuja face inferior foi recoberta com resina epóxi e imersa em um líquido. Metade da massa sorvida levou 1.000 s para ser atingida. Calcule a discrepância nos valores de D (em porcentagem) se seus valores forem obtidos considerando a sorção em duas faces da membrana. A espessura da membrana é de 100 μm .

Questão 3

Uma membrana de microfiltração (MF) e outra de ultrafiltração (UF) foram utilizadas em um teste preliminar para separação de oxigênio a 10 bar de pressão de operação e 25 °C. Considerando que o caminho difusional médio do oxigênio nas condições de operação é de 70 Å, e que o raio médio dos poros das membranas MF e UF é de 20 μm e 2 nm, respectivamente, determine qual será o mecanismo de transporte predominante.

Questão 4

Viçosa et al. (Express Polym Lett 3, 2009, 518-524, DOI:10.3144/expresspolymlett.2009.64) investigaram a liberação de rifampicina a partir de membranas de hidrogel de poli(álcool vinílico) e sepiolita. A partir dos dados da tabela a seguir, calcule qual seria o teor teórico de sepiolita incorporado pelo modelo de Bruggeman.

Amostra	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^8$)
PVA	1,48
PVA + 1% (v/v) sepiolita	1,25

Questão 5

A separação de O_2 e N_2 foi realizada em membranas MMM de policarbonato e zeólita. A partir da tabela a seguir, calcule a seletividade do par O_2/N_2 e o teor teórico de zeólita a partir do modelo de Bruggeman para o O_2 .

Amostra	P ($\times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP) $\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$, Barrer)	
	O_2	N_2
PC	2,3	0,5
PC + 10% (v/v) zeólita	1,8	0,4

REFERÊNCIAS

1. Lane, A. M. Separation Process Essentials; CRC Press: First edition. | Boca Raton, FL : CRC Press/Taylor & Francis, 2019.
2. Membrane technology for water and wastewater treatment, energy and environment; Ismail, A. F.; Matsuura, T., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2016.
3. Purkait, M. K.; Singh, R. Membrane Technology in Separation Science; CRC Press: Boca Raton : Taylor & Francis, 2018.
4. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996.
5. Loeb, S.; Sourirajan, S. In Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane; 1963; pp. 117–132.
6. Baker, R. W. Membrane Technology and Applications; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2004.
7. Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R. Processos de separação por membranas; 1st ed.; e-Papers: Rio de Janeiro, 2006.
8. Ladewig, B.; Al-Shaeli, M. N. Z. In Fundamentals of Membrane Bioreactors; Springer: Singapore, 2017; pp. 13–37.
9. Ismail, A. F.; Matsuura, T. Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment; CRC Press, 2016.
10. Sridhar, S. Membrane Technology; CRC Press: Boca Raton : Taylor & Francis, 2018., 2018.
11. Drioli, E.; Giorno, L. Encyclopedia of Membranes; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer, 2016.
12. Minassian-Saraga, L. Ter; Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1667.
13. Nunes, S. P.; Culfaz-Emecen, P. Z.; Ramon, G. Z.; Visser, T.; Koops, G. H.; Jin, W.; Ulbricht, M.; J. Memb. Sci. 2020, 598, 117761.
14. Zhao, J.; Zhao, X.; Jiang, Z.; Li, Z.; Fan, X.; Zhu, J.; Wu, H.; Su, Y.; Yang, D.; Pan, F.; Shi, J.; Prog. Polym. Sci. 2014, 39, 1668.
15. Abdelhamid, M. A. A.; Pack, S. P.; Acta Biomater. 2021, 120, 38.
16. Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumbly, C. J.; Angew. Chemie Int. Ed. 2017, 56, 9292.
17. Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; Chem. Commun. 2004, 230.
18. McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Macromolecules 2010, 43, 5163.
19. Hines, A. L.; Maddox, R. N. Mass Transfer Fundamentals and Applications;

- Prentice-Hall, 1985.
20. de Groot, S. R. Thermodynamics of irreversible processes; North Holland Publishing Company, 1952.
 21. Crank, J.; Park, G. S. Diffusion in Polymers; Academic Press: London, 1968.
 22. Frisch, H. L.; J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap. 1964, 2, 1115.
 23. Comyn, J. In Polymer Permeability; Comyn, J., Ed.; Chapman & Hall: London, 1985; pp. 1–10.
 24. Perera, D. Y.; Heertjes, P. M.; J. Oil Colour Chem. Assoc. 1971, 54, 546.
 25. Vieth, W. R. Diffusion in and Through Polymers : Principles and Applications; 1st ed.; Hanser, 1991.
 26. Matteucci, S.; Yampolskii, Y.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. In Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation; Yampolskii, Y.; Pinnau, I.; Freeman, B., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp. 1–47.
 27. Wijmans, J. G.; Baker, R. W.; J. Memb. Sci. 1995, 107, 1.
 28. Pandey, P.; Chauhan, R. S.; Prog. Polym. Sci. 2001, 26, 853.
 29. Loeb, L. B. The Kinetic Theory of Gases; Dover Publications: New York, 1961.
 30. Hashemifard, S. A.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Sep. Purif. Technol. 2013, 114, 90.
 31. Rangarajan, R.; Mazld, M. A.; Matsuura, T.; Sourirajan, S.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1984, 23, 79.
 32. Schofield, R. W.; Fane, A. G.; Fell, C. J. D.; J. Memb. Sci. 1990, 53, 159.
 33. Mulder, M. Mater. Sci. Membr. Gas. Vapor Sep; Springer Netherlands: Dordrecht, 1996.
 34. Neogi, P. In Diffusion in Polymers; Neogi, P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; pp. 173–209.
 35. Jones, R. G.; Wilks, E. S.; Metanowski, W. V.; Kahovec, J.; Hess, M.; Stepto, R.; Kitayama, T. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009.
 36. Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science; 4th ed.; Wiley Interscience: Hoboken, 2006.
 37. Bicerano, J. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2001; pp. 655–677.
 38. Duda, J. L.; Zielimki, J. M. In Diffusion in Polymers; Neogi, P., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; pp. 143–172.
 39. White, R. P.; Lipson, J. E. G.; Macromolecules 2016, 49, 3987.

40. Pfromm, P. H. In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp. 293–306.
41. Turnbull, D.; Cohen, M. H.; *J. Chem. Phys.* 1961, 34, 120.
42. Cohen, M. H.; Turnbull, D.; *J. Chem. Phys.* 1959, 31, 1164.
43. Macedo, P. B.; Litovitz, T. A.; *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 245.
44. Chung, H. S.; *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 1362.
45. Paul, D. R. In *Encyclopedia of Membranes*; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp. 1–2.
46. Koros, W. J.; Burgess, S. K.; Chen, Z. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley, 2015; pp. 1–96.
47. Ricci, E.; Angelis, M. G. De ;*Membranes (Basel)*. 2019, 9, 8.
48. Virtanen, T.; Rudolph, G.; Lopatina, A.; Al-Rudainy, B.; Schagerlöf, H.; Puro, L.; Kallioinen, M.; Lipnizki, F.; *Sci. Rep.* 2020, 10, 3427.
49. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Clarendon Press: Oxford, 1956.
50. Neogi, P.; *AIChE J.* 1983, 29, 833.
51. Haga, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 2653.
52. Gennes, P.-G. de *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, 1979.
53. Alfrey, T.; Gurnee, E. F.; Lloyd, W. G.; *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 2007, 12, 249.
54. Jacques, C. H. M.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, V. In *Permeability of Plastic Films and Coatings*; Springer US: Boston, MA, 1974; pp. 73–86.
55. Casado-Coterillo, C.; *Membranes (Basel)*. 2019, 9, 149.
56. Ahmadi, M.; Janakiram, S.; Dai, Z.; Ansaloni, L.; Deng, L.; *Membranes (Basel)*. 2018, 8, 50.
57. Bruggeman, D. A. G.; *Ann. Phys.* 1935, 416, 636.
58. Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*; Clarendon Press: Oxford, 1873.
59. Paranhos, C. M.; Soares, B. G.; Oliveira, R. N.; Pessan, L. A.; *Macromol. Mater. Eng.* 2007, 292.
60. Ahn, J.; Chung, W.-J.; Pinnau, I.; Guiver, M. D.; *J. Memb. Sci.* 2008, 314, 123.
61. Chung, T.-S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S.; *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 483.
62. Bouma, R. H. B.; Checchetti, A.; Chidichimo, G.; Drioli, E.; *J. Memb. Sci.* 1997,

- 128, 141.
63. Shariati, A.; Omidkhah, M.; Pedram, M. Z.; *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, 90, 563.
 64. Li, Y.; Chung, T.; Cao, C.; Kulprathipanja, S.; *J. Memb. Sci.* 2005, 260, 45.
 65. Zid, S.; Zinet, M.; Espuche, E.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2018, 56, 621.
 66. Sidhikku Kandath Valappil, R.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2021, 98, 103.
 67. Nayak, R.; Sundarraman, M.; Ghosh, P. C.; Bhattacharyya, A. R.; *Eur. Polym. J.* 2018, 100, 111.
 68. Galiano, F. In *Encyclopedia of Membranes*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp. 1–1.
 69. Liu, Z.; Wang, L.; Mi, Z.; Jin, S.; Wang, D.; Zhao, X.; Zhou, H.; Chen, C.; *Appl. Surf. Sci.* 2019, 490, 7.
 70. Greenlee, L. F.; Rentz, N. S.; *Polymer (Guildf)*. 2016, 103, 498.
 71. Mohammadnezhad, F.; Feyzi, M.; Zinadini, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 71, 99.
 72. Costa, J. A. S.; Sarmiento, V. H. V.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M.; *J. Memb. Sci.* 2020, 601.
 73. Lee, H.; Chaudhuri, S. R.; Krantz, W. B.; Hwang, S. T.; *J. Memb. Sci.* 2006, 284, 161.
 74. Guillen, G. R.; Pan, Y.; Li, M.; Hoek, E. M. V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 3798.
 75. Ahmad, T.; Guria, C.; Mandal, A.; *Polymer (Guildf)*. 2020, 199.
 76. Sadrzadeh, M.; Bhattacharjee, S.; *J. Memb. Sci.* 2013, 441, 31.
 77. Coelho, L. L.; Di Luccio, M.; Hotza, D.; de Fátima Peralta Muniz Moreira, R.; Moreira, A. C.; Fernandes, C. P.; Rezwani, K.; Wilhelm, M.; *J. Memb. Sci.* 2021, 623.
 78. Lee, H.; Krantz, W. B.; Hwang, S. T.; *J. Memb. Sci.* 2010, 354, 74.
 79. Galiano, F. *Immersion Casting*; Drioli, E.; Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2020.
 80. Zuo, H. R.; Cao, G. P.; Wang, M.; Zhang, H. H.; Song, C. C.; Fang, X.; Wang, T.; *Appl. Surf. Sci.* 2018, 433, 945.
 81. Tan, X. M.; Rodrigue, D.; *Polymers (Basel)*. 2019, 11.
 82. de la Rocha, M. R.; Virginie, M.; Khodakov, A.; Pollo, L. D.; Marcílio, N. R.; Tessaro, I. C.; *Ceram. Int.* 2021, 47, 4187.

83. Li, W.; Chuah, C. Y.; Nie, L.; Bae, T. H.; J. Ind. Eng. Chem. 2019, 74, 118.
84. Costa, J. A. S.; Sarmiento, V. H. V.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M.; Silicon 2021.
85. Rozaini, M. N. H.; Semail, N. farihin; Saad, B.; Kamaruzaman, S.; Abdullah, W. N.; Rahim, N. A.; Miskam, M.; Loh, S. H.; Yahaya, N.; Talanta 2019, 199, 522.
86. Liu, D.; Xiang, L.; Chang, H.; Chen, K.; Wang, C.; Pan, Y.; Li, Y.; Jiang, Z.; Chem. Eng. Sci. 2019, 204, 151.
87. Sherugar, P.; Naik, N. S.; Padaki, M.; Nayak, V.; Gangadharan, A.; Nadig, A. R.; Déon, S.; Chemosphere 2021, 275.
88. Mashhadikhan, S.; Ebadi Amooghini, A.; Moghadassi, A.; Sanaeepur, H.; J. Ind. Eng. Chem. 2021, 93, 482.
89. Dutta, M.; Jana, A.; De, S.; Chem. Eng. J. 2021, 413, 127397.

SOBRE OS AUTORES



José Arnaldo Santana Costa: Possui graduação em Química Licenciatura (2011) e mestrado em Química (2013) pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), e doutorado em Ciências, área de concentração em Química (2017), pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Realizou estágio de pós-doutoramento (2018-2019) na Universidade de Aveiro (UA) no Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO). Desde 2017 realiza pós-doutoramento em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no Laboratório de Polímeros (LabPol), realizando o estudo da capacidade remediadora de nanopartículas magnéticas baseadas em sílica mesoporosa e Membranas de Matrizes Mistas para a remediação de petróleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Atua principalmente nos seguintes temas: Utilização de biomassa, síntese hidrotérmica, método sol-gel, materiais mesoporosos nanoestruturados, materiais bioativos, membranas poliméricas, remoção de contaminantes inorgânicos e orgânicos.



Lilian Aparecida Fiorini Vermeersch: Possui graduação em Química Bacharelado (2007) pela Universidade Estadual de Maringá (UEM) e Licenciatura Plena em Química (2010) pela Universidade de Franca (UNIFRAN), mestre em Química (2014) pelo Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo (IQSC-USP) e doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2021) pela mesma instituição. Atuou profissionalmente junto ao Centro Paula Souza (2007-2011), sendo professora de cursos técnicos profissionalizantes de Química, Açúcar e Álcool e Farmácia, na Escola

Técnica Estadual (Etec) Amim Jundi, em Oswaldo Cruz – SP. Tem experiência na área de materiais poliméricos, preparação e caracterização de membranas.



Caio Marcio Paranhos: Formado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2003), Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros (2007) pelo Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA-UFRJ), com pós-doutoramento pela UFSCar (2008). Foi professor da Universidade Estadual da Zona Oeste (UEZO) (2007-2008) e desde 2010 é professor do Departamento de Química da UFSCar. É Pesquisador Associado do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF-CEPID-FAPESP). Professor orientador junto ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFSCar e do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP) e pesquisador-visitante da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Membro do corpo de revisores do *Journal of Membrane Science, Separation and Purification Technology e Membranes*. Tem experiência na área de membranas poliméricas e propriedades de transporte em polímeros, hidrogéis e sistemas de liberação controlada de agentes bioativos e análise térmica de sistemas poliméricos.



Luiz Antonio Pessan: Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1984), Mestre em Engenharia de Materiais pelo PPG-CEM/UFSCar (1987) e PhD em Engenharia Química pela *University of Texas at Austin* (1993), com pós-doutoramento pela *University of Texas at Austin* (1997). É Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e Pesquisador PQ-1A do CNPq. Atuou como Coordenador de Área – Engenharias da FAPESP e Coordenador Adjunto da Área Engenharias II da CAPES. Presidente da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol); Foi Coordenador e Vice-Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar (PPG-CEM/UFSCar); Editor Adjunto do periódico *Materials Research*; Membro dos Conselhos Editoriais dos periódicos *International Polymer Processing, Progress in Polymer Processing, Journal of Polymer Engineering e Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Atua na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Blendas poliméricas, Membranas, filmes e barreiras poliméricas, Permeação e sorção em polímeros, nanocompósitos poliméricos, tenacificação de plásticos e manufatura aditiva.

CAPÍTULO 8

FILMES AUTOMONTADOS POR ADSORÇÃO FÍSICA

Anerise de Barros,¹ Juliana Coatrini Soares,²
Valquíria Rodrigues da Cruz,² Antonio Riul Jr.³

8.1 INTRODUÇÃO

A habilidade de interação de materiais com o meio que os circunda é requisito fundamental na performance, design e estratégia de dispositivos e sensores em áreas interdisciplinares. Isso é facilmente ilustrado com a minimização de corrosão ou incrustações, alterar adesividade ou a molhabilidade de superfícies, desenvolver formulações de cosméticos, entrega controlada de fármacos, fabricação de membranas, biossensoriamento, e engenharia de tecidos para implantes.

Essas funcionalidades são específicas e possíveis apenas com controle preciso de estruturas em interfaces em nível molecular e tridimensionalmente, uma vez que o controle em interfaces envolve interações bi e tridimensionais, e montagens funcionais nas escalas micro e nanométrica continuam um grande desafio nos dias atuais. Nesse sentido, a técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-*

1 Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil

2 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil

3 Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade de Campinas, Campinas, Brasil

-by-layer) que explora a organização espontânea de materiais, com controle de espessura em nível molecular gera estruturas organizadas em diferentes combinações e arquiteturas.¹⁻⁵

A técnica LbL não requer equipamentos caros e sofisticados e oferece como vantagens grande versatilidade e controle de espessura em nível molecular, além de possibilitar a formação de nanoestruturas em diferentes arquiteturas moleculares. Essas nanoestruturas podem combinar polímeros, nanopartículas, óxidos metálicos, argilas, proteínas, enzimas, DNA, vírus, derivados e alótropos de carbono (negro de fumo, nanotubos, fulerenos, grafeno e seus diferentes óxidos),¹⁻⁵ discutido em maiores detalhes no tópico 8.3. Historicamente, a técnica LbL foi reportada pela primeira vez na metade da década de 1960 por Iller e colaboradores, explorando a deposição de partículas coloidais carregadas sobre um substrato de vidro.⁶ Os trabalhos iniciais não chamaram muito a atenção de pesquisadores até o início dos anos 1990, quando Gero Decher e colaboradores reintroduziram os conceitos de fabricação de filmes introduzidos por Iller para a adsorção sequencial de polieletrólitos.^{5,7} A nova abordagem da adsorção consecutiva de policátions e poliânions expandia a utilização da técnica para vários materiais, ampliando seu potencial de aplicação.^{8,9} A incorporação de polieletrólitos e as diferentes combinações entre eles naturalmente destaca-se como uma vantagem extraordinária em ciência dos materiais, polímeros, nanotecnologia e engenharia de superfícies. Para ilustrar, a combinação de polieletrólitos fracos e fortes resulta em uma configuração molecular que permite certa mobilidade de cadeias na estrutura do filme LbL formado. Na presença de água, as cadeias poliméricas adquirem maior mobilidade e se deslocam para a região danificada, regenerando (“cicatrizando”) a estrutura do filme.¹⁰ Essa cicatrização ocorre pela diferença de pH entre os polieletrólitos (durante a formação do filme). Isso diminui as forças intermoleculares entre os materiais, facilitando a mobilidade de cadeias. Consequentemente, ocorre a migração de materiais para a região do dano mecânico (ou corte gerado na superfície).

Importante ressaltarmos que a formação das estruturas LbL é termodinamicamente regida por interações intermoleculares distintas, não se limitando apenas à interação eletrostática. Pode ser governada por ligações de hidrogênio, transferência de carga, reconhecimento biológico, interações hidrofóbicas, e até ligações covalentes. Uma delas pode ser predominante no processo de automontagem, o que não exclui a presença das outras, como será explorado na seção 8.2. Essas diferentes interações intermoleculares entre polieletrólitos podem ser controladas através do pH, força iônica, temperatura, reticulação ou sinergia entre materiais como uma chave para a fabricação de blocos de construção únicos que viabilizam a resposta adequada em diferentes funcionalidades e aplicações.^{1,3,8,10,11} Isso tudo eleva seu uso de em diferentes áreas de pesquisa e estudos interdisciplinares, como ilustrado na Figura 8.1.

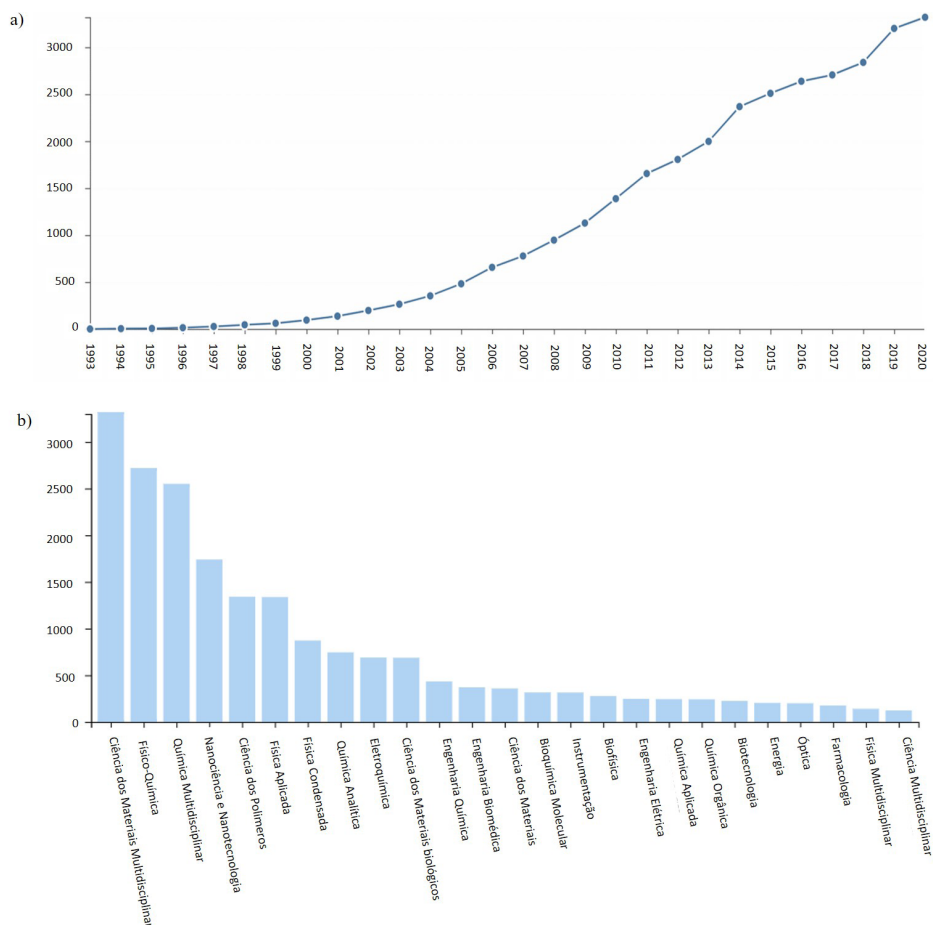


Figura 8.1 – (a) Gráfico de número de citações em função dos anos para o uso da técnica LbL; (b) Interdisciplinaridade da técnica LbL. Fonte: *Web of Science*, acesso em janeiro de 2021.

Neste capítulo, apresentaremos os processos de interação entre materiais para formação dos filmes LbL, bem como as caracterizações essenciais para a fabricação desses filmes e algumas aplicações. Adicionalmente, este capítulo apresenta quatro materiais específicos muito utilizados em filmes LbL, como polieletrólitos, nanopartículas, biomoléculas e dendrímeros. No entanto, é importante mencionar que a técnica não se restringe apenas aos materiais aqui apresentados e discutidos, e nossa escolha por eles deve-se ao aparecimento em um grande número de publicações.

8.2 FABRICAÇÃO DE FILMES LAYER-BY-LAYER

8.2.1 FILMES LAYER-BY-LAYER: MÉTODO CONVENCIONAL

A formação de filmes LbL baseia-se na adsorção espontânea de materiais em interfaces sólidas, levando à formação de multicamadas nanométricas. Bicamadas são formadas naturalmente pela imersão sequencial do substrato em soluções com cargas opostas, sendo mais frequentemente usados polieletrólitos catiônicos e aniônicos. A Figura 8.2 representa o processo de formação dos filmes LbL.

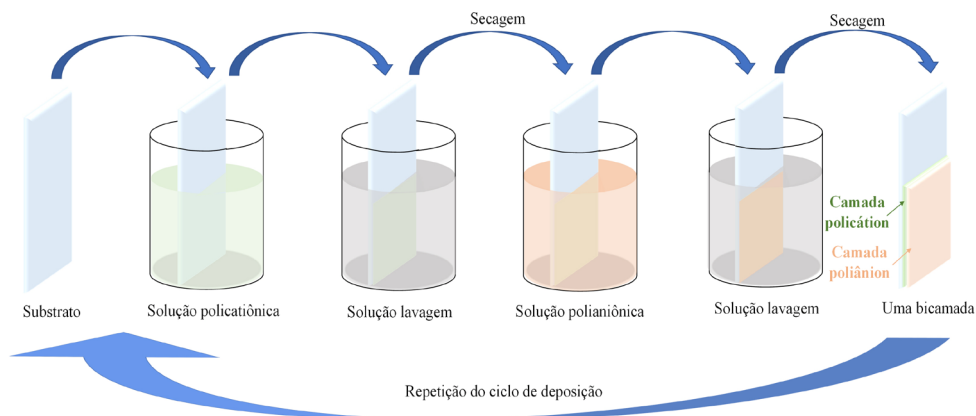


Figura 8.2 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem por adsorção física (LbL).

O processo da formação de multicamadas ocorre em várias etapas (Figura 8.2), sendo repetido até o número total de camadas desejado. Inicialmente, o substrato é imerso em um polieletrólito, policátions por exemplo, que irá se adsorver e formar uma monocamada em sua superfície, geralmente por atração eletrostática, até um ponto que não há mais adsorção de moléculas nesta interface. Nesse caso, o substrato atinge um potencial elétrico repulsivo durante sua imersão no polieletrólito que impede a adsorção de novas cadeias. Nessas condições, a monocamada atinge sua saturação e a superfície que inicialmente era negativa torna-se positiva devido à inversão de cargas na superfície daquela interface pelo material adsorvido. Em seguida, o substrato é imerso em uma solução de enxague, ou lavagem para remover o excesso de material fracamente adsorvido. O procedimento anterior é repetido para a solução de polianions, seguida do enxague, formando uma bicamada. Esse processo de adsorção pode ser repetido até o número de bicamadas desejado.

As quatro primeiras camadas adsorvidas no substrato utilizado podem influenciar fortemente a deposição das camadas subsequentes, devido às interações intermoleculares e rugosidade, que tendem a diminuir com os ciclos de adsorção dos

materiais. No início da deposição a superfície do substrato possui forte interações com as camadas adsorvidas. Com o aumento da espessura do filme as interações entre camadas acabam sendo predominantes, possibilitando estudar o material depositado sem influência do substrato. O polieletrólito adsorvido muda sua conformação e sofre relaxação, e esse processo explica o fenômeno de adsorção de cadeias adjacentes.¹² Na formação do filme LbL não ocorre difusão superficial do material adsorvido, pois há o rompimento simultâneo de um grande número de ligações eletrostáticas, que são mais energéticas que a contribuição térmica do sistema.¹³

O mecanismo de formação de filmes LbL não se resume apenas na imersão do substrato em soluções de polieletrólitos com cargas opostas. Dependendo das características do material escolhido, outras interações intermoleculares, como ligações covalentes, Van der Waals, e ligação de hidrogênio, entre outras, podem reger a formação do filme LbL, ampliando a diversidade e versatilidade da técnica de automontagem em várias aplicações. Para ilustrar, a formação de filmes LbL através de ligações de hidrogênio foi realizada primeiramente em 1997 por Stockton e Rubner.¹⁴ Polímeros com ligações de hidrogênio podem ser empregados como blocos para fabricação de filmes LbL, e um exemplo disso é a formação do filme de poliácido acrílico (PAA) e polivinil piridina (PVP). Nesse caso, quando a formação das bicamadas é feita em meios básicos ocorre inicialmente a dissolução do PAA, e o rearranjo subsequente do PVP, dando origem a uma estrutura porosa. O tamanho e distribuição dos poros podem ser controlados por meio da temperatura, pH e tempo de imersão do substrato durante o tratamento do filme na solução básica. As ligações de hidrogênio são sensíveis ao meio em que se encontram, podendo ser destruídas e recuperadas de acordo com o pH do meio, e isso ocorre naturalmente na formação desses filmes porosos.¹⁵

Materiais que possuem reconhecimento específico também têm sido usados na formação de filmes LbL, como as coenzimas avidina/biotina e antígeno/anticorpo,¹⁶ dentre outros. Nesses, diferentes interações eletrostáticas influenciam não somente a formação das camadas, como também na estabilidade, morfologia e espessura do filme formado.¹⁷

Existem muitas formas de influenciar, ou mesmo controlar as características e propriedades dos filmes LbL. A espessura é uma delas, sendo dependente das condições de adsorção de uma camada, influenciando a camada seguinte, alterando rugosidade, estabilidade, e estabilidade química, entre outras propriedades. Os mecanismos de formação do filme LbL também são influenciados por fatores relacionados às propriedades intrínsecas dos materiais envolvidos, como natureza e densidade de grupos carregados, pH, força iônica e concentração da solução, e das condições de preparo do filme (tempo de deposição, enxague e secagem). Por exemplo, o aumento da força iônica do polieletrólito para formação de filme LbL implica em maior repulsão das cadeias poliméricas, aumentando a densidade superficial de segmentos adsorvidos e, conseqüentemente, a espessura do filme.¹⁸ Outra possibilidade acontece quando um filme LbL é imerso a uma solução salina concentrada, provocando alteração da conformação molecular das cadeias e, desta maneira, uma diminuição da espessura do filme.¹⁹ A variação de pH pode alterar o grau de dissociação e conforma-

ção de alguns polieletrólitos e, conseqüentemente, na atividade enzimática de filmes biológicos. Além desses fatores o processo de secagem entre cada camada ou bicamada também pode afetar as propriedades dos filmes LbL, como na rugosidade ou na homogeneidade dos mesmos. Como vários fatores afetam o mecanismo de formação dos filmes, é muito importante compreender a otimização do processo para formação das multicamadas LbL.

8.2.2 FILMES LAYER-BY-LAYER: MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS

A fabricação de filmes LbL através do método convencional é muito utilizada em pesquisas acadêmicas. Entretanto, em escala industrial não é muito atrativa devido à estabilidade de alguns filmes proveniente das características dos materiais, e os vários passos no processo de fabricação. As principais limitações dos filmes LbL pelo método convencional em larga escala se resumem no tempo necessário para recobrimento de grandes superfícies, o risco de contaminação dos polieletrólitos entre as etapas de fabricação de cada bicamada, e uma eventual complexidade do substrato.

Esses limitantes do ambiente industrial podem ser parciais ou totalmente equacionados pela deposição dos filmes pelo método spray, com grande vantagem na fabricação rápida de multicamadas ativas ou passivas membranas e revestimentos externos em grandes áreas, como proteção contra corrosão ou modificação de adesão. O método spray LbL (Figura 8.3) consiste na deposição das multicamadas via aerossol de soluções de polímeros pulverizando-as sequencialmente sobre o substrato. Esse método de deposição é mais rápido (aproximadamente 6 s por camada) do que o método de deposição por imersão, se aproximando da produção industrial.²⁰ Um sistema de vácuo pode também ser utilizado para acelerar ainda mais o processo, minimizando o tempo entre a pulverização e lavagem, facilitando também o revestimento de objetos tridimensionais (3D).⁹ Nesse método, a morfologia, uniformidade, composição química e propriedades seletivas de uma membrana, por exemplo, podem ser controlados para aproximar as propriedades dos filmes depositados ao método imersivo. A possibilidade de controle surge das duas forças principais que governam o processo de montagem por spray: (1) movimento em massa no spray real; e (2) movimento aleatório da solução no filme.²¹ O movimento aleatório da solução no filme permite o rearranjo do polímero e gera uma convecção muito mais ampla perto do substrato, permitindo melhor deposição. Isso ocorre devido à espessura submicrométrica do filme líquido na interface do substrato, e da velocidade na qual o spray entra em contato com o substrato.²¹

A deposição por spray pode ainda ser combinada com outras tecnologias para automatizar o processo de fabricação dos filmes, bem como melhorar a qualidade dos mesmos. Por exemplo, uma desvantagem do método spray LbL é sua baixa homogeneidade devido aos efeitos de drenagem por gravidade, causando aumento de deposição na vizinhança dos gotejamentos de solução, ou mesmo por causa de padrões irregulares causados pelos bicos de pulverização em certas distâncias.²⁰ Para resolver esse problema, rotacionar o substrato durante a montagem por spray permite a preparação de filmes mais homogêneos e tempos de pulverização de subsegundos

para cada camada.^{21,22} Ao pulverizar substratos em rotação, a maior parte do polímero adicionado é adsorvido, enquanto na deposição imersiva o polímero permanece nas soluções de revestimento. Dessa maneira, a concentração das soluções usadas para o método spray em substratos rotativos é cerca de 10 a 50 vezes menores do que aquelas exigidas para montagem imersiva.²³ Substratos tridimensionais maiores, como membranas tubulares, também podem ser revestidos girando-os durante a pulverização.²⁴

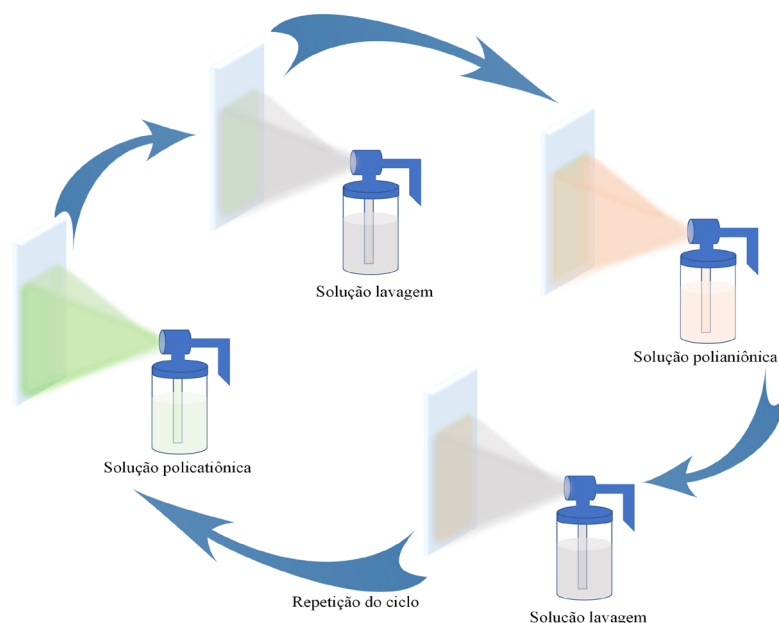


Figura 8.3 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem spray LbL.

A deposição spray automatizada também foi combinada com o processamento roll-to-roll para revestir substratos com dezenas de metros de comprimento.²⁵ A Figura 8.4 ilustra esquematicamente um sistema automatizado spray *roll-to-roll* para o processamento contínuo de filme em substrato flexível em escala industrial. Brevemente, esse sistema com um conjunto de rolos organizados de forma mais complexa para movimentar o substrato durante a deposição do material, permite a formação de filmes com bicamada utilizando soluções de cargas opostas, como policatión e poliânion. Os rolos indicados como contato frontal podem levar a defeitos mecânicos de abrasão, e para minimizar este efeito o processo mantém uma fina camada de água na superfície do substrato, atuando como um lubrificador durante o processo. Portanto, a utilização do método LbL spray se expande para uma variedade de aplicações devido à relativa facilidade de revestir superfícies em escala industrial, não estando limi-

tado apenas a substratos planos.^{24,26} Além disso, esse método têm sido utilizado para preparar filmes retardadores de chama sobre tecidos de algodão, e neste caso a pulverização em substratos orientados verticalmente produz filmes retardadores de chama superiores quando comparados com a pulverização em substratos orientados horizontalmente ou por imersão.²⁷

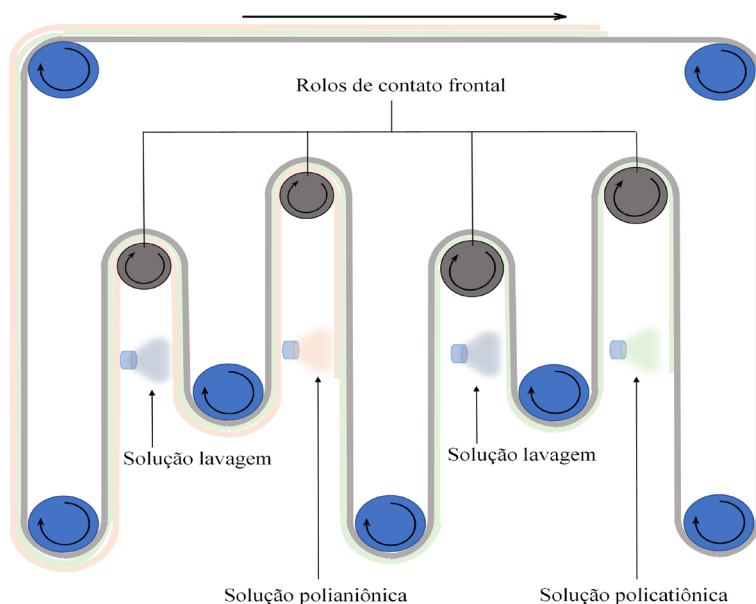


Figura 8.4 – Representação esquemática de um sistema spray automatizado *roll-to-roll* para deposição de filme em substrato flexível.

8.2.3 PREPARAÇÃO DE SUBSTRATOS

A limpeza do substrato antes da fabricação do filme LbL é uma etapa fundamental, visto que a deposição de materiais na interface do substrato requer uma superfície extremamente limpa para obter um filme de alta qualidade. É importante mencionar que a técnica LbL permite a deposição de materiais em diversos tipos de substratos, independentemente de suas geometrias, e a escolha do substrato dependerá da caracterização e aplicação que o filme será submetido.³ Portanto, o processo de limpeza também dependerá das características do substrato que serão mencionadas individualmente para os exemplos aqui exemplificados. Além disso, vale ressaltar que a ordem de deposição do material, soluções policatiônica ou polianiônica também dependerá de propriedades intrínsecas dos substratos. Os substratos mais utilizados são lâminas de vidro e quartzo, silício, mica, lâminas de vidro recobertas com ouro ou na forma de eletrodos interdigitados, substratos condutores com uma fina camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), entre outros. A Figura 8.5 ilustra os diferentes tipos de substratos identificados de acordo com suas respectivas utilizações para técnicas de caracterizações.

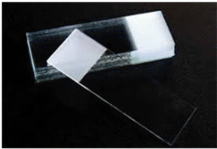
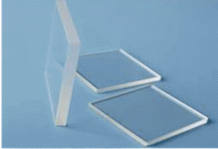
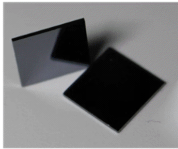
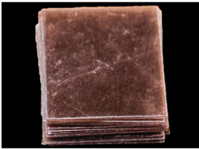

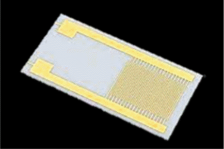
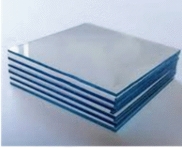
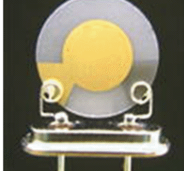
Espectroscopia UV-vis difração de raio X (DRX), microscopia de força atômica (AFM)		FTIR, Raman, MEV, DRX	Microscopia de força atômica
			
Vidro	Quartzo	Sílicio	Mica
Substratos utilizados em caracterizações elétricas, eletroquímicas e para microbalança de cristal de quartzo (QCM)			
			
Vidro recoberto com filme de ouro	Vidro com eletrodo interdigitado de ouro	Vidro condutor de ITO	Substrato QCM

Figura 8.5 – Diferentes tipos de substratos utilizados na fabricação de filmes LbL e suas respectivas identificações para técnicas de caracterizações e aplicações.

Aqui descreveremos alguns tratamentos para os principais substratos utilizados na fabricação de filmes LbL, como as lâminas de vidro e quartzo, uma vez que a caracterização mais simples realizada para verificar o crescimento de um filme LbL é por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis). Além da caracterização UV-vis, esses podem também ser utilizados nas caracterizações por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*) e difração de raio X (DRX). A Figura 8.6 ilustra um fluxograma com as etapas de limpeza para esses substratos.

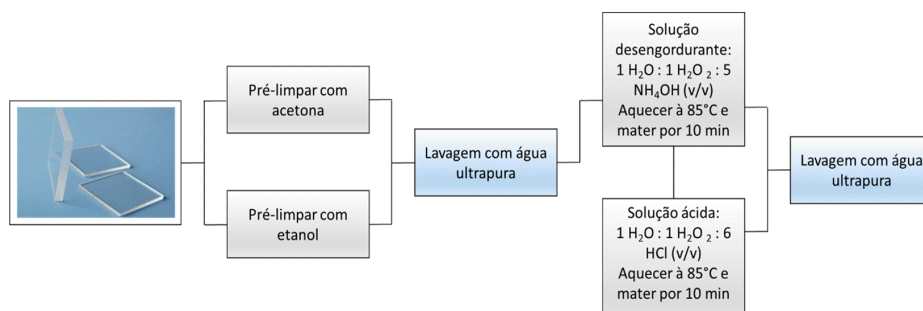


Figura 8.6 – Fluxograma com as etapas de limpeza dos substratos de vidro e quartzo.

A limpeza de um substrato é constituída basicamente em duas etapas, a pré-limpeza e a limpeza química. Na pré-limpeza é removido o material mais grosso que fica

adsorvido na superfície do substrato, e nessa etapa pode-se utilizar uma haste de algodão flexível umedecida com solvente orgânico, movimentando-a delicadamente na superfície do substrato em uma única direção, sendo que o processo deve ser realizado nas duas faces e em suas laterais. Posteriormente, temos a limpeza química com o substrato lavado com água ultrapura em abundância, e na sequência imerso em uma solução desengordurante aquecido à 85 °C e mantida ~ 10 minutos nessa temperatura. Entre a etapa de limpeza com a solução desengordurante e a solução ácida, mencionadas a seguir, o substrato deve ser lavado em abundância com água ultrapura, bem como no final do processo de limpeza com a solução ácida. As soluções são preparadas em volume (v/v). Seguindo as identificações do fluxograma (Figura 8.6) para a solução desengordurante teremos 1 mL de água ultrapura (H₂O), 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 5 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH), todos os reagentes utilizados devem ser de classificação P.A. (Para Análise). As soluções devem ser preparadas nessa proporção, e em volume suficiente para cobrir todo o substrato. Durante o processo de limpeza o substrato não deve ficar encostado na superfície do recipiente, sendo necessário alternar sua posição para que o mesmo entre em contato ao máximo com a solução de limpeza. Ressaltamos que essa etapa deve ser realizada em uma capela química devido à toxicidade dos reagentes, bem como utilizar equipamentos de proteção individual corretamente, como jaleco, óculos de proteção e luvas de nitrilo. Posteriormente, as soluções de hidrofiliação devem ser devidamente neutralizadas ou armazenadas em um frasco para proceder o descarte corretamente.

Quando substratos de vidro e quartzo, por exemplo, são submetidos a esse processo de limpeza, cargas residuais negativas são expostas na sua superfície, permitindo a deposição de material de carga positiva na interface com maior efetividade. Vale lembrar que essas cargas negativas são provenientes da composição química do substrato, ou seja, substratos de vidro e quartzo são compostos de grupos silicatos, Si-O-, e uma limpeza adequada permitirá que os oxigênios com elétrons livres se liguem covalentemente com outros átomos, e essas interações são conhecidas como *dangling bonds*. Esse tipo de limpeza é comumente chamado de hidrofiliação, permitindo que o substrato apresente um caráter altamente hidrofílico. A limpeza por hidrofiliação também pode ser realizada em substratos de silício, e vidro recobertos com ouro como eletrodos interdigitados. Entretanto, a hidrofiliação dos substratos de vidro recobertos com ouro (ou nos eletrodos interdigitados) pode levar ao desprendimento de ouro do vidro devido à remoção da camada adesiva – geralmente essa camada adesiva é composta por cromo e é depositada anteriormente à deposição do recobrimento de ouro. Esse procedimento deve ser realizado com cautela para os substratos de vidros recobertos de ouro e devidamente caracterizado para que interferências futuras não comprometam os resultados da pesquisa. Para uma limpeza menos agressiva, recomenda-se que os substratos sejam imersos em um béquer contendo álcool isopropílico e deixado por 1h no ultrassom. Em seguida, deve ser seco com gás inerte para evitar recorrência de contaminação. Se for observado qualquer mancha na superfície do substrato, o processo deve ser repetido. Esse tipo de limpeza menos agressiva é recomendado também para substratos de ITO ou FTO, e substratos de microbalança de cristal de quartzo, já que as camadas de filmes condutores também

podem ser comprometidas ou até mesmo removidas devido ao ataque pelas soluções químicas de limpeza.

Na literatura é possível encontrar outros tipos de limpeza para os substratos de vidro, quartzo e silício,^{28,29} por exemplo, utilizando solução piranha constituída de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ($H_2SO_4:H_2O_2$), na proporção de 4:1 v/v. Em casos de substratos com nanopartículas metálicas adsorvidas utiliza-se solução de água-régia composta por ácido clorídrico e ácido nítrico ($HCl:HNO_3$) na proporção de 3:1 v/v, para remoção total das nanopartículas metálicas.

8.3 MATERIAIS

8.3.1 POLIELETRÓLITOS

Polieletrólitos são polímeros com cadeias moleculares contendo íons livres, responsáveis pela sua condutividade da solução. São divididos em catiônicos, aniônicos ou não iônicos, considerando a carga da cadeia polimérica.³⁰ São materiais hidrossolúveis devido às cargas na cadeia polimérica e contraíons carregados com carga oposta. Podem ser classificados como fortes (bastante solúveis) ou fracos (parcialmente solúveis), e essa classificação é baseada na quantidade de carga em cada molécula.^{30,31} A conformação típica dessas moléculas é mais estendida devido à repulsão imposta por cargas semelhantes nas cadeias poliméricas. Com a adição de sal nos polieletrólitos, podem ocorrer mudança na conformação, levando a mudanças nas propriedades funcionais dos eletrólitos.³¹ Suas aplicações são amplas, podendo ser usados como agentes de entrega de fármacos, construção de filmes condutores a partir da interação entre duas moléculas por meio de cargas opostas, facilitar a dispersão coloidal e mimetizar moléculas biológicas.³¹ A Figura 8.7 ilustra alguns exemplos das estruturas moleculares para os polieletrólitos mais utilizados na fabricação de filmes LbL.

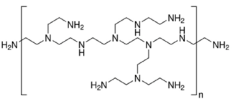
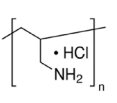
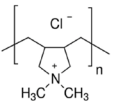
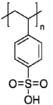
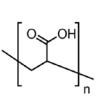
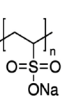
		
Poli(etilenoimina) – PEI $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$	Poli(alilamina) hidrocloreada – PAH $[CH_2CH(CH_2NH_2 \cdot HCl)]_n$	Poli(dialidimetilamonia) clorada – PDDA $(C_8H_{16}ClN)_n$
		
Poli(ácido 4-estirenosulfônico) – PSS $(C_8H_8O_3S)_n$	Poli(ácido acrílico) – PAA $(C_3H_4O_2)_n$	Poli(vinilsulfônico ácido, sódio acrílico) – PVS $(C_2H_3NaO_4S)_n$

Figura 8.7 – Estrutura molecular de polieletrólitos mais utilizados na fabricação de filmes LbL.

8.3.2 NANOPARTÍCULAS

Nanopartículas são partículas de tamanho entre 1-1.000 nm, ou seja, cerca de 1/80.000 do diâmetro de um cabelo humano ou 10 vezes o diâmetro de átomo de hidrogênio. Como essas nanopartículas têm propriedades únicas em comparação com as micro e macro partículas, estão sendo amplamente estudadas.³² As nanopartículas possuem propriedades ópticas fundamentais para sua distinção, e têm sido usadas desde antes do século 4 d.C em esculturas, pinturas, e vitrais de igrejas. Nanopartículas de ouro possuem coloração característica avermelhada quando possuem diâmetro ~20 nm. Já as de prata possuem coloração cinza amarelado, e as de platina e paládio possuem a coloração preta.³² Podem ser divididas de acordo com sua morfologia, tamanho e propriedades químicas, e hoje o espectro abrange nanopartículas de carbono, nanopartículas metálicas, cerâmicas, semicondutoras, lipídicas e poliméricas.³² As nanopartículas poliméricas possuem uma base orgânica em forma de nanoesferas,³³ onde a massa total é geralmente sólida e as outras moléculas são adsorvidas no limite externo da superfície esférica; como a nanocápsula, onde a massa sólida é totalmente encapsulada no interior da partícula, circundada por uma cadeia polimérica de forma tridimensional.^{33,34}

As nanopartículas são geralmente caracterizadas por Difração de raios X (XRD, do inglês *X Ray Diffraction*), Espectroscopia de fóton elétrons excitados por Raio X (XPS, do inglês *X Ray photoelectron spectroscopy*), Espectroscopia de Infravermelho (IRS, do inglês *infrared spectroscopy*), Microscopia eletrônica de Varredura (SEM, do inglês *Scanning electron microscopy*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês *Transmission electron microscopy*), análise do tamanho das partículas.³² Devido à versatilidade e ampla gama de propriedades, são aplicadas nas indústrias eletrônica, farmacêutica, cosmética, medicina e na área de materiais. A nanotecnologia tem mostrado que as nanopartículas têm um grande potencial na entrega controlada de fármacos, além de exibirem propriedades físico-químicas e biológicas que as tornam interessantes para aplicações biomédicas. A grande área superficial fornecida pelas nanopartículas, juntamente com sua capacidade de se automontar com diversos grupos funcionais em outras superfícies, aumenta seu potencial em aplicações diversas.³² Ainda podem ser aplicadas na produção de materiais com propriedades específicas no desenvolvimento de eletrônica impressa devido ao potencial para baixo custo, telas flexíveis e sensores.³²

8.3.3 BIOMOLÉCULAS

Biomoléculas são moléculas orgânicas estudadas para compreender suas funções e comportamento em sistemas biológicos. Sua estrutura é composta por carbonos, em sua maioria, podendo ser estrutura de cadeia linear, ramificada, cíclica ou aromática, além da presença de outros elementos, como: hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, iodo e metais. Sua estrutura química é formada por grupos funcionais orgânicos, como grupo hidroxila, grupos amino, grupos carbonila, grupos carboxila, e até grupos funcionais que podem interferir em sua reatividade.³⁵

Podem ser divididas em:³⁵

- Aminoácidos e proteínas

Os aminoácidos são moléculas relativamente pequenas, usados para produzir energia e sintetizar outras moléculas, como hormônios, ou na produção de proteínas. As proteínas são polímeros de aminoácidos e como as enzimas podem catalisar reações, atuar como elementos estruturais, moléculas de transporte, anticorpos etc.

- Carboidratos

São uma importante fonte de energia para sistemas biológicos.

- Lipídios

São gorduras e óleos, ou seja, moléculas insolúveis em água relativamente pequenas. A função dessas moléculas é produzir e armazenar energia, sintetizar hormônios, além de constituírem membranas celulares e vitaminas.

- Nucleotídeos e ácidos nucléicos

Os nucleotídeos são moléculas relativamente pequenas responsáveis pela transferência de energia nas células. Já os ácidos nucléicos, DNA e RNA, são moléculas de nucleotídeos com alto peso molecular, que formam estruturas do tipo dupla hélice, atuando no processamento de informações genéticas. Adicionalmente, uma biomolécula pode conter componentes de duas classes, uma lipoproteína, constituída por lipídio e proteína; ou uma glicoproteína constituída por carboidrato e proteína.

8.3.4 DENDRÍMEROS

Dendrimeros são macromoléculas sintéticas, complexas com estrutura tridimensional regular e altamente ramificada. São tipicamente simétricas ao redor de um núcleo e muitas vezes se apresentam de forma esférica, semelhante à copa de uma árvore. A palavra dendrímero vem de dendron, em grego, que significa árvore.³⁶ Os dendrímeros podem ser funcionalizados com vários grupos e podem ser facilmente removidos da mistura de reação devido ao seu grande tamanho e, portanto, são fáceis de trabalhar.³⁶ Eles formam nanoestruturas muito uniformes e monodispersas com tamanhos de 1 nm a 10 nm. O tamanho, a carga superficial e a forma dos dendrímeros podem ser controlados pela composição química, ou seja, são caracterizados por uma estrutura molecular compacta e grande número de grupos funcionais, com ramificações uniformes em torno de uma pequena molécula.³⁷ A estrutura dos dendrímeros é composta por três componentes principais: núcleo, grupos internos e finais. Quando há funcionalização dos grupos finais, as propriedades físico-químicas dos dendrímeros podem ser alteradas. O núcleo é localizado no centro da molécula e as ramificações (dendrons) são ligadas ao núcleo, sendo que o tamanho dessas ramificações depende do número de camadas de monômeros formados através de diferentes materiais.³⁸ A Figura 8.8 ilustra uma estrutura típica de um dendrímero.

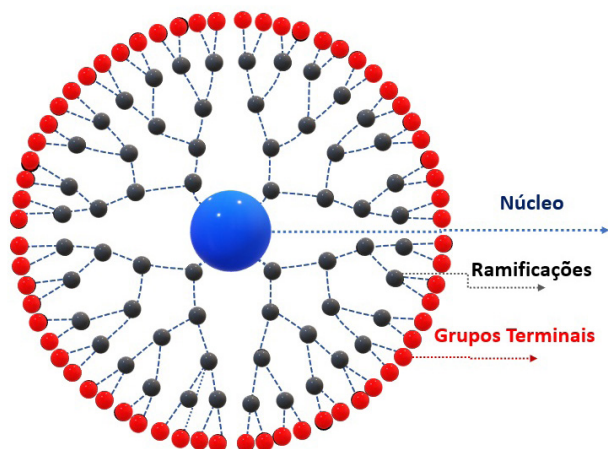


Figura 8.8 – Estrutura típica para uma molécula de dendrímero.

Os dendrímeros podem ser classificados quanto à sua estrutura, e a seguir mencionamos alguns deles:

- Dendrímeros Peptídeos: são macromoléculas ramificadas que consistem de um núcleo de ramificação de peptídeos e/ou unidades funcionais ligadas covalentemente à superfície.³⁹
- Dendrímeros Anfifílicos: são dendrímeros globulares, com dois sítios segregados na extremidade da cadeia, sendo um de doação de elétrons e outro de retirada de elétrons.⁴⁰
- Dendrímeros de PAMAN: são dendrímeros formados de poli (amido amina) (PAMAM), que têm forma elipsoidal ou esférica. São as macromoléculas mais estudadas e estão disponíveis comercialmente.⁴¹

Os dendrímeros são produzidos através de reações sequenciais, que permitem sua expansão. Um dos objetivos da síntese de dendrímeros é a possibilidade de produzir macromoléculas de estrutura e tamanho semelhantes às observadas em sistemas biológicos, devido às suas dimensões nanométricas e propriedades semelhantes a proteínas. Os dendrímeros ganham atenção em estudos de propriedades biomiméticas para construção de estrutura semelhante a enzimas, anticorpos e proteínas globulares.³⁸

Devido ao potencial de aplicação, os dendrímeros agregam valor nos campos farmacêutico, terapêutico e de diagnóstico, elevando o desenvolvimento da tecnologia e o estudo de sua síntese.³⁸ Desde 1979, duas estratégias principais contribuem para a síntese de dendrímeros:⁴² a síntese divergente, onde as moléculas crescem do centro para a periferia; e a síntese convergente, onde o dendrímero é construído a partir dos fragmentos da periferia e se classificam quanto à geração, que se refere ao número de repetição dos ciclos de ramificação que são executadas durante o processo de síntese.³⁶ Usando essas duas estratégias, mais de cem famílias de dendrímeros de compo-

sição distintas foram sintetizados, e mais de 1.000 modificações de superfície química foram relatadas.⁴² Podem ser aplicados em indústrias espaciais, nas áreas de medicina e saúde. A liberação controlada de fármacos é singular com dendrímeros, devido à excelente fixação de fármacos no processo.³⁸ Os dendrímeros podem também melhorar as propriedades de alguns medicamentos de uso tópico e transdérmicos, em formulações, na entrega do medicamento ao seu destino, e possuem ainda aplicações em tratamento de tumores, gliomas cerebrais e para administração de drogas específicas ao cérebro.³⁸

8.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LAYER-BY-LAYER

8.4.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DE MATERIAIS E AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES LBL

A caracterização de filmes LbL durante sua fabricação é essencial para verificar a qualidade do filme obtido e as interações entre os materiais envolvidos na arquitetura do mesmo. A técnica mais simples e amplamente acessível é a espectroscopia UV-vis. Nela, o material é depositado em uma superfície sólida (lâminas, quartzo ou vidro) e após passar pela etapa de lavagem deve estar totalmente seco (normalmente com um gás inerte) antes de ser inserido no amostrador do espectroscópico para medição. A deposição do material é confirmada a partir da banda de absorção característica do mesmo. Portanto, a faixa espectral a ser escolhida para medição deve abranger a região da banda de absorbância do material, e caso não seja conhecida pode-se aplicar toda faixa espectral limite do equipamento. Outra maneira simples de identificar a banda característica de um material antes da fabricação do filme é preparar uma solução do material de interesse e adicionar em uma cubeta de quartzo para sua medição no espectrofotômetro UV-vis. A identificação da banda característica de um material é observada a partir do espectro de absorção em função do comprimento de onda, e ocorre com a interação da luz incidente com a matéria, sendo parte dessa luz absorvida pelo material em determinado comprimento de onda, e parte da luz transmitida e captada por um detector. A Figura 8.9(a, b) ilustra esquematicamente a luz incidente em uma amostra de filme fino e um espectro de absorbância representativo.

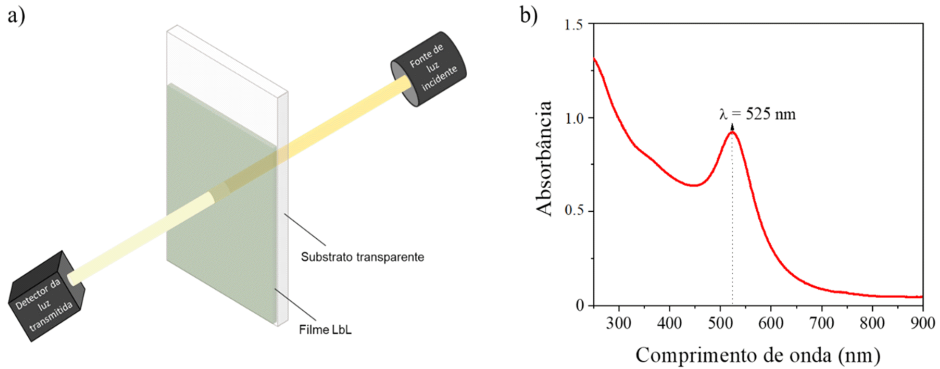


Figura 8.9 – (a) Representação esquemática da incidência da luz UV em uma amostra de filme LbL e a luz transmitida capturada pelo detector; (b) Espectro de absorvância em função do comprimento de onda representativo para uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro.

A caracterização de um filme LbL pode ser realizada a cada camada ou bicamada depositada pela espectroscopia UV-vis. A intensidade da banda de absorção característica do material de interesse aumenta a cada camada ou bicamada depositada, sendo interpretada em um gráfico do máximo de absorvância em função do número de camadas (bicamadas) depositadas, possibilitando acompanhar o crescimento de filme formado. O gráfico é obtido a partir do comprimento de onda onde ocorre a intensidade máxima da banda de absorção (λ_{max}), em função do número de camadas (bicamadas) depositadas, como ilustrado nas Figuras 8.10(a-c). Observe que os gráficos apresentam diferentes inclinações de absorvância para λ_{max} no crescimento do filme LbL e, para cada um desses pontos podemos fazer uma interpretação simples, porém muito importante para definir a qualidade dos filmes fabricados e possíveis aplicações futuras.

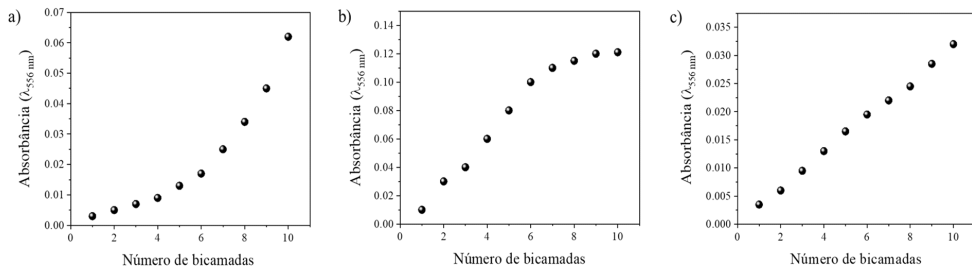


Figura 8.10 – Caracterização de filmes LbL a partir dos gráficos de absorvância em função do número de bicamadas. (a) Crescimento de filmes LbL com perfil exponencial para um tempo de imersão de 180 s; (b) Perfil de crescimento saturado para um tempo de imersão de 600 s; e (c) perfil de crescimento linear para um tempo de imersão de 300 s.

Na Figura 8.10(a) observa-se uma distribuição exponencial de pontos, um perfil de crescimento que ocorre quando a quantidade de material adsorvido na interface do substrato aumenta de maneira não linear a cada bicamada depositada. Por outro lado, na Figura 8.10(b) o gráfico de crescimento de filme mostra, nesse caso, que a partir da 7^a camada depositada a quantidade de material adsorvida diminui, levando um perfil de saturação, ou seja, não há mais uma interação efetiva entre os materiais. Já na Figura 8.10(c) observa-se um perfil linear de crescimento do filme, indicando que a cada bicamada depositada uma mesma quantidade de material foi adsorvida na superfície do substrato. Nesse último caso o crescimento do filme é caracterizado por um perfil linear no gráfico de absorvância em função do número de bicamadas depositadas para um filme LbL de alta qualidade, indicando além de boa uniformidade que uma mesma quantidade de material está sendo transferida a cada etapa de deposição. Entretanto, para confirmar boa uniformidade do filme são necessárias caracterizações morfológicas complementares que garantam esta afirmação.

O principal fator afetando o crescimento de filmes com perfil linear está associado ao tempo de adsorção do material de interesse na superfície do substrato. Portanto, é essencial definir o tempo ideal de imersão do substrato na solução do material de interesse para obter filmes LbL com crescimento linear. Uma maneira simples de determinar o tempo ideal de adsorção de cada material é realizar uma caracterização prévia variando o tempo de imersão do substrato na solução de interesse, e este procedimento é chamado de cinética de adsorção. Basicamente, o substrato é imerso na solução do material de interesse em tempos de imersão que variam regularmente a cada deposição realizada. A intercalação do material de interesse (tempo a ser variado) deve ser realizada com um material de carga oposta por um tempo fixo de imersão em soluções de polieletrólitos padrão. Os polieletrólitos mais utilizados são PAH, PEI, PVS, PSS, PAAH, PDDA, quitosana e PVP, e para a adsorção dessas “moléculas padrão” pode-se estabelecer um tempo fixo de 3 a 5 minutos de imersão do substrato nessa solução, enquanto na solução de interesse o tempo deve ser variado a cada imersão. Na Figura 8.11(a) é ilustrada uma tabela com os diferentes tempos de imersão para caracterização de cinética de adsorção.

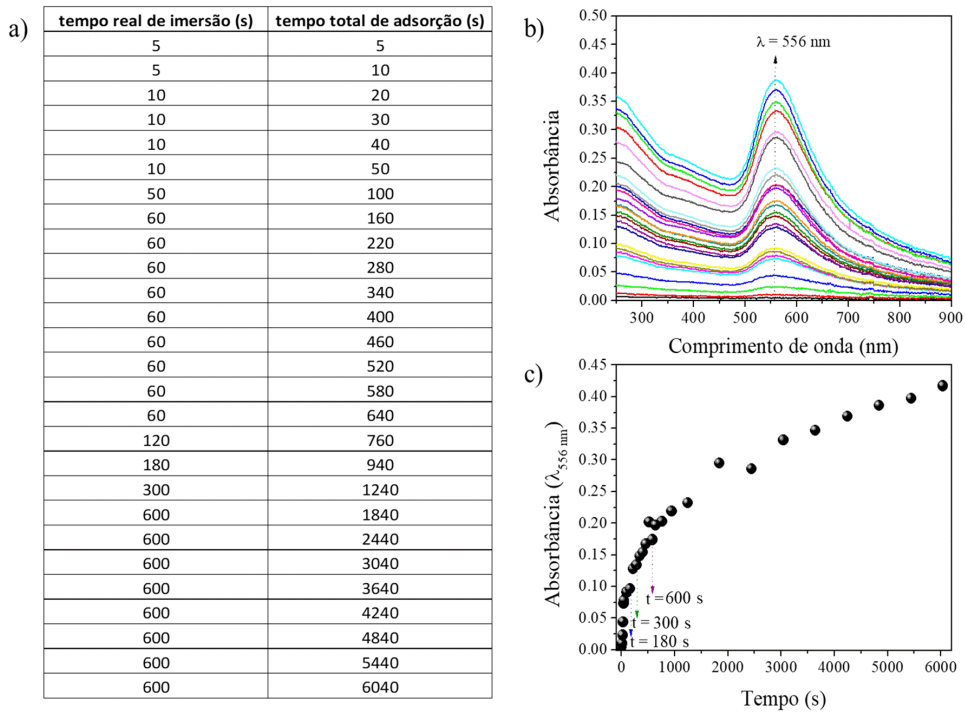


Figura 8.11 – (a) A coluna 1 refere-se às variações do tempo de imersão do substrato em uma solução de interesse, e a coluna 2 refere-se à soma total do tempo de imersão. (b) Espectros UV-vis obtidos a cada bicamada nas condições de variação de tempo. (c) Gráfico de absorbância em função do tempo para determinação do tempo de imersão ideal na solução do material de interesse.

A primeira coluna da tabela na Figura 8.11(a) refere-se ao tempo de imersão do substrato (em segundos) na solução do material de interesse a cada camada. A segunda coluna refere-se à soma do tempo de adsorção do material a cada processo de imersão (soma do tempo da coluna 1), cujo valor será o eixo X no gráfico de cinética de adsorção, e o eixo Y correspondendo ao valor da intensidade de absorbância na posição de $\lambda_{\text{máx}}$. Para exemplificar, note na Figura 8.11(b) os espectros UV-vis para uma dispersão coloidal de nanopartículas de ouro (AuNPs) intercalada com PAH. O tempo de imersão do substrato na dispersão coloidal de AuNPs é variado conforme o tempo estabelecido na primeira coluna da tabela (Figura 8.11(a)) e imerso por um tempo fixo de 3 minutos na solução de PAH. Para construir o gráfico de cinética de adsorção da Figura 8.11(c), o $\lambda_{\text{máx}}$ tomado como referência é de 556 nm referente à banda característica dos plasmões de superfície da AuNP. Especialmente nesse caso, é observado no perfil de cinética que a adsorção das nanopartículas possui em três posições que tendem à saturação. No entanto, o material continua a adsorver, dando um salto na intensidade da absorbância observada. Nesse caso, o tempo de imersão específico desses três pontos são tomados como referência, e avaliados no processo de crescimento de um filme com até 10 bicamadas depositadas. Tomamos como exemplo

os pontos 180, 300 e 600 segundos, com os correspondentes gráficos de crescimento de cada um desses tempos ilustrados na Figura 8.10 (a-c), respectivamente. Note que o tempo de imersão de 300 s à cada camada do material de interesse permite um crescimento linear do filme. Isso indica que a mesma quantidade de material é transferida para a superfície do substrato a cada etapa de deposição. Com isso ilustramos a importância dessa caracterização prévia em filmes LbL a partir dessas metodologias, de maneira a otimizar e justificar os tempos de imersão envolvidos.

Nesta seção destacamos a utilização da técnica de espectroscopia UV-vis por sua ampla disponibilidade em laboratórios com um menor custo de compra e manutenção de equipamento. No entanto, outras técnicas que também utilizam radiação eletromagnética; desde raios x ao ultravioleta e infravermelho são utilizados para fornecer informações adicionais quanto às propriedades dos filmes LbL, como a quantificação da massa total de um filme, porosidade, espessura, e morfologia, entre outras.

8.4.2 DETERMINAÇÃO DE MASSA, ESPESSURA E AVALIAÇÃO DO CRESCIMENTO DE FILMES LBL

Como discutido anteriormente, mostramos que a caracterização por espectroscopia UV-vis é fundamental para garantir a boa qualidade dos filmes LbL. Após a confirmação da adsorção do material de interesse e a determinação do tempo de adsorção, o processo de crescimento pode ser facilmente quantificado e as propriedades dos filmes podem ser investigadas com base na porosidade, espessura, e morfologia.^{1,3} Portanto, neste tópico abordaremos algumas técnicas de caracterização que permitem informações mais específicas sobre espessura e quantificação da massa de um filme LbL, bem como avaliar o crescimento *in situ*. Ressaltamos que os exemplos de técnicas de caracterização discutidos nesta seção atuam como um guia das ferramentas mais utilizadas para estudos em filmes LbL. As técnicas de caracterizações são descritas brevemente e sem detalhes de operação, funcionamento ou mecanismos envolvidos.

A microbalança de cristal de quartzo (QCM, do inglês Quartz Crystal microbalance) é um dos principais métodos de caracterização para acompanhar a adsorção em massa do material na interface do substrato.^{43,44} O equipamento QCM pode ser utilizado sozinho ou acoplado a um sistema microfluídico ou eletroquímico para avaliação *in situ* da adsorção do material na interface do substrato. Mudanças na frequência (f) de um cristal ressonador de quartzo, revestido tipicamente com ouro, indicam adsorção de material nesta interface.^{45,46} A Figura 8.12(a, b) ilustra esquematicamente um substrato de cristal de quartzo sobre um oscilador de frequência (QCM) com sistema de fluxo para deposição de material e um gráfico de variação de f em função do número de camadas.

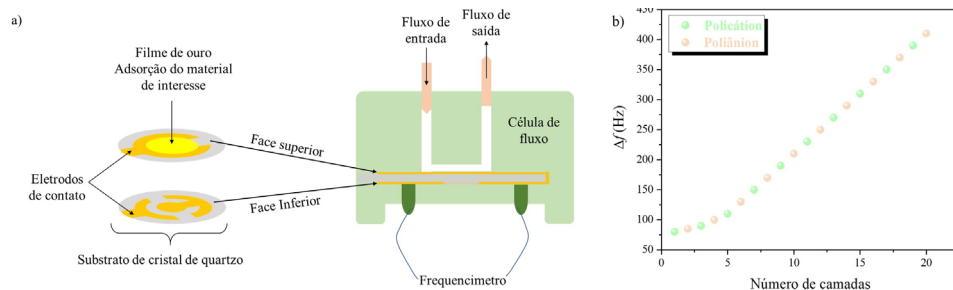


Figura 8.12 – (a) Representação esquemática da configuração de um substrato de cristal ressonador de quartzo sobre uma QCM acoplado a um sistema microfluídico; (b) Gráfico típico para variação de frequência (Hz) em função do número de camadas depositadas sobre um substrato de cristal ressonador de quartzo.

Inicialmente, a técnica QCM foi utilizada para caracterizar a montagem de proteínas (mioglobina ou lisozima) e poli(estirenosulfonato) (PSS),⁴³ sendo posteriormente ampliada para examinar também a automontagem de filmes LbL.^{46–48} A principal vantagem dessa técnica é a investigação do crescimento de filmes LbL in situ, facilidade de uso e vasta aplicabilidade a diversos materiais. Além disso, a técnica QCM é capaz de medir níveis de subnanogramas de materiais, conseqüentemente, pode ser utilizada para quantificar a massa dos materiais depositados a cada camada depositada, e a massa total do filme LbL fabricado. Nesse caso, a massa é calculada com base na Equação de Sauerbrey:⁴⁹

$$\Delta f = -2f_0^2 / A (\mu_q \rho_q)^{1/2} \Delta m \quad (8.1)$$

Δf é o valor correspondente à mudança de frequência medida (Hz), f_0 é a frequência de ressonância (Hz), Δm é a mudança de massa (g), A é a área de superfície piezoelétrica ativa do cristal de quartzo (cm^2), μ_q é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) e ρ_q é a densidade do cristal de quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$).⁴⁹ A mudança de frequência do cristal durante a análise QCM normalmente inclui a massa de água absorvida nos filmes, sendo necessária instrumentação apropriada para secagem dependendo do material estudado.^{50,51} Ressalta-se ainda que a Equação (8.1) só é válida quando os filmes depositados são distribuídos uniformemente, sendo necessário que a magnitude da massa do filme LbL seja menor que a massa do sensor de cristal de quartzo.^{49–51} Outras técnicas para medir as propriedades e analisar in situ a cinética de crescimento dos filmes LbL incluem elipsometria e espectroscopia de ressonância plasmônica (SPR, do inglês *Surface plasmon resonance*).^{52–55} A elipsometria é uma técnica capaz de detectar mudanças de polarização da luz após a reflexão em uma superfície plana. Esse método pode ser utilizado para medir a espessura média (d_f) e o índice de refração (n_f) de um filme LbL baseado nas alterações de ângulo elipsométrico (ψ e Δ).⁵² A espessura média e o índice de refração podem ser utilizados

para calcular a massa de material adsorvida na superfície do substrato, e nesta técnica pode-se utilizar substratos de silício, vidro, e metálicos como vidro recoberto com ouro. Entretanto, vale ressaltar que se a espessura de filmes LbL é menor que o comprimento de onda da luz, não é possível determinar separadamente d e n . Nesse caso, um índice de refração (n) é fixado para então determinar a espessura d . A espectroscopia SPR depende da excitação coletiva de elétrons de uma superfície metálica (por exemplo, vidro recoberto com ouro ou prata), e a interação da luz com a superfície metálica excita os plasmon de superfície que se propagam no substrato metálico.³¹ Portanto, a técnica é bastante sensível a mudanças no índice de refração próximo à superfície metálica e os resultados são comumente registrados como refletividade versus ângulo de incidência. É uma ferramenta poderosa na caracterização *in situ* da cinética de adsorção dos materiais durante a formação de multicamadas, pois também possibilita a obtenção da espessura e o índice de refração do filme LbL.³¹

Embora as técnicas QCM e SPR permitam investigar a cinética de adsorção dos materiais, além de determinar o tempo ideal de adsorção destes sobre o substrato, a espectroscopia UV-vis é mais simples, acessível e bastante eficiente para investigação dos filmes LbL. A técnica SPR tem se mostrado bastante interessante para investigação da cinética de adsorção dos materiais durante a formação das multicamadas, e ainda realizar bioensaio sem filmes LbL, ou seja, detecção com alta especificidade a partir de alterações no índice de refração.⁵⁶ Por outro lado, SPR e elipsometria são técnicas que além da caracterização *in situ* são bastante úteis para estudar a influência do pH e da massa molar de polímeros no crescimento de filmes LbL.^{54,55} Além dessas, outras técnicas podem ser utilizadas para avaliar o crescimento de filmes LbL raios X de baixo ângulo (SAXS, do inglês *Small-angle X-ray Scattering*) para medir a espessura total de um filme LbL. A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared spectroscopy*) não só permite avaliar o crescimento de um filme como também confirmar interações entre as multicamadas, por exemplo, ligações de hidrogênio.⁴⁵

8.4.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES LBL

A morfologia de filmes finos pode ser analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning electron microscopy*), microscopia confocal de varredura a laser (CLSM, do inglês *confocal laser scanning microscopy*) e microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*). Dentre essas, a AFM é a técnica de caracterização mais versátil para avaliar a morfologia, topografia e a rugosidade dos filmes LbL. Além disso, tem alta resolução (subnanométrica), sendo bastante comum na análise de espessura de filmes LbL.^{31,45} Para isso, um corte no filme é feito utilizando um bisturi ou a própria haste de medição do AFM, dependendo da natureza do filme e a profundidade do corte a ser analisada, proporcionando um valor da espessura do filme LbL.⁵⁷⁻⁵⁹ Filmes LbL avaliados por SEM geralmente necessitam de um revestimento metálico ou de carbono para melhorar a condução de elé-

trons no filme durante a análise. A principal desvantagem desse método é que o revestimento utilizado sobre o filme pode resultar em artefatos de nanoestruturas que não se referem à estrutura original do filme LbL em investigação. A CLSM permite a visualização 3D direta da construção de um filme LbL, facilitando a compreensão nos mecanismos de difusão para processos de crescimento do tipo exponencial.⁶⁰ A técnica CLSM normalmente requer que o material de interesse seja marcado com um corante fluorescente, facilitando a investigação do mesmo. Além disso, no caso de materiais poliméricos o uso de marcadores permite avaliar a distribuição do polímero na estrutura do filme.⁶⁰

As propriedades térmicas e mecânicas dos filmes LbL podem ser analisadas com análise mecânica, dinâmica (DMA, do inglês *Dynamic mechanical analysis*) e calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *Differential scanning calorimetry*). Para as análises de DSC a contribuição do substrato é removida inserindo-o como amostra de referência, ou seja $T_2 - T_1$, onde T_2 é a temperatura da amostra e T_1 a temperatura do substrato sem filme como referência.⁶¹⁻⁶³ Entretanto, vale ressaltar que tanto o DSC quanto o DMA são técnicas limitadas a amostras em que uma quantidade substancial de material esteja presente no filme LbL. Nesse caso, a técnica de nanoidentificação é bastante eficaz para analisar as propriedades mecânicas de filmes LbL em escala nanométrica.^{64,65} Além das propriedades citadas anteriormente, filmes LbL podem apresentar também propriedades condutoras,^{66,67} dependendo do material utilizado. A caracterização normalmente é realizada por medidas elétricas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como sensores químicos, biossensores, e transistores, entre outros. Uma abordagem mais detalhada e específica sobre técnicas de caracterização de filmes finos será apresentada no Capítulo 15.

8.5 APLICAÇÕES

Inúmeras aplicações vêm sendo desenvolvidas, a fim de tornar a superfície de filmes poliméricos mais sensíveis e funcionais. Os filmes LbL têm sido muito utilizados para funcionalizar dispositivos médicos em diferentes campos de investigação. A partir deles temos o desenvolvimento de biossensores para diagnóstico de câncer, bactéria, Mastite Bovina e outros diagnósticos.^{68,69} Esses filmes são aplicados também em dispositivos cardiovasculares, curativos para cicatrização de feridas e enxertos ósseos,⁷⁰ além da entrega controlada de fármacos a partir de filmes poliméricos.⁷¹ Além das aplicações para fins biológicos podemos citar também suas aplicações como diodos emissores de luz, com a vantagem de se poder manipular a cor da luz emitida em função do número de camadas depositadas no filme. Como por exemplo, há diodos formados por bicamadas de poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) e polianilina sulfonada, em que o comprimento de onda da luz emitida depende do número de bicamadas depositadas, podendo variar entre amarelo esverdeado para uma bicamada e verde azulada para 10 bicamadas.⁷² As propriedades óticas não lineares também estão sendo estudadas em filmes contendo polímeros e corantes, em que foi verificada a geração de segundo harmônico, quando irradiados com laser Nd:YAG, sendo este fenômeno

dependente do número de bicamadas poliméricas depositadas.⁷³ Dessa forma, enfatizamos aqui versatilidade, rapidez, simplicidade e baixo custo envolvidos com a técnica LbL, sendo aplicada em vários campos de investigação científica.

8.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fabricação de filmes nanoestruturados com a técnica LbL é amplamente difundida na literatura devido à simplicidade de fabricação e vasta gama de aplicações. Este capítulo abordou detalhes da fabricação desses filmes por métodos tradicionais e suas adaptações. No entanto, ainda existe muito para ser feito no sentido de expandir pesquisas e conhecimentos para viabilizar sua utilização em escala industrial, um processo que exige caracterizações criteriosas e em concordância com a qualidade do produto final. A possibilidade de automatizar a fabricação dos filmes com técnicas de caracterizações continua sendo um grande desafio, mas que abre fronteiras para novos desenvolvimentos e possibilidades. A técnica LbL é bastante promissora ao desenvolvimento de novas tecnologias altamente benéficas à sociedade, como desenvolvimento de biossensores para análises clínicas. No entanto, a compreensão das forças intermoleculares que governam a formação das nanoestruturas é fundamental para expandir aplicações, com alguns exemplos aqui citados. As descrições neste capítulo foram pensadas principalmente como um suporte aos iniciantes na área. Deixamos a seguir alguns exercícios para melhor apreensão do leitor aos conceitos aqui apresentados.

8.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Quais os tipos de materiais propostos para a formação de filmes LbL?

Questão 2

O que são polieletrólitos?

Questão 3

O que são dendrímeros?

Questão 4

Quais as técnicas de caracterização empregadas às nanopartículas?

Questão 5

Quais tipos de interações podem ocorrer entre os materiais na fabricação de filmes LbL?

Questão 6

Para um sistema ideal de crescimento de filme, qual seria o perfil adequado de um

gráfico de absorvância para λ_{\max} em função das bicamadas: exponencial, saturado ou linear? Justifique.

Questão 7

Explique como determinar o tempo de adsorção de um material desconhecido na superfície de um substrato, caracterizando por espectroscopia UV-vis.

Questão 8

Quais propriedades podem estar presentes em filmes LbL?

Questão 9

Quais técnicas de caracterização são utilizadas para avaliar espessura, morfologia, propriedades mecânicas e térmica?

Questão 10

Cite algumas aplicações recentes da técnica LbL em aplicações médicas e tecnológicas.

REFERÊNCIAS

1. Yuan, W.; Weng, G. M.; Lipton, J.; Li, C. M.; Van Tassel, P. R.; Taylor, A. D. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020, 282, 102200.
2. Hammond, P. T.; *AIChE J.* 2011, 57, 2928.
3. Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. *Chem. Rev.* 2016, 116, 14828–14867.
4. Campbell, J.; Vikulina, A. S.; *Polymers (Basel)*. 2020, 12, 1949.
5. Decher, G.; *Science (80-.)*. 1997, 277, 1232.
6. Iler, R. K.; *J. Am. Ceram. Soc.* 1964, 47, 194.
7. Decher, G.; Hong, J.-D.; *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 1991, 46, 321.
8. Kulandaivalu, S.; Sulaiman, Y.; *Energies* 2019, 12, 2107.
9. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. *Science (80-.)*. 2015, 348.
10. Skorb, E. V.; Andreeva, D. V. *Polym. Chem.* 2013, 4, 4834–4845.
11. Borges, J.; Mano, J. F. *Chem. Rev.* 2014, 114, 8883–8942.
12. Silva, H. S.; Miranda, P. B.; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 10068.
13. Schönhoff, M. *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, R1781.
14. Stockton, W. B.; Rubner, M. F.; *Macromolecules* 1997, 30, 2717.
15. Zhang, X.; Chen, H.; Zhang, H. *Chem. Commun.* 2007, 1395–1405.

16. Anzai, J. I.; Kobayashi, Y.; Nakamura, N.; Nishimura, M.; Hoshi, T.; *Langmuir* 1999, 15, 221.
17. De Villiers, M. M.; Otto, D. P.; Strydom, S. J.; Lvov, Y. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2011, 63, 701–715.
18. Oliveira, R.F.; Xavier, A.F.; Barros, A.; Ferreira, M. In *Nanoestruturas*; 2015; p. 121.
19. Ge, A.; Matsusaki, M.; Qiao, L.; Akashi, M.; Ye, S.; *Langmuir* 2016, 32, 3803.
20. Izquierdo, A.; Ono, S. S.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Decher, G.; *Langmuir* 2005, 21, 7558.
21. Mulhearn, W. D.; Kim, D. D.; Gu, Y.; Lee, D.; *Soft Matter* 2012, 8, 10419.
22. Krogman, K. C.; Zacharia, N. S.; Schroeder, S.; Hammond, P. T.; *Langmuir* 2007, 23, 3137.
23. Gittleson, F. S.; Kohn, D. J.; Li, X.; Taylor, A. D.; *ACS Nano* 2012, 6, 3703.
24. Tang, H.; Ji, S.; Gong, L.; Guo, H.; Zhang, G.; *Polym. Chem.* 2013, 4, 5621.
25. Krogman, K. C.; Cohen, R. E.; Hammond, P. T.; Rubner, M. F.; Wang, B. N.; *Bioinspiration and Biomimetics* 2013, 8, 045005.
26. Krogman, K. C.; Lowery, J. L.; Zacharia, N. S.; Rutledge, G. C.; Hammond, P. T.; *Nat. Mater.* 2009, 8, 512.
27. Alongi, J.; Carosio, F.; Frache, A.; Malucelli, G.; *Carbohydr. Polym.* 2013, 92, 114.
28. Cras, J. J.; Rowe-Taitt, C. A.; Nivens, D. A.; Ligler, F. S.; *Biosens. Bioelectron.* 1999, 14, 683.
29. Bachman, M. *Cleaning procedures for glass substrates*; 1999.
30. Budd, P. M. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*; Elsevier, 1989; pp. 215–230.
31. Johal, M. S. *Understanding Nanomaterials*; Second Edi.; CCR Press, 2018.
32. Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. *Arab. J. Chem.* 2019, 12, 908–931.
33. Mansha, M.; Khan, I.; Ullah, N.; Qurashi, A.; *Int. J. Hydrogen Energy* 2017, 42, 10952.
34. Rao, J. P.; Geckeler, K. E. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 887–913.
35. Louda, D. W.; Schmidt, C. E. *Biochemistry review Overview of Biomolecules*; 2012.
36. Bronstein, L. M.; Shifrina, Z. B. *Chem. Rev.* 2011, 111, 5301–5344.
37. Wiederrecht, G. P.; Scholes, G.; Andrews, D. L. *Comprehensive nanoscience and technology*; Elsevier : Academic Press: Amsterdam: London, 2011.

38. Munavalli, B. B.; Naik, S. R.; Torvi, A. I.; Kariduraganavar, M. Y. Springer, Cham, 2019; pp. 289–345.
39. Sadler, K.; Tam, J. P.; Rev. Mol. Biotechnol. 2002, 90, 195.
40. Sherly mole, P. B.; George, S.; Shebitha, A. M.; Kannan, V.; Mathew, S.; Asha, K. K.; Sreekumar, K.; Tetrahedron 2019, 75, 130676.
41. Araújo, R.; Santos, S.; Igne Ferreira, E.; Giarolla, J.; Molecules 2018, 23, 2849.
42. Svenson, S.; Tomalia, D. A. Adv. Drug Deliv. Rev. 2012, 64, 102–115.
43. Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T.; Chem. Lett. 1994, 23, 2323.
44. Okahata, Y.; Ariga, K.; J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 1535.
45. Caruso, F.; Furlong, D. N.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Langmuir 1998, 14, 4559.
46. Lvov, Y.; Ariga, K.; Kunitake, T.; Ichinose, I.; J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6117.
47. Ariga, K.; Lvov, Y.; Kunitake, T.; J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 2224.
48. Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Langmuir 1997, 13, 6195.
49. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur W~igung diinner Schichten und zur Mikrow~igung*; 1959; Vol. 55.
50. Tjipto, E.; Quinn, J. F.; Caruso, F.; Langmuir 2005, 21, 8785.
51. Vogt, B. D.; Lin, E. K.; Wu, W.-L.; White, C. C. 2004, 108.
52. Halthur, T. J.; Claesson, P. M.; Elofsson, U. M.; Langmuir 2006, 22, 11065.
53. Kujawa, P.; Moraille, P.; Sanchez, J.; Badia, A.; Winnik, F. M.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9224.
54. De Barros, A.; Constantino, C. J. L.; Bortoleto, J. R. R.; Da Cruz, N. C.; Ferreira, M.; Sensors Actuators, B Chem. 2016, 236.
55. De Barros, A.; Ferreira, M.; Constantino, C. J. L.; Bortoleto, J. R. R.; Ferreira, M.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7.
56. De Carvalho, R. M.; Rath, S.; Kubota, L.; Quim. Nova 2003, 26, 97.
57. Lobo, R. F. M.; Pereira-da-Silva, M. A.; Raposo, M.; Faria, R. M.; Oliveira, O. N.; Nanotechnology 1999, 10, 389.
58. Ton-That, C.; Shard, A. G.; Bradley, R. H.; Langmuir 2000, 16, 2281.
59. Liang, K.; Such, G. K.; Zhu, Z.; Dodds, S. J.; Johnston, A. P. R.; Cui, J.; Ejima, H.; Caruso, F.; ACS Nano 2012, 6, 10186.
60. Picart, C.; Mutterer, J.; Richert, L.; Luo, Y.; Prestwich, G. D.; Schaaf, P.; Voegel,

- J. C.; Lavalle, P.; Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2002, 99, 12531.
61. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B.; Chem. Mater. 2006, 18, 5768.
62. Jaber, J. A.; Schlenoff, J. B.; J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2940.
63. Lutkenhaus, J. L.; Hrabak, K. D.; McEnnis, K.; Hammond, P. T.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17228.
64. Humood, M.; Chowdhury, S.; Song, Y.; Tzeng, P.; Grunlan, J. C.; Polycarpou, A. A.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 11128.
65. Zlotnikov, I.; Gotman, I.; Gutmanas, E. Y.; Appl. Surf. Sci. 2008, 255, 3447.
66. Weng, G.-M.; Li, J.; Alhabeb, M.; Karpovich, C.; Wang, H.; Lipton, J.; Maleski, K.; Kong, J.; Shaulsky, E.; Elimelech, M.; Gogotsi, Y.; Taylor, A. D.; Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1803360.
67. Tettey, K. E.; Yee, M. Q.; Lee, D.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 2, 2646.
68. Jia, F.; Duan, N.; Wu, S.; Ma, X.; Xia, Y.; Wang, Z.; Wei, X.; Microchim. Acta 2014, 181, 967.
69. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 25930.
70. Zhao, S.; Caruso, F.; Dahne, L.; Decher, G.; De Geest, B. G.; Fan, J.; Feliu, N.; Gogotsi, Y.; Hammond, P. T.; Hersam, M. C.; Khademhosseini, A.; Kotov, N.; Leporatti, S.; Li, Y.; Lisdat, F.; Liz-Marzan, L. M.; Moya, S.; Mulvaney, P.; Rogach, A. L.; Roy, S.; Shchukin, D. G.; Skirtach, A. G.; Stevens, M. M.; Sukhorukov, G. B.; Weiss, P. S.; Yue, Z.; Zhu, D.; Parak, W. J.; ACS Nano 2019, 13, 6151.
71. Park, S.; Han, U.; Choi, D.; Hong, J. Biomater. Res. 2018, 22, 1–13.
72. Onoda, M.; Yoshino, K.; J. Appl. Phys. 1998, 78, 4456.
73. Lvov, Y.; Yamada, S.; Kunitake, T.; Thin Solid Films 1997, 300, 107.

SOBRE OS AUTORES



Anerise de Barros possui doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Estadual Paulista (UNESP, 2015), mestrado em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, 2011) e Bacharel em Química pelo Instituto Manchester Paulista de Ensino Superior (IMAPES, 2008). Atualmente é pesquisadora de pós-doutorado na Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. Possui experiência na área de química de interface com ênfase na preparação, caracterização e modificações de superfícies a partir de filmes nanoestruturados para aplica-

ções em sensoriamento baseado em espectroscopia Raman intensificada por superfície e sensores eletroquímicos para detecção de espécies químicas e biológicas.



Juliana Coatrini Soares possui Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, com mestrado e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Tem experiência em nanotecnologia e nanociência, bioeletrônica, engenharia de materiais. Atua nos seguintes temas: Biossensores para diagnóstico precoce de doenças, para detecção de bactéria, para diagnóstico do ARS-CoV-2, filmes nanoestruturados (LbL, SAM), visualização de informações (IDMAP). Atuou na Embrapa Agropecuária e atua como pós-

doutoranda junto ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) em projetos de desenvolvimento de biossensores para detecção precoce de câncer (projeto em parceria com o Centro de Pesquisas em Oncologia Molecular (CPOM) do Hospital de Câncer de Barretos) e COVID-19.



Valquiria da Cruz Rodrigues possui Graduação em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) (2002), mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais em (2006 e 2011) respectivamente pela Universidade de São Paulo (USP). Atualmente é pesquisadora no Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Tem experiência na fabricação e desenvolvimento de biossensores baseados no uso de polímeros.



Antonio Riul Jr possui mestrado em Física Aplicada pela Universidade de São Paulo (1995), doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (1998) e pós-doutorados na Universidade do País de Gales (1998-2000), Embrapa/CNPEDIA (2000-2002) e Universidade do Texas em Dallas (2018-2019). Atualmente é professor livre-docente no Departamento de Física Aplicada (DFA) na Universidade de Campinas (UNICAMP). Possui experiência nas áreas de Física e Ciência dos Materiais, com ênfase em filmes ultrafinos (Langmior-Blodgett e automontados por adsorção física).

Atua em sensores do tipo “língua eletrônica”, microfluídica, e mais recentemente com revestimentos multifuncionais formados por nanocompósitos *self-healing* e condutores para a nanoengenharia de interfaces.

CAPÍTULO 9

FILMES DROP-CASTING E DIP-COATING

Adriana Pavinatto,¹ Andrey Coatrini Soares,² Bruno Bassi Millan Torres³

9.1 FILMES *DROP-CASTING*

Os filmes *drop-casting* também denominados *casting* ou filmes obtidos por derramamento, ou ainda filmes obtidos por evaporação de solvente, são os filmes mais simples de serem fabricados do ponto de vista de instrumentação, pois não dependem de equipamento ou sistema específico. Para sua formação é necessário apenas gotejar uma solução contendo o material de interesse dissolvido e esperar secar, porém, essa simplicidade é apenas aparente. Deixar essa gota de solução secar é muito mais complexo e envolve fenômenos pouco lembrados, ou nem mesmo abordados nos cursos universitários, como efeitos Marangoni e o de fixação da linha de contato (*contact line pinning*).¹

1 Instituto Científico e Tecnológico da Universidade Brasil, São Paulo, SP, Brasil.

2 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil

3 Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil

9.1.1 MODELO DE FORMAÇÃO DE FILMES

9.1.1.1 Espessura de um filme ideal

Considerando um modelo ideal em que a gota derramada no substrato secará homogeneamente, é fácil obter, por argumentos geométricos, a seguinte relação (Equação 9.1) para a espessura (h) de um filme polimérico:

$$h = \frac{C_{\text{soluto}} V_{\text{solução}}}{\rho_{\text{soluto}} A_{\text{substrato}}} \quad (9.1)$$

onde C_{soluto} é a concentração da solução utilizada para a formação do filme, $V_{\text{solução}}$ é o volume derramado, $A_{\text{substrato}}$ é a área do substrato utilizado e ρ_{soluto} é a densidade do polímero a ser depositado. A Equação 9.1 é apenas uma representação formal do senso comum, pois é evidente que se aumentarmos a concentração da solução utilizada ou o volume derramado, a massa depositada será maior e, conseqüentemente, a espessura (h) do filme. Observamos, então, que a obtenção de filmes mais ou menos espessos não é um grande problema, os desafios estão em obter um filme homogêneo. Para isso é necessário entender como uma gota se espalha sobre uma superfície e como ela seca.

9.1.1.2 Ângulo de contato e o espalhamento de uma gota

Ao espalharmos uma gota sobre uma superfície, imediatamente temos a formação de três interfaces que, numa situação de equilíbrio, resultam na equação de Young, apresentada na Equação 9.2.

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} \cos \theta \quad (9.2)$$

onde γ pode representar tensões superficiais sólido-gás (γ_{sg}), sólido-líquido (γ_{sl}), líquido-gás (γ_{lg}), e θ é o ângulo de contato formado entre o substrato e o perímetro da gota. O ângulo de contato é o principal parâmetro para estabelecer as interações entre a solução e a superfície de um substrato. Um substrato será dito hidrofílico se o ângulo de contato de uma gota de água for menor que 90° , e hidrofóbico se o ângulo for maior que 90° . Para outros solventes hidrofóbicos, define-se de maneira análoga a oleofilicidade e a oleofobicidade, no entanto, não há um consenso para o ângulo limite.²

9.1.1.3 Modos de secagem de uma gota e o transporte de massa dentro da gota

Tendo a gota sido espalhada uniformemente pelo substrato, é chegada a hora de deixá-la secar. Existem quatro modos diferentes de secagem para uma gota.³

1) Raio de Contato Constante (RCC): a linha de contato é fixa, não existindo variação do raio de contato da gota, consequentemente, a área de contato entre a gota e o substrato também não varia. O que se vê é a diminuição do ângulo de contato com o tempo. Em geral, ocorre em substratos rugosos e substratos hidrofílicos (Figura 9.1(a)).

2) Ângulo de Contato Constante (ACC): o ângulo de contato não varia com a diminuição de volume da gota, sendo assim, a área de contato entre a gota e o substrato precisa diminuir para responder à variação de volume. Pode-se pensar que a linha de contato escorrega nesse caso. Ocorre, geralmente, em substratos lisos e substratos hidrofóbicos (Figura 9.1(b)).

3) Modo misto: em que existe uma transição entre os modos RCC e ACC, ou ainda uma situação em que os dois modos ocorrem simultaneamente.

4) Modo alternado: em que existe uma alternância entre os RCC e ACC.

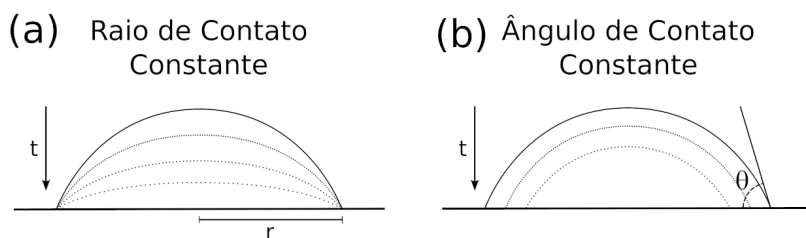


Figura 9.1 – Modos de secagem de uma gota (a) Raio de Contato Constante (RCC); e (b) Ângulo de Contato Constante (ACC).

Até este ano de 2022, não há na literatura nenhuma teoria que permita prever, a partir de informações fundamentais, se uma determinada combinação de soluto/solvente/substrato secará de um modo ou de outro. Apenas comportamentos gerais são descritos. Por isso, a obtenção das melhores condições para a fabricação de um filme homogêneo por *drop-casting* ou *casting* demanda algumas tentativas, ou seja, é definido experimentalmente.

Por simplicidade, consideremos uma gota secando no modo de raio de contato constante. Nessa situação podemos distinguir dois fluxos convectivos no interior da gota: o escoamento capilar e a convecção de Marangoni, representados na Figura 9.2.

O escoamento capilar surge do balanço de massa necessário para equilibrar a evaporação do solvente que ocorre mais intensamente na borda de contato da gota com o substrato. Assim, existe um fluxo de solvente/soluto do centro da gota para a região de contato. Esse fluxo é o principal responsável pela formação do defeito conhecido

como gota de café, situação em que existe uma deposição muito maior de material na borda da gota do que no centro.⁴

Por outro lado, a variação local da temperatura e/ou da concentração ao longo da interface líquido-vapor, muitas vezes causada pela própria evaporação e pelo fluxo capilar, implica numa variação da tensão superficial. Essa variação de tensões superficiais causa o surgimento de tensões de cisalhamento no líquido, gerando um fluxo conhecido como convecção de Marangoni.

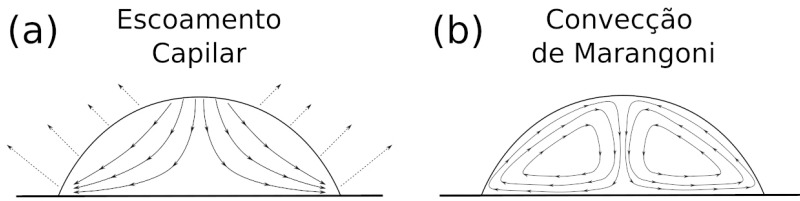


Figura 9.2 – Representação dos fluxos de escoamento capilar (a); e da convecção de Marangoni (b) em uma gota. Destaque para a diferença de comportamento dos dois mecanismos.

A convecção de Marangoni tem seu sentido e amplitude dependentes do gradiente de temperatura (T), do gradiente de tensão superficial (γ), da viscosidade do fluido (η), da difusividade térmica (κ) e da espessura do líquido (h). Essas dependências são agregadas no número de Marangoni (Ma), conforme a Equação 9.3.⁵

$$Ma = -\frac{\partial\gamma}{\partial T} \frac{h\Delta T}{\eta\kappa} \quad (9.3)$$

Por outro lado, o escoamento capilar possui uma direção bem definida: do centro da gota para a borda. Desse modo, a secagem da gota depende desses dois mecanismos de transporte de massa em seu interior (capilar e Marangoni), e para uma deposição homogênea é preciso equilibrá-los. Os métodos mais comuns são aumentar a temperatura de secagem do substrato ou utilizar uma mistura de solventes com pontos de ebulição e viscosidades distintos.⁶ A convecção de Marangoni também pode causar o surgimento de padrões periódicos, semelhantes à superfície de uma laranja, contudo, isto geralmente acontece em tintas com alto teor de sólidos/elevadas concentrações.⁵

9.1.2 PADRÕES DE DEPOSIÇÃO³

Alguns padrões bem característicos podem surgir durante a secagem de um filme *drop-casting*, como ilustrado na Figura 9.3.

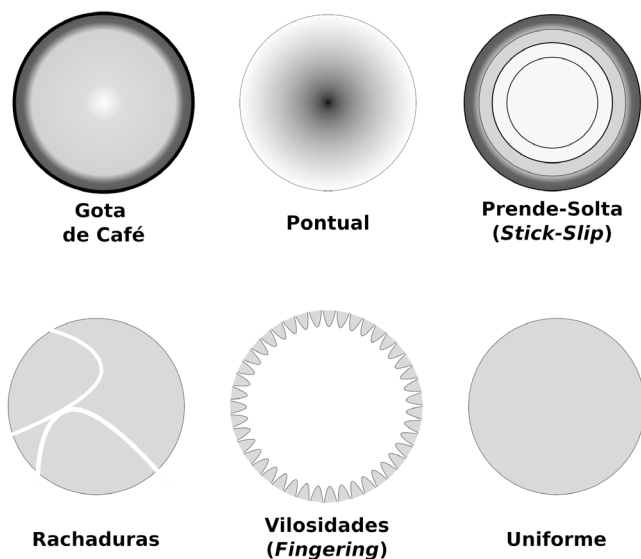


Figura 9.3 – Padrões característicos de filmes formados por *drop-casting*.

Gota de Café

A gota de café é um padrão caracterizado por três pré-requisitos: i) que a secagem ocorra no modo de raio de contato constante; ii) que a taxa de evaporação do solvente na linha de contato deve ser maior do que no resto da gota; e iii) que o fluxo da convecção de Marangoni deve ser menor que o escoamento capilar.

Pontual

A formação de um filme com uma porção central maior de material ocorre principalmente quando a gota seca com ângulo de contato constante em substratos hidrofóbicos, e quando o fluxo da convecção de Marangoni é maior que o escoamento capilar.

Prende-Solta (Stick-Slip)

Esse padrão se forma quando existe alternância entre os modos de raio de contato constante (RCC) e ângulo de contato constante (ACC). Podemos interpretar esse padrão como uma sequência de gotas de café.

Rachaduras

Com a secagem da gota é possível que se atinja uma situação em que a solução se torne um gel ou crie uma película em sua superfície. Dependendo do equilíbrio das forças, principalmente de adesão ao substrato e a causada pelo encolhimento do filme

devido à evaporação do solvente, há a possibilidade que este não suporte e se rompa. Materiais muito rígidos ou que tendem a cristalizar são grandes candidatos a apresentarem filmes com rachaduras.

Vilosidades (*Fingering*)

Algumas condições podem levar a instabilidades causadas pela competição das tensões internas da gota. Essas instabilidades levam à formação de vilosidades e já se demonstrou que este padrão pode ser induzido por gradientes de temperatura, força centrífuga ou gravidade.³

Uniforme

Fica evidente que a deposição de um filme polimérico uniforme pela técnica de *casting* ou *drop-casting* é dependente das condições de preparo. Por exemplo, um aspecto muitas vezes negligenciado na escrita dos procedimentos experimentais diz respeito às condições de temperatura: Foi utilizada estufa preaquecida, se não, qual a rampa de aquecimento? A estufa apresenta recirculação? Ou foi utilizada chapa de aquecimento? Da mesma forma, estava preaquecida? A chapa apresenta aquecimento uniforme? Isso para citar algumas das preocupações que precisamos ter em mente se quisermos obter alguma reprodutibilidade com o uso dessa técnica.

9.1.3 OUTRAS TÉCNICAS CORRELATAS

O simples derramamento da solução é a forma mais comum de fabricar filmes *drop-casting*, no entanto, algumas outras variações podem ser descritas. Em geral, estas variações buscam contornar as dificuldades inerentes no processo de secagem para se obter filmes mais homogêneos ou mesmo com características específicas.

9.1.3.1 Filmes drop-casting assistidos por ultrassom⁷

A técnica consiste em aplicar vibração ultrassônica ao substrato durante a deposição e secagem do filme, para perturbar o filme líquido de modo que ele não seque no modo de raio de contato constante, diminuindo a probabilidade de se formar um defeito do tipo gota de café.

9.1.3.2 *Edge casting* (deposição assistida por borda)

Essa técnica é particularmente interessante para a obtenção de filmes orientados de materiais cristalinos.⁸ Nela, utiliza-se uma superfície inclinada por cima do substrato em que se deseja depositar o filme e a solução é depositada nesta região de contato entre os dois planos. O ângulo formado entre a superfície e o substrato deve ser

menor que 30°. Devido às forças capilares, a solução secará da região mais aberta para a região de contato entre os planos. É justamente esse fluxo que auxilia a orientação da cristalização.

9.1.3.3 *Casting* inclinado

Como já discutimos anteriormente, a fixação da linha de contato durante a secagem pode causar defeitos, no entanto, para materiais cristalinos este problema é a solução para induzir a nucleação e orientar a cristalização. Nesse caso, utiliza-se um substrato levemente inclinado. Sugere-se a utilização de ângulos menores que 10°. Essa técnica tem sido utilizada para a deposição de filmes orientados de semicondutores orgânicos⁹ e copolímeros em bloco.¹⁰

9.1.3.4 Filmes autossustentáveis

A técnica de *drop-casting* ou *casting* é uma das formas mais simples de se obter filmes espessos autossustentáveis, pois permite lidar praticamente com qualquer volume de solução, basta ter um substrato ou molde adequado para comportar a solução. É importante destacar nesse caso que o uso de substratos/moldes hidrofílicos pode dificultar a remoção posterior do filme seco. Recomenda-se que se faça algum tratamento de superfície para aumentar o ângulo de contato, diminuindo a adesão do filme ao substrato.

9.1.3.5 *Blade-coating* (deposição assistida por lâmina)

Apesar da técnica de *blade-coating* ser considerada uma técnica de impressão, muitas vezes podemos realizar a deposição manualmente. Essa abordagem é muito utilizada para a fabricação de membranas poliméricas em escala laboratorial. Geralmente, utiliza-se uma placa de vidro plana em que se derrama uma quantidade suficiente de solução numa posição inicial. Com o auxílio de uma lâmina (que não precisa ser afiada, podendo até mesmo ser uma barra metálica ou plástica a qual seja possível ajustar sua altura em relação ao substrato) espalha-se a solução, mantendo-se uma velocidade constante. A espessura do filme espalhado é dependente da altura entre a lâmina e o substrato e este procedimento pode ser feito com o substrato aquecido ou não.

9.1.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Filmes nanoestruturados são fabricados a partir de técnicas de baixo custo com rápida imobilização de materiais, permitindo ampla aplicação na produção de membranas, hidrogéis, biossensores, dentre outros. A técnica *drop-casting* ou *casting*, baseada na densificação da nanoestrutura após a evaporação do solvente, possui amplas

vantagens em relação às outras técnicas de produção de filmes. Como principais vantagens, o uso da técnica permite rápida construção do filme sem desperdício de solução/material devido à simplicidade da instrumentação utilizada (que não requer equipamentos específicos e caros), o que torna esta técnica versátil na escolha dos materiais a serem aplicados ou combinados de forma sinérgica. As forças de Van der Waals são as interações intermoleculares responsáveis por manter a estabilidade dos filmes nos substratos, porém, são fracas quando comparadas com outras interações, por isso, algumas aplicações utilizando filmes produzidos pela técnica são limitadas, principalmente em escala industrial, devido a defeitos observados durante a fabricação destes filmes. Além disso, o diferencial da técnica é a possibilidade de fabricação de filmes autossustentáveis, com ampla aplicação em engenharia de tecidos. Entretanto, a principal desvantagem do uso dessa técnica é a dificuldade no controle de espessura, que torna a superfície do filme não homogênea. Isso ocorre principalmente pela formação de aglomerados na superfície, o que torna essa técnica não indicada para o recobrimento de superfícies com grandes áreas.

9.1.5 APLICAÇÕES

Filmes finos obtidos por *drop-casting* ou *casting* são comumente aplicados em várias áreas da física, química e engenharia. Devido à instrumentação simples utilizada, essa técnica permite a funcionalização de diversas superfícies que podem ser aplicadas na área na saúde, meio ambiente e em alta tecnologia. Dentre as mais importantes, destacam-se a funcionalização de eletrodos para sensores e biossensores, funcionalização de hidrogéis, e a produção de biomembranas para aplicações em engenharia de tecidos.

9.1.5.1 Sensores e Biossensores

Sensores e biossensores são dispositivos analíticos compostos por um elemento de reconhecimento que interage com o material em estudo e o transforma em um sinal mensurável. Clark e Lyons foram pioneiros no desenvolvimento do primeiro biossensor na década de 1960¹¹, e com esse início surgiu a necessidade de construção de dispositivos analíticos de baixo custo e rápido diagnóstico, visando substituir diagnósticos padrões ouro que apresentam elevado custo e elevado tempo diagnóstico, como o teste ELISA e o PCR em tempo real (RT-PCR).

Para alcançar baixo custo e elevado poder de sensibilidade e seletividade, sensores e biossensores são normalmente desenvolvidos utilizando técnicas de produção de filmes finos nanoestruturados, como automontagem por adsorção física e química (Técnica *layer-by-layer*, LbL¹²⁻¹⁴ – tratada em detalhe no capítulo 8) e *drop-casting*. De fato, o advento da bioeletrônica e da nanotecnologia permitiu alcançar elevada sinergia através da combinação de diferentes materiais imobilizados por essas técnicas citadas. Uma das aplicações mais importantes dos sensores e biossensores é sua utilização na detecção de neurotransmissores que auxiliam no metabolismo humano.

Kim et al.¹⁵ funcionalizaram eletrodos de carbono vítreo com grafeno via método *drop-casting* para detecção de dopamina. Essa adição de grafeno ao eletrodo de carbono aumentou a intensidade da corrente elétrica, além de diminuir a resistência na transferência de carga. Esses biossensores apresentaram uma faixa de trabalho entre 4-100 μM , com detecção mínima de 2,64 μM (limite de detecção) de dopamina em amostras comerciais.

Na medicina, além de detecção de neurotransmissores, biossensores podem ser confeccionados para detecção de COVID-19,¹⁶ biomarcadores de câncer,¹⁷⁻¹⁹ doenças degenerativas²⁰ e, principalmente, diabetes.²¹ Munteanu et al.²² estudaram a resolução espacial de biossensores eletroquímicos para detecção de peróxido de hidrogênio e glicose (H_2O_2 /glicose), utilizando microscopia óptica. Tais biossensores foram fabricados em eletrodos opticamente transparentes através da funcionalização dos mesmos usando duas técnicas: uma mistura de polímeros redox depositada sobre os eletrodos e uma deposição enzimática usando a técnica *drop-casting*. Observa-se um comportamento monotônico do sinal eletroquímico com a concentração do analito, o que já era esperado devido ao aumento do estado de oxidação do filme. O tempo de mudança desse estado de oxidação foi observado por medidas de microscopia óptica, na qual mudanças nas imagens são observadas com a concentração do analito de interesse. Combinando técnicas eletroquímicas e ópticas, um biossensor multimodal foi desenvolvido para detecção do H_2O_2 /glicose, com limite de detecção de 12,5 μM e resolução espacial de $12 \times 12 \mu\text{m}$, indicando que a técnica pode ser sensível para detecção de glicose em amostras comerciais e reais.

A agricultura também é bastante beneficiada com a aplicação de biossensores portáteis no controle de qualidade e na contaminação de alimentos, água e solos. Hua et al. desenvolveram um biossensor eletroquímico no qual a superfície de eletrodos impressos foi funcionalizada para a detecção de pesticidas organofosforados.²³ Para tal, eletrodos impressos de carbono vítreo foram quimicamente modificados com acetilcolina esterase (AChE) imobilizada na superfície de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e quitosana (CS), que foram depositados no eletrodo de trabalho através da técnica *drop-casting*. Devido à natureza enzimática desses biossensores, duas faixas de trabalho foram observadas (0,01-10 mg/L e 10-100 mg/L) na detecção do paraoxon-etil, com limite de detecção de 0,03 mg/L (estocado a 4 °C). A eficácia do biossensor foi comprovada em testes com amostras de espinafre, que apresentaram boa concordância com a análise prévia das amostras de espinafre em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

9.1.5.2 Hidrogéis

O advento da formação de hidrogéis ocorreu há, aproximadamente, 50 anos e devido sua excepcional característica de absorção de água através de grupos funcionais hidrofílicos ligados à sua estrutura molecular,²⁴ permite a aplicação em várias áreas, como a medicina e agricultura. Os hidrogéis são materiais compostos por uma estrutura polimérica reticulada, produzida por reações químicas entre um ou mais monô-

meros, possuindo capacidade de dilatar e reter água entre as macromoléculas, de acordo com as propriedades dos polímeros utilizados.²⁴ Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com sua composição (homopolimérico, copolimérico e multipolimérico), configuração (amorfo, cristalino ou semicristalino), tipo de reticulação (reticulação química ou física), aparência física (matriz, filme ou microesfera) e carga elétrica da rede polimérica (iônico, não iônico, eletrólito anfotérico e zwitteriônico).²⁴

Uma ampla gama de aplicações é relatada para os hidrogéis na literatura, dentre elas na área da agricultura, biossensores, engenharia de tecidos, diagnósticos, eletrocatalise, dentre outros. Em biossensores, Daikuzono et al.²⁵ desenvolveram uma língua eletrônica microfluídica utilizando eletrodos de carbono impressos em papel, com hidrogéis de ácido borônico usados como camada de revestimento que auxilia na interação com sacarídeos. Através de medidas elétricas, a língua eletrônica distinguiu diferentes tipos de açúcares, além de distinguir diferentes marcas comerciais de suco de maçã. Essa língua eletrônica oferece um grande potencial na análise do controle de qualidade de alimentos e bebidas, com baixo custo e alta capacidade analítica quando comparada com outros dispositivos descritos na literatura.

Em aplicações eletrocatalíticas, hidrogéis obtidos a partir da técnica *drop-casting* apresentaram homogeneidade, espessura e transferência eletrônica adequadas, que são cruciais para um alto desempenho.²⁶ Li et al.²⁶ estudaram a oxidação de dois sistemas: NADPH pela enzima redox Ferredoxina-NADP redutase e H₂ pela enzima hidrogenase de *Desulfovibrio vulgaris* MF (DvMF). Os sistemas biocatalíticos foram construídos a partir de filmes hidrogel *drop-casting* de dendrímero modificados com viologenos, os quais foram funcionalizados com as enzimas específicas já citadas. Todo o sistema foi depositado em eletrodo de ouro (Au) para análise eletrocatalítica. A transferência de carga observada nos filmes de hidrogéis foi quantificada pelo coeficiente de difusão de elétrons, ocorrendo principalmente a partir do salto entre viologenos. Esse coeficiente foi duas vezes maior no sistema que continha hidrogel de dendrímero $(1,15 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ cm²/s em comparação com filmes poliméricos modificados com viologenos $(4,7 \pm 1,7) \times 10^{-9}$ cm²/s, mostrando a eficiência catalítica dos hidrogéis de dendrímeros.

9.1.5.3 Membranas poliméricas para engenharia de tecidos

Membranas poliméricas (semipermeáveis ou permeáveis) fabricadas através técnica *drop-casting* (*Blade-Coating*) são amplamente utilizadas para regeneração de diferentes tipos de células e tecidos, como neurônios, fibroblastos, células do fígado e rim, dentre outras. O advento da nanociência e da biotecnologia permite controlar alterações nas propriedades morfológicas, superficiais, físico-químicas e de transporte, através de mudanças na energia de superfície do material. Para tal, essas membranas podem ser funcionalizadas com biomoléculas específicas que auxiliem a reparação/regeneração tecidual.

Na fisiologia humana a neuroregeneração, que inclui a regeneração de neurônios, células da glia, axônios e mielina é limitada, o que dificulta o tratamento de lesões no

sistema nervoso. Entretanto, a difusão da engenharia de tecidos permite o desenvolvimento de tecido neuronal que pode ser usado em sistemas híbridos implantáveis ou sistemas *in vitro* para a simulação da função cerebral. No estudo publicado por de Bartolo et al.²⁷, membranas formadas através de *drop-casting* fabricadas com poliéster (PE), poli(éter éter cetona) sulfonada (PEEK-WC), fluorcarbono (FC) e polietersulfona (PES) – todos revestidos com poli-L-lisina (PLL) – foram usadas como substrato para crescimento e regeneração de neurônios do hipocampo. Devido à sinergia entre os materiais, as membranas exibiram diferentes propriedades morfológicas em sua superfície, dentre elas tamanho de poro, rugosidade e porosidade. Esses fatores induziram diferentes morfologias de crescimento das células do hipocampo, nos quais as membranas menos rugosas e porosas (formadas por fluorcarbono (FC) e polietersulfona (PES)) apresentaram grande número de neuritos, formando uma rede de células complexas. Entretanto, as membranas com maior porosidade e rugosidade (formadas por PEEK-WC) induziram a formação de agregados celulares, que cresceram dentro dos poros destas membranas. Além disso, as membranas fabricadas em fluorcarbono (FC) mostraram melhor rendimento no crescimento dos neurônios, que pode ser comprovado pela quantificação do fator neutrófilo derivado do cérebro (*Brain-derived neurotrophic factor* – BDNF), o que comprova a importância do controle das propriedades superficiais destas membranas no crescimento celular.

Apesar de o fígado possuir uma capacidade de regeneração muito mais ampla que o tecido neuronal, membranas poliméricas formadas por *drop-casting* podem ser aplicadas para desenvolver um modelo de fígado com fenótipo estável, o que atualmente é um desafio na área de engenharia de tecidos. Para isso, Salerno et. al.²⁸ desenvolveram membranas poliméricas de PEEK-WC/ poliuretano (PU) e membranas de quitosana para crescimento de hepatócitos humanos primários e células endoteliais de cordão umbilical. De fato, o crescimento dessas células sobre as membranas mostrou a indução de funções específicas de um fígado *in vitro*, que pode ser aplicado no crescimento de tecidos hepáticos para reconstrução bioartificial do fígado, bem como em estudos de metabolismo de novos fármacos.

9.2 DIP-COATING

A técnica de *dip-coating* pode ser traduzida em português como técnica de imersão, e talvez seja um dos métodos mais antigos de depositar um filme sobre um substrato qualquer. Embora na indústria se utilize essa técnica para recobrir objetos com uma vasta gama de formas, na pesquisa básica geralmente são considerados substratos planos ou cilíndricos.

Basicamente, o processo de deposição de filmes por imersão pode ser dividido em três etapas:

1) Imersão

O substrato é imerso geralmente à velocidade constante, até a região em que se deseja recobri-lo. Aguarda-se um tempo para que o substrato seja molhado adequadamente pela solução.

2) Deposição e Drenagem

O substrato é retirado com velocidade constante da solução gerando um filme líquido que está aderido ao substrato por forças capilares. Ao mesmo tempo, devido à gravidade e forças viscosas, o excesso de líquido é drenado de volta para a solução.

3) Evaporação

O filme líquido, que já está distante da solução, sofre evaporação solidificando o filme do material desejado. Eventualmente, esse filme poderá ser tratado termicamente para causar a sinterização, a cristalização ou retirada de solvente residual.

9.2.1 MODELOS DO PROCESSO DE IMERSÃO E A ESPESSURA DOS FILMES^{29,30}

O processo é profundamente dependente da velocidade com que o substrato é retirado da solução, além de depender das propriedades reológicas da solução. A Figura 9.4 demonstra esquematicamente todos os processos envolvidos na deposição de um filme por imersão.

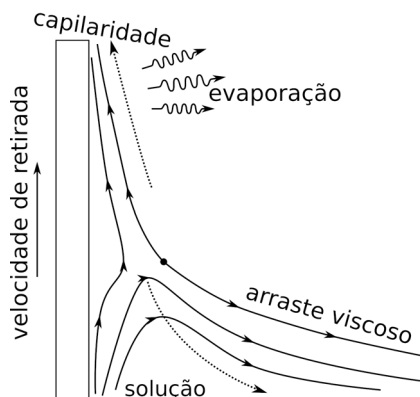


Figura 9.4 – Forças e processos envolvidos na deposição de um filme por imersão.

Quando a velocidade de retirada é suficientemente alta (maior que 10 mm/s), a espessura do filme líquido (h_{liq}) resulta do equilíbrio do arraste viscoso e da força gravitacional (Equação 9.4). Essa condição é conhecida como regime viscoso.

$$h_{liq} = k_v \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9.4)$$

Na Equação 9.4, η é a viscosidade da solução, U_0 é a velocidade de retirada do substrato, ρ é a densidade, g é a aceleração da gravidade e k_v é uma constante que depende da reologia da solução, sendo 0,8 para líquidos newtonianos.

Para velocidades intermediárias (1-10 mm/s), a tensão superficial também precisa ser considerada, resultando na equação de Landau-Levich (Equação 9.5), em que γ é a tensão superficial e k_d é uma constante que para fluidos newtonianos é 0,94. Essa condição é conhecida como regime de drenagem.

$$h_{\text{liq}} = k_d \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} = DU_0^{\frac{2}{3}} \quad (9.5)$$

Nota-se que nas duas considerações anteriores, não se leva em conta a evaporação do solvente, pois nessas condições de velocidade, a evaporação não é suficientemente rápida para causar efeito na espessura do filme líquido. Contudo, para velocidades menores que 0,1 mm/s ou solventes muito voláteis, a evaporação é mais rápida do que o movimento da linha de contato do filme líquido, o que causa um contínuo transporte de massa para balancear a perda por evaporação. Essa condição é denominada regime capilar. Nesse caso, a espessura do filme seco é dada pela Equação 9.6, em que c_i é a concentração do material em solução, M_i é a massa molar do material, α_i é a fração final do material no filme seco (no caso de polímeros este valor é 1), ρ_i é a densidade do material, L é a largura do filme e E é a taxa de evaporação.

$$h_{\text{seco}} = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i} \frac{E}{LU_0} = k_{\text{seco}} \left(\frac{E}{LU_0} \right) \quad (9.6)$$

Grosso et al.³¹ propuseram a Equação 9.7 que unifica todos os regimes de deposição de filmes obtidos por imersão, considerando que k_{seco} é a constante de proporcionalidade entre o filme líquido e o filme seco, combinando o regime de drenagem com o regime capilar.

$$h_{\text{seco}} = k_{\text{seco}} \left(\frac{E}{LU_0} + DU_0^{\frac{2}{3}} \right) \quad (9.7)$$

A Equação 9.7 resume todos os parâmetros importantes na deposição de um filme por imersão. Nota-se que podemos alterar a espessura do filme variando-se principalmente a velocidade de retirada, a taxa de evaporação e em último caso, alterando-se a composição e as propriedades reológicas da solução. A Equação 9.8 permite também derivar uma velocidade crítica para qual a espessura será mínima.

$$U_{0,h \text{ min}} = \left(\frac{2 DL}{3 E} \right)^{\frac{-3}{5}} \quad (9.8)$$

9.2.2 DEFEITOS TÍPICOS

Os defeitos que ocorrem nos filmes produzidos por imersão decorrem de duas fontes: i) instabilidades mecânicas do sistema de imersão causando variações na velocidade de retirada e ii) fatores externos ao sistema de imersão, por exemplo, temperatura ambiente e propriedades químicas e reológicas da solução. A seguir estão representados na Figura 9.5 os principais defeitos para filmes formados pela técnica *dip-coating*.

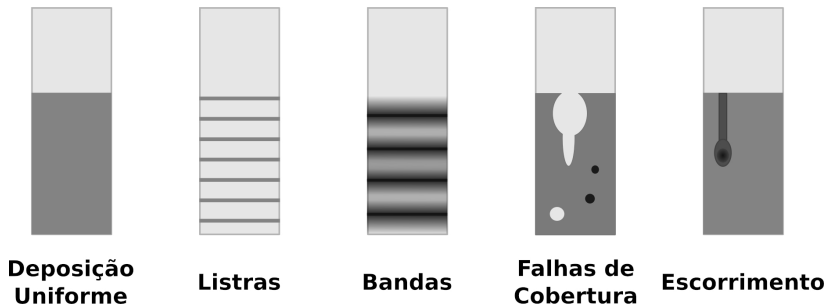


Figura 9.5 – Defeitos típicos em filmes *dip-coating*.

Listras

A formação de listras bem definidas está associada ao regime capilar, ou seja, baixas velocidades de retirada ou elevadas taxas de evaporação. Esse defeito possui um mecanismo de formação semelhante ao padrão da gota de café, em que existe a deposição de material na região do menisco causada pelo influxo de massa devido à evaporação e a força capilar. Para evitar esse defeito, as opções mais imediatas são aumentar a velocidade de retirada do substrato ou diminuir a temperatura ambiente. Outra opção é substituir o solvente por um de maior ponto de ebulição.

Falhas de cobertura

As falhas de cobertura geralmente estão associadas com o grau de limpeza do substrato. Substratos que apresentem resíduos de gordura e poeira causarão regiões em que a solução não irá se espalhar ou será aprisionada causando a formação desses defeitos. Para contornar essa situação é preciso estar atento aos procedimentos de limpeza do substrato.

A agregação do material em solução é outro motivo para esse tipo de defeito. Isso pode ocorrer pelo envelhecimento da solução, por cristalização ou precipitação do material durante a evaporação do filme líquido.

Opacidade

Alguns filmes depois de secos podem apresentar uma elevada opacidade, como se estivessem enevoados. Esse defeito ocorre durante a fase de evaporação do solvente,

que é endotérmica. Por isso o substrato e o solvente remanescentes tendem a se resfriar. Isso pode causar a condensação de água no filme (dependendo do ponto de orvalho do ambiente), bem como induzir a precipitação de material devido à diminuição da solubilidade causada pela menor temperatura. Ao microscópio, essa opacidade, geralmente, é percebida pela presença de inúmeros particulados espalhados pelo substrato, muitas vezes nem mesmo ocorrendo a formação de um filme contínuo. A solução nesse caso está em trabalhar em um ambiente mais quente ou seco, bem como, trabalhar com a solução levemente aquecida (cerca de 25-30 °C).

Bandas (deposição heterogênea)

A formação de bandas, que não devem ser confundidas com a formação de listas bem definidas, tem diversas origens possíveis. Problemas de molhamento insuficiente, causados por problemas de limpeza ou falta de molhabilidade (elevado ângulo de contato), fluxo turbulento de ar durante a secagem e variação na velocidade de retirada são algumas possibilidades.

Um ponto que é costumeiramente negligenciado, é a variação da altura do menisco da solução durante o processo de deposição. Dependendo do formato e do volume do recipiente utilizado, o fato de inserir e retirar o substrato da solução pode causar uma variação significativa da altura desta, prejudicando a homogeneidade do filme.

Rachaduras

Rachaduras ocorrem devido à formação de tensões internas que superam a coesão do filme. Materiais frágeis e com tendência de cristalização tendem a apresentarem mais esse tipo de defeito.

Filmes espessos também tendem a apresentar mais esse tipo de defeito e pode-se recomendar a utilização de um cossolvente de alto ponto de ebulição que atuará como uma espécie de plastificante.

Escorrimento

Filmes líquidos muito espessos, ou seja, obtidos com elevada velocidade de retirada, demorarão mais a secar, desse modo, estão mais sujeitos a escorrer deixando marcas. É o mesmo defeito quando aplicamos uma camada de tinta muito espessa em uma parede e vemos a formação de gotas. Havendo necessidade de operar nesse regime, é indicado que o filme seja seco de forma rápida (mesmo que forçosamente) a fim de evitar o defeito.

9.2.3 AUTO-ORGANIZAÇÃO EM FILMES *DIP-COATING*

A técnica de *dip-coating* pode ser aplicada para a fabricação de filmes auto-organizados. Esses filmes são obtidos utilizando velocidades baixas de retirada, ou seja, no regime capilar da deposição. Os padrões nesse caso são induzidos pela fixação da linha de contato, como ocorre nos defeitos por listas, contudo, com condições ajustadas é possível fazer com que as listras sejam periodicamente depositadas. Já se demonstrou que coloides^{10,32} estão sujeitos a esse tipo de organização.

9.2.4 VANTAGENS E DESVANTAGENS

Assim como filmes *layer-by-layer* (LbL) (Capítulo 8), filmes de Langmuir-Blodgett (Capítulo 12), filmes *spin-coating* (Capítulo 10) e filmes *drop-casting*, filmes construídos a partir da técnica *dip-coating* apresentam rápida deposição em substratos, além de alta eficiência no revestimento total da área. Devido à sua metodologia de deposição ter velocidade e deslocamento bem definidos, o revestimento ocorre de forma concomitante em ambas as faces do substrato. Além desses, as vantagens da técnica *dip-coating* são várias, entre elas: o baixo custo, controle molecular de espessura, a ausência de desperdício de material, além de que o processo de fabricação do filme não sofre nenhum tipo de estresse mecânico ou distorção. Entretanto, a técnica possui algumas limitações que não permitem sua aplicação em todos os sistemas. A principal desvantagem da técnica é a dificuldade na obtenção de filmes homogêneos/uniformes, que pode prejudicar seu desempenho em determinadas aplicações. Além disso, a técnica requer um controle na viscosidade da solução (já que esta pode se alterar com a evaporação) e na proteção das áreas que não devem ser revestidas de filme, o que torna difícil sua aplicação em escala industrial.

9.2.5 APLICAÇÕES

A técnica *dip-coating* é um modo simples de deposição de materiais em substratos para diversas aplicações, entre elas recobrimentos de substratos para sensores e biosensores, hidrogéis, automontagem de monocamadas de materiais para aplicações em engenharia de tecidos, dispositivos emissores de luz construídos a partir de materiais orgânicos e inorgânicos, dentre outros.

Revestimentos de substratos poliméricos por biocerâmicas requerem muito tempo de processamento e podem gerar materiais com baixa resistência a defeitos mecânicos (como arranhões), o que pode comprometer a qualidade final do produto. Para isso, Riau et al.³³ utilizaram a técnica *dip-coating* no recobrimento de substratos de PMMA com nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) e dióxido de titânio (TiO₂), para fabricação de um dispositivo protético para implante na córnea humana. A adição de HAp ao substrato de PMMA melhorou a interação deste material com o colágeno presente no estroma corneano, devido à melhor adesão, viabilidade e taxa de proliferação dos fibroblastos sem relação ao substrato de PMMA (poli (metil metacrilato)) não tratado

com HAp. Isso indica que a técnica de *dip-coating* é mais indicada nesses tipos de implantes, pois geram materiais com melhor recobrimento, que podem auxiliar na reconstrução e na regeneração de tecidos humanos, como a córnea.

Assim como o revestimento de biomateriais, eletrodos aplicados em biossensores são amplamente fabricados usando a deposição de filme por *dip-coating*. Atualmente, o uso de papel como matriz para biossensores vem sendo muito difundido devido à simplicidade na confecção dos eletrodos, baixo custo e fácil descarte. Entretanto, esses eletrodos, comumente fabricados com carbono vítreo, necessitam de modificações químicas na superfície que auxiliem a imobilização da camada ativa, alcançando alta sensibilidade e seletividade. Para isso, Sun et al.³⁴ desenvolveram eletrodos de papel, revestidos por um conjugado de polímero-catecol com poli (carboxilbetaína) (pCB) super-hidrofílico e quatro grupos de ligação de superfície 1-3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA)-pCB- (DOPA)-4, com propriedades superficiais não incrustantes e proteicas. Esse revestimento foi realizado por *dip-coating*, observando-se que essa funcionalização foi eficiente na imobilização de anticorpos de albumina e fibrinogênio via ativação química de grupos ácido carboxílicos por 1-etil-3-(3-(dimetilamino)propil)-carbodiimida e N-hidroxissuccinimida (EDC / NHS), para detecção óptica e colorimétrica de glicose. A funcionalização dos eletrodos com pCB- (DOPA)-4 melhorou características analíticas do biossensor, como maiores difusões do analito e maior sensibilidade, principalmente em amostras de sangue humano.

Além das aplicações mencionadas, a técnica *dip-coating* é frequentemente usada em processos sol-gel para desenvolvimento de sistemas eletrocromicos. Em seu trabalho, Melo³⁵ desenvolveu filmes finos de óxido de Nióbio dopados com trifluoro metano sulfonato de lítio. Esse material foi depositado através da técnica *dip-coating* em substratos de vidro recobertos por óxido de índio dopado com estanho (ITO), seguido de tratamento térmico entre 400-600 °C. Observou-se maior seletividade óptica nos vidros tratados com óxido de Nióbio dopados com trifluoro metano sulfonato de lítio, com seletividade dos comprimentos de onda na região do UV-visível (a partir de 350 nm) em relação aos vidros comuns e vidros coloridos, o que mostra que tal tratamento pode ser aplicado com sucesso na confecção de janelas eletrocromicas.

9.3 CARACTERIZAÇÕES

O grande interesse no desenvolvimento e utilização de filmes do tipo *drop-casting* ou *dip-coating* deve-se principalmente ao seu baixo custo e método rápido de preparação, além de características que possibilitam o desenvolvimento de materiais funcionais e de revestimento para diversas aplicações. Para melhor compreender as características e viabilizar a aplicação é necessário realizar criteriosa investigação das propriedades dos filmes obtidos e, para isso, diferentes técnicas de caracterização podem ser empregadas. Dentre as características mais importantes e investigadas nesses tipos de filmes, podemos citar a espessura, a estrutura química, a elasticidade ou flexibilidade, a hidrofiliabilidade e a morfologia. Neste tópico será apresentada uma visão geral das técnicas que são frequentemente empregadas na determinação das caracte-

rísticas citadas. Informações detalhadas sobre as técnicas podem ser encontradas no Capítulo 15 sobre técnicas de caracterizações.

A homogeneidade e a espessura dos filmes, em geral são características principais que influenciam diretamente a viabilidade de aplicação dos mesmos. Como a homogeneidade pode ser primeiramente determinada a olho nu, a formação de filmes livres de bolhas (mais especificamente no caso dos filmes tipo *drop-casting* ou *casting*) ou outros defeitos é desejável, assim os parâmetros de formação desses filmes podem ser ajustados visando homogeneidade. Para confirmação da formação de filmes homogêneos, a determinação da espessura em diferentes áreas dos filmes (bordas e centro) pode ser utilizada. Dentre as técnicas utilizadas para determinação da espessura, a elipsometria, a perfilometria e a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) são as mais comumente utilizadas. No caso de filmes obtidos pela técnica *drop-casting* ou *casting*, que possibilita a formação de filmes sustentáveis e removíveis do substrato, a medida da espessura pode ainda ser realizada com a utilização de um micrômetro.

A elipsometria é uma técnica de caracterização espectroscópica baseada na mudança da polarização da luz após interagir com a superfície do material, alterando sua reflexão e transmissão. Na caracterização de filmes finos pode ser utilizada para determinar espessura ou mesmo crescimento do filme, resultando em valores precisos de espessura para monocamadas e multicamadas na ordem de angstroms. Além da espessura do filme ou de suas camadas, a técnica pode também ser utilizada na obtenção de informações sobre rugosidade, composição/estrutura química, concentração de dopagem, cristalinidade e propriedades dielétricas.³⁶

A perfilometria é uma técnica de medição topográfica da superfície de uma amostra sólida. Basicamente, a amostra é varrida por uma sonda com ou sem contato físico direto e através das alterações na superfície fornece mapeamento morfológico, geralmente obtido em forma de gráfico de altura por posição e na formação de imagens. Dessa forma, características como rugosidade e espessura podem ser determinadas. Mais especificamente na medição da espessura, a sonda faz a comparação da altura de uma região recoberta com o filme e uma região sem filme (substrato).

Outra técnica muito utilizada para determinação de espessura de filmes finos é a AFM. Nessa técnica de microscopia, imagens são formadas em resolução atômica ao analisar a superfície de uma amostra. Resumidamente, as imagens são formadas através da varredura da superfície da amostra por uma sonda denominada cantiléver (normalmente constituído por silício ou nitreto de silício) que pode atuar nos modos contato, não contato ou contato intermitente com a superfície da amostra. A deflexão do cantiléver resulta no mapeamento de áreas com diferentes alturas (vales e picos) na amostra, podendo auxiliar na determinação da rugosidade, da homogeneidade e da espessura da amostra, onde o substrato sem o filme é utilizado como referência. A técnica permite a análise de vários tipos de materiais, como amostras condutoras ou isolantes, magnéticas ou não magnéticas, secas ou líquidas. Ainda, permite obter imagens bi e tridimensionais de alta resolução. Outra funcionalidade muito interessante da técnica é a utilização para medição de força de interação entre compostos de

interesse, onde a ponta do cantiléver é funcionalizada com um tipo de material e mede-se a força de interação (atração ou repulsão) com determinada amostra. Os resultados geralmente são obtidos através da curva de força.

As propriedades de estrutura química dos filmes são comumente avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS, do inglês *X-ray photo electron spectroscopy*) e espectroscopia Raman, através da atribuição das bandas referentes aos estiramentos e deformações dos grupos/ligações químicas formadoras do material. No caso de filmes formados por mais de um material, essas técnicas permitem ainda a avaliação das interações intermoleculares entre os diferentes constituintes do filme, analisadas através de deslocamentos das bandas espectrais. A espectrofotometria ultravioleta e visível (UV-Vis) é também uma técnica muito utilizada na caracterização da estrutura química dos filmes, porém, necessariamente os materiais formadores do filme devem possuir grupos químicos cromóforos que absorvem luz nessas regiões. Além de caracterização química, os espectros UV-Vis podem ser utilizados para avaliar o crescimento e a espessura do filme através da absorbância ou de sua luminescência que pode ser obtida com a utilização de um fluorímetro. Para a avaliação das propriedades químicas de superfície, por exemplo a molhabilidade ou hidrofiliicidade, medidas de ângulo de contato são muito empregadas, fornecendo informações sobre a natureza hidrofóbica/hidrofílica dos filmes. As análises são realizadas usualmente em um goniômetro empregando água como líquido a ser gotejado sobre a superfície das amostras, imagens são capturadas através de câmera fotográfica e o ângulo de contato entre a gota formada e a superfície da amostra é calculado através de um software. Em geral, se o ângulo de contato (θ) é $\leq 90^\circ$ o material é considerado hidrofílico, hidrofóbico se $150^\circ \geq \theta > 90^\circ$ e superhidrofóbico se $180^\circ \geq \theta > 150^\circ$.

Para avaliação das propriedades morfológicas em geral, como rugosidade, porosidade ou a existência de aglomerado de materiais no filme, técnicas microscópicas como a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) e a AFM são amplamente empregadas. Para avaliação das propriedades térmicas dos filmes, especialmente no caso dos formados por *drop-casting* ou *casting*, técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimeter*) e termogravimetria (TGA, do inglês *thermal gravimetric analysis*) são muito utilizadas. A técnica de DSC permite identificar eventos térmicos do material, como temperatura de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de transição vítrea (Tg). Já a técnica de TGA, é utilizada na determinação da estabilidade térmica das amostras.

A análise das propriedades mecânicas dos filmes é de extrema importância para a maioria das suas aplicações, como as da área biomédica. Para filmes sustentáveis, tais propriedades podem ser determinadas empregando-se técnicas convencionais de ensaio de tração. Através desse ensaio, características como tensão de ruptura (ou limite de ruptura) e módulo de elasticidade são determinadas. Ainda, ensaios mecânicos e termomecânicos dinâmicos como as realizadas por equipamentos de DMA (do in-

glês, *dynamic-mechanical analysis*) e DMTA (do inglês, *dynamic mechanical thermo-analysis*) podem ser também realizadas. Tais análises medem o módulo elástico e viscoso dos materiais em função da temperatura, frequência ou tempo, podendo ser encontradas temperaturas de relaxamento e transições, como a vítrea (T_g). No caso de materiais poliméricos, as análises de DMTA podem auxiliar não só na caracterização mecânica dos filmes, mas também trazer informações sobre caracterização estrutural, morfológica e no comportamento viscoelástico.

9.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram apresentadas as etapas de formação dos filmes finos pelas técnicas *drop-casting* ou *casting* e *dip-coating*, com ênfase nos modos de deposição, modos de secagem e nas forças que atuam na formação dos filmes (transporte de massa). Foram também apresentados os principais padrões de formação e defeitos para ambas as técnicas. Dentre as vantagens apresentadas na formação desses tipos de filme, destacam-se o baixo custo operacional e rapidez na obtenção. Ainda, filmes finos formados através da técnica *drop-casting* podem ser considerados os mais simples (em relação ao aparato experimental) de serem obtidos e terem o diferencial, dentre as outras técnicas de formação de filmes finos apresentadas nesse livro, da possibilidade de formação de filmes autossustentáveis (passíveis de remoção do substrato). Já a técnica *dip-coating*, pode ser considerada uma poderosa técnica de revestimento. Dentre as aplicações apresentadas, destacam-se o desenvolvimento de (bio) sensores, hidrogéis, e membranas para uso em engenharia de tecidos. Em relação às desvantagens, ambas as técnicas apresentam desafio na obtenção de filmes homogêneos (e, por consequência, reprodutíveis), o que torna difícil a aplicação em escala industrial ou comercial. Ao final, foram apresentadas brevemente as principais técnicas utilizadas para determinação da homogeneidade, espessura, composição química, morfologia, além de propriedades, como hidrofobicidade e elasticidade/flexibilidade de ambos os filmes.

9.5 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Suponha que você está preparando um filme *dip-coating* de um polímero dissolvido em água, utilizando uma velocidade de 5 mm/s, que é a máxima que o seu equipamento atinge, mas que, o filme está ainda muito fino para aplicação final. Além disso, não é possível utilizar uma solução mais concentrada pois há o risco de se atingir o limite de solubilidade. O polímero apresenta solubilidade equivalente em outros solventes orgânicos. Quais são as opções possíveis para se obter um filme mais espesso? Escolha pelo menos três. Justifique suas escolhas. Lembre-se que, embora muitas vezes não seja desejado, o uso de aditivos pode ser uma alternativa viável.

Questão 2

Um filme obtido por *drop-casting* apresenta um defeito intenso de gota de café. Qual a causa desse defeito e o que se pode fazer para diminuí-lo?

Questão 3

Quais os principais defeitos típicos que ocorrem em filmes construídos a partir da técnica *drop-casting*? Justifique.

Questão 4

Quais as limitações existentes na aplicação de ambas as técnicas em escala industrial? Justifique.

Questão 5

Quais diferentes técnicas podem ser utilizadas para determinar a espessura dos filmes *drop-casting* e *dip-coating*?

REFERÊNCIAS

1. Giorgiutti-Dauphiné, F.; Pauchard, L.; Eur. Phys. J. E 2018, 41.
2. Commentary, G.; J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 686.
3. Parsa, M.; Harmand, S.; Sefiane, K.; Adv. Colloid Interface Sci. 2018, 254, 22.
4. Bondarev, V. N.; Tarasevich, D. V.; Phys. Solid State 2010, 52, 1231.
5. Saranjam, N.; Chandra, S.; Mostaghimi, J.; Fan, H.; Simmer, J.; J. Coatings Technol. Res. 2016, 13, 413.
6. Yu, X.; Xing, R.; Peng, Z.; Lin, Y.; Du, Z.; Ding, J.; Wang, L.; Han, Y.; Chinese Chem. Lett. 2019, 30, 135.
7. Eslamian, M.; Zabihi, F.; Nanoscale Res. Lett. 2015, 10, 1.
8. Nakayama, K.; Hirose, Y.; Soeda, J.; Yoshizumi, M.; Uemura, T.; Uno, M.; Li, W.; Kang, M. J.; Yamagishi, M.; Okada, Y.; Miyazaki, E.; Nakazawa, Y.; Nakao, A.; Takimiya, K.; Takeya, J.; Adv. Mater. 2011, 23, 1626.
9. Rivnay, J.; Jimison, L. H.; Northrup, J. E.; Toney, M. F.; Noriega, R.; Lu, S.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Salleo, A.; Nat. Mater. 2009, 8, 952.
10. Kimura, M.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kim, S. H.; Russell, T. P.; Langmuir 2003, 19, 9910.
11. Clark, L. C.; Lyons, C.; Ann. N. Y. Acad. Sci. 1962, 102, 29.

12. Ariga, K.; Nishikawa, M.; Mori, T.; Takeya, J.; Shrestha, L. K.; Hill, J. P.; *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2019, 20, 51.
13. Ariga, K.; Ahn, E.; Park, M.; Kim, B. S.; *Chem. - An Asian J.* 2019, 14, 2553.
14. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 25930.
15. Kim, Y. R.; Bong, S.; Kang, Y. J.; Yang, Y.; Mahajan, R. K.; Kim, J. S.; Kim, H.; *Biosens. Bioelectron.* 2010, 25, 2366.
16. Soares, J. C.; Soares, A. C.; Rodrigues, V. C.; Almeida Oiticica, P. R.; Raymundo-Pereira, P. A.; Bott-Neto, J. L.; Buscaglia, L. A.; Chiba de Castro, L. D.; Ribas, L. C.; Scabini, L.; Brazaca, L. C.; Correa, D. S.; Capparelli Mattoso, L. H.; Ferreira de Oliveira, M. C.; Ferreira Carvalho, A. P. L.; Carrilho, E.; Bruno, O. M.; Melendez, M. E.; Oliveira, O. N.; *ChemRxiv - Unpubl. Artic.* 2020.
17. Soares, J. C.; Soares, A. C.; Pereira, P. A. R.; Rodrigues, V. D. C.; Shimizu, F. M.; Melendez, M. E.; Scapulatempo Neto, C.; Carvalho, A. L.; Leite, F. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 8412.
18. Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Soares, A. C.; Caseli, L.; Ferreira, J.; Oliveira, O. N.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 11833.
19. Soares, A. C.; Soares, J. C.; Shimizu, F. M.; Rodrigues, V. D. C.; Awan, I. T.; Melendez, M. E.; Piazzetta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Reis, R. M.; Fregnani, J. H. T. G.; Carvalho, A. L.; Oliveira, O. N.; *Analyst* 2018, 143, 3302.
20. Ganesh, H. V. S.; Chow, A. M.; Kerman, K.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2016, 79, 363.
21. Raymundo-Pereira, P. A.; Shimizu, F. M.; Coelho, D.; Piazzeta, M. H. O.; Gobbi, A. L.; Machado, S. A. S.; Oliveira, O. N.; *Biosens. Bioelectron.* 2016, 86, 369.
22. Munteanu, R. E.; Ye, R.; Polonschii, C.; Ruff, A.; Gheorghiu, M.; Gheorghiu, E.; Boukherroub, R.; Schuhmann, W.; Melinte, S.; Gáspár, S.; *Sci. Rep.* 2019, 9, 1.
23. Hua, Q. T.; Ruecha, N.; Hiruta, Y.; Citterio, D.; *Anal. Methods* 2019, 11, 3439.
24. Ahmed, E. M.; *J. Adv. Res.* 2015, 6, 105.
25. Daikuzono, C. M.; Delaney, C.; Morrin, A.; Diamond, D.; Florea, L.; Oliveira, O. N.; *Analyst* 2019, 144, 2827.
26. Li, H.; Buesen, D.; Williams, R.; Henig, J.; Stapf, S.; Mukherjee, K.; Freier, E.; Lubitz, W.; Winkler, M.; Happe, T.; Plumeré, N.; *Chem. Sci.* 2018, 9, 7596.
27. De Bartolo, L.; Rende, M.; Morelli, S.; Giusi, G.; Salerno, S.; Piscioneri, A.; Gordano, A.; Di Vito, A.; Canonaco, M.; Drioli, E.; *J. Memb. Sci.* 2008, 325, 139.
28. Salerno, S.; Campana, C.; Morelli, S.; Drioli, E.; De Bartolo, L.; *Biomaterials* 2011, 32, 8848.

29. Schneller, T.; Waser, R.; Kosec, M.; Payne, D. Chemical solution deposition of functional oxide thin films; 2013; Vol. 9783211993.
30. Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S.; Laboratories, S. N.; Introduction, I.; Thin Solid Films 1991, 201, 97.
31. Grosso, D.; J. Mater. Chem. 2011, 21, 17033.
32. Uchiyama, H.; Hayashi, M.; Kozuka, H.; RSC Adv. 2012, 2, 467.
33. Riau, A. K.; Mondal, D.; Setiawan, M.; Palaniappan, A.; Yam, G. H. F.; Lie-dberg, B.; Venkatraman, S. S.; Mehta, J. S.; ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 35565.
34. Sun, F.; Wu, K.; Hung, H. C.; Zhang, P.; Che, X.; Smith, J.; Lin, X.; Li, B.; Jain, P.; Yu, Q.; Jiang, S.; Anal. Chem. 2017, 89, 10999.
35. Melo, L. de O.; Teses.Usp.Br 2001, 1.
36. Gonçalves, D.; Irene, E. A. 2002, 25, 794.

SOBRE OS AUTORES



Adriana Pavinatto: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas com habilitação em Química (2008), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (2010) e doutorado em Química – ênfase Físico-Química (2014) obtidos pela Universidade de São Paulo (USP – São Carlos). Realizou o pós-doutorado pela Embrapa Instrumentação – São Carlos, com período no exterior na Universidade da Califórnia, campus de San Diego (UCSD) (2017). É professora e pesquisadora na Universidade Brasil (UB) desde 2017, campus de São Paulo, atuando como orientadora nos programas de mestrado e doutorado em Engenharia Biomédica (PPGEB). Tem experiência nas áreas de Ciência e Engenharia de Materiais e Química, com ênfase para os seguintes temas: produção e caracterização de filmes finos; produção e caracterização de biomateriais ativos para aplicações biomédicas e desenvolvimento de (bio)sensores com plataforma nanoestruturada.



Andrey Coatrini Soares: Físico de formação (licenciatura) com mestrado e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais (2013/2017) pela Universidade de São Paulo. Tem experiência em nanotecnologia/nanociência, bioeletrônica, biomateriais e ensino de física, atuando nos temas: Biossensores para diagnóstico precoce de doenças, biomateriais para regeneração tecidual, filmes nanoestruturados (LbL, SAM) e visualização de informações (IDMAP, Sammons Map, PCA). Atuou junto ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos durante 13 anos em projetos de

desenvolvimento de biossensores para detecção precoce de câncer (projeto em parceria com o Centro de Pesquisas em Oncologia Molecular (CPOM) do Hospital de Amor de Barretos), com a tese de doutoramento laureada com os prêmios: Tese Destaque USP 2018, Prêmio CAPES de Tese 2018 e Grande Prêmio CAPES de Tese 2018. Atualmente é pós-doutorando da Embrapa Instrumentação.



Bruno Bassi Millan Torres: É Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP, Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos –USP e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela mesma instituição. Desde 2010, é especialista em laboratório do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos – USP. Possui experiência na síntese e caracterização de materiais para aplicação em eletrônica orgânica, com ênfase em células eletro químicas emissoras de luz. Possui experiência na fabricação de filmes poliméricos por diversas técnicas, dentre elas, filmes Langmuir-Blodgett e automontados.

CAPÍTULO 10

FILMES POR CENTRIFUGAÇÃO (*SPIN-COATING*)

Rafaela Cristina Sanfelice,¹ Débora Terezia Balogh²

10.1 INTRODUÇÃO

A técnica de formação de filmes por rotação ou centrifugação, do termo em inglês *spin-coating*, é uma forma de obtenção de filmes finos muito simples. Os primeiros trabalhos sobre o uso da técnica surgiram na década de 1920 com a aplicação de vernizes sobre substratos,¹ e desde então é utilizada extensivamente em uma série de aplicações, que serão melhor descritas adiante, neste capítulo.

Nessa técnica pode ser utilizado praticamente qualquer material que esteja em estado líquido, em solução, em suspensão ou gel e que forme filme ao secar ou solidificar. Os materiais vão desde polímeros dos mais diversos tipos a semicondutores, óxidos e seus precursores, nanopartículas, entre outros. Neste capítulo, o foco maior será na aplicação em polímeros, já que é uma técnica bastante empregada na produção de revestimento polimérico de alta qualidade e uniformidade em um substrato. Tipicamente, a produção de um filme por essa técnica consiste na deposição de um volu-

1 Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG

2 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

me de solução ou do material no estado líquido (fluido), no centro de um substrato sólido e plano, fixado em um suporte rotacional com velocidade controlada (rotor). Os equipamentos comerciais são conhecidos como “*spin coater*” ou “*spinner*”. De forma simplificada, podemos ilustrar um “*spin-coater*” como na Figura 10.1, onde observamos ser possível alterar a velocidade de rotação do substrato e o tempo que o mesmo permanecerá girando com velocidade controlada. O equipamento dispõe um motor para rotação do substrato com uma bomba de sucção, que garantirá que o substrato fique preso pela ação do vácuo gerado. Em geral os equipamentos contam com uma tampa de segurança, caso o substrato se solte do suporte durante a rotação. Também podem possuir controle de aceleração, dois estágios de controle de velocidade e de tempo e cobertura de acrílico transparente com uma pequena abertura no topo, logo acima do substrato, por onde é possível depositar o material líquido manualmente ou de forma automática, e válvulas de exaustão e de fluxo de entrada de gás para atmosferas controladas, bem como diferentes tipos e tamanhos de suporte para o substrato.

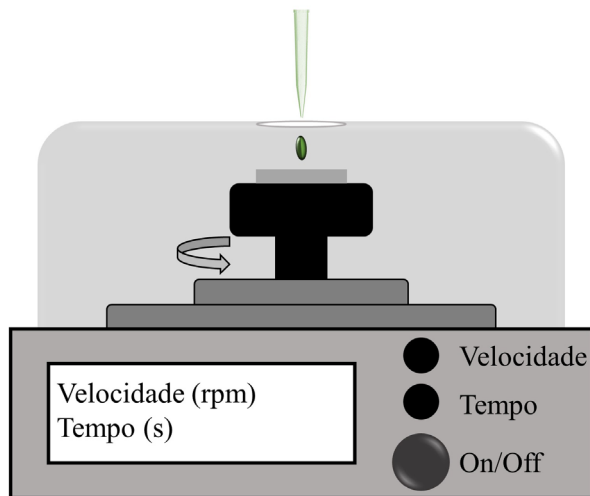


Figura 10.1 – Ilustração simplificada de um *spin-coater*.

O processo de formação do filme por centrifugação é representado na Figura 10.2. Em um primeiro estágio, um volume do material é depositado sobre o substrato e o sistema rotacionado com uma certa aceleração até uma determinada velocidade (Figura 10.2 A). Durante a rotação, uma parte da solução é jogada para fora do substrato (Figura 10.2 B). E por fim, após a completa evaporação do solvente, o filme é formado na superfície do substrato (Figura 10.2 C). A velocidade de rotação pode ser variada, e o seu valor ideal dependerá de alguns fatores, como a natureza do material empregado, a volatilidade do solvente e da espessura desejada do filme seco. O revestimento por centrifugação é uma técnica amplamente usada para fazer filmes de polímero bastante finos (da ordem de micrometros a nanômetros de espessura) e de recobrimento uniforme, usados principalmente em dispositivos óticos e eletrônicos. O filme desejado pode ser obtido através da otimização de alguns parâmetros, como a con-

centração da solução, a proporção de polímero e outros aditivos, a viscosidade da solução, a velocidade de rotação, e dessa forma, controlar a dinâmica de formação do revestimento, que está intrinsecamente ligada à estrutura final do filme.¹

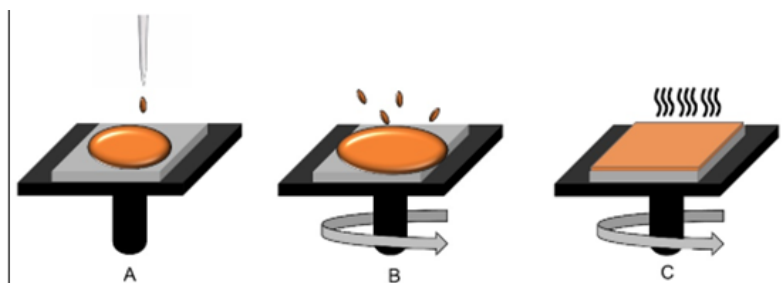


Figura 10.2 – Processo geral de obtenção de um filme pelo método revestimento por centrifugação.

10.2 APLICAÇÕES DE FILMES POR CENTRIFUGAÇÃO

A técnica de revestimento por centrifugação foi desenvolvida inicialmente para a deposição de filme fotossensíveis (um filme fotossensível ou fotorresiste (do inglês *photoresiste*) consiste em uma camada sensível à luz utilizada para demarcar ou proteger uma região de interesse do substrato em um processo de litografia) em substratos de silício na área de microeletrônica. Depois passou a ser aplicada para a deposição de materiais diversos na forma de filmes de espessura micro, submicro e nano-métricas. Esses materiais são aplicados em diversos tipos de dispositivos como diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, transistores, telas (*displays*), sensores e biossensores, recobrimentos antiembaçamento, revestimentos antirreflexo e muitas outras aplicações.

10.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TÉCNICA

A técnica de formação de filmes por centrifugação tem a vantagem de ser uma técnica muito simples, que pode ser realizada utilizando equipamentos de baixo custo, tanto de aquisição ou montagem, quanto de manutenção. A otimização dos diversos fatores para a obtenção de filmes de boa qualidade é relativamente simples e o processo de produção dos filmes é rápido e reprodutível.

É intrinsecamente um processo em batelada, portanto não pode ser adaptado para um processo contínuo de deposição, o que limita a utilização em áreas muito grandes de deposição. O uso de substratos flexíveis ou muito finos exige o uso de suportes adicionais para prender o substrato e evitar a deformação pela sucção e pela rotação. A maior desvantagem da técnica é a grande perda de material, principalmente quando a deposição do líquido é feita de forma estática (ver definição no item 10.5.1), uma vez que até 90% do líquido pode ser jogado para fora do substrato e na maioria das vezes não pode ser reaproveitado.

10.4 PARÂMETROS IMPORTANTES NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DOS FILMES

A etapa que diferencia a formação de um filme pela técnica de revestimento por centrifugação das técnicas de formação de filme por derramamento (*drop-casting*) e por imersão (*dip-coating*) (Capítulo 9) é a etapa de aceleração radial do substrato. A solução ou líquido precursor do filme é depositado no centro do substrato sólido que pode estar em rotação lenta (deposição dinâmica), ou completamente parado (deposição estática). Vamos, primeiramente, imaginar o substrato parado, no qual depositamos uma quantidade desejada de material no centro. Dependendo da tensão superficial do líquido e da sua viscosidade, este poderá não se espalhar por todo o substrato. Quando o substrato começa a rotacionar, o aumento da velocidade faz com que, em um dado momento, a força centrífuga proporcionada pelo movimento de rotação seja superior à tensão superficial, e o material se espalha por toda a superfície e finalmente o excesso de líquido é expulso para fora do substrato. Logo, os parâmetros mais importantes em um processo de formação de filme por essa técnica estão relacionados a essas duas forças que ocorrem de forma simultânea no sistema, tensão superficial e força centrífuga. A força centrífuga é dependente da aceleração do substrato, e quanto maior for a velocidade angular do sistema, maior será a sua magnitude. A tensão superficial é dependente da natureza das moléculas de soluto e do solvente, bem como da interação entre elas.

Para obtermos um bom revestimento, é importante manter o substrato girando até que o filme esteja totalmente sólido e praticamente seco. Isso dependerá principalmente, da pressão de vapor do solvente e das condições ambientais, como temperatura e umidade, em que o revestimento é formado. Para a maioria dos solventes, como a água, etanol, metanol, acetona, clorofórmio, tolueno, uma rotação com duração de 30-60 segundos geralmente, é suficiente e esse valor é recomendado como ponto de partida para a maioria dos processos. Para solventes com ponto de ebulição mais alto, como N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), diclorobenzeno, entre outros, a secagem pode demorar consideravelmente mais, e podem ser necessárias etapas de secagem adicionais ao processo de recobrimento.

A interação entre solvente e polímero (soluto) também é um aspecto importante que deve ser considerado para a obtenção de filmes finos com elevada uniformidade.² A maior afinidade química entre os dois faz com que as moléculas de polímero estejam mais expandidas na solução, com uma elevada área em contato com o solvente, e por isso, ocorre uma melhor solubilização, possibilitando a obtenção de soluções mais concentradas. Assim, é bastante útil escolher um solvente que tenha considerável afinidade química com o polímero e que seja volátil ao mesmo tempo.

Além da velocidade de rotação, a concentração e viscosidade da solução também têm papel importante na formação e espessura do filme seco. Quando analisamos as características de uma solução polimérica, devemos lembrar que o tamanho das cadeias e as interações intermoleculares influenciam significativamente na viscosidade da solução.

Condições operacionais do ambiente em que o filme está sendo formado também precisam ser consideradas. Parâmetros, como temperatura, tipo de atmosfera (ambiente, seca, livre de O₂ etc.), umidade relativa e velocidade do fluxo de gases, devem ser observados. Dependendo da temperatura do ambiente no qual o filme é fabricado, podemos ter um aumento ou diminuição da taxa de evaporação do solvente, por isso é importante que a temperatura seja constante e controlada, para que sejam evitadas mudanças bruscas nas condições de secagem do filme. O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos parâmetros de umidade relativa e velocidade do fluxo de ar. Todos esses aspectos interferem de forma significativa na taxa de evaporação do solvente. Já o tipo de atmosfera e a umidade relativa do ar podem ser importantes para evitar degradação/oxidação dos recobrimentos, bem como a deposição de vapor de água sobre a superfície do filme tornando-o opaco. Assim, para que possamos determinar quais são as condições ideais para a formação de um determinado filme, precisamos garantir que, na medida do possível, esses parâmetros externos permaneçam constantes e sob controle.

10.5 ETAPAS DO PROCESSO

10.5.1 DEPOSIÇÃO ESTÁTICA OU DINÂMICA

A primeira etapa de formação de um filme por centrifugação é denominada de etapa de deposição e pode ocorrer de duas maneiras distintas. A solução ou fluido polimérico pode ser depositada no centro do substrato imóvel, e após alguns segundos, a rotação é ligada, sendo o processo chamado de deposição estática. Nesse tipo de deposição, é indicado cobrir todo o substrato com a solução antes de iniciar o processo de rotação, embora não seja estritamente necessário, assim como é feito nos processos de obtenção de filmes *drop-casting* relatados no Capítulo 9 – Filmes *Drop-casting* e *Dip-coating*.

Por outro lado, a deposição pode ocorrer com o substrato em baixa rotação, que chamamos de deposição dinâmica. Nesse processo é essencial que a rotação seja baixa, caso contrário a solução pode ser totalmente eliminada do substrato no momento em que é depositada. Após alguns segundos, a velocidade pode ser aumentada até o valor desejado. Em geral, uma deposição dinâmica é preferida quando se deseja economizar material, quando o material tende a agregar ou quando o solvente é muito volátil, uma vez que o solvente tem menos tempo para evaporar antes do início da rotação. Além disso, também é possível obter uma menor influência da aceleração, já que a velocidade não parte do zero. Independente do tipo de deposição escolhida, é preciso assegurar que o rotor e o plano no qual o substrato está fixado estejam perfeitamente nivelados horizontalmente, caso contrário a deposição não ocorrerá de forma homogênea e a qualidade do filme será comprometida.

A escolha do substrato também deve ser feita de maneira cuidadosa para cada tipo de aplicação. A energia de superfície do substrato deve ser maior que a tensão super-

ficial do líquido para não gerar problemas com o espalhamento da solução pelo substrato todo. Se o substrato tiver as bordas muito rugosas pode dificultar o escoamento da solução durante o processo de rotação e ocorrer um maior acúmulo de material nessa região.

A preferência de uma forma de deposição à outra é uma particularidade de cada sistema. Entretanto graças a diferentes estudos já realizados com materiais distintos para diversas aplicações, podemos obter algumas informações que podem nos ajudar na hora de decidirmos qual deposição usarmos. Para filmes formados com velocidades de centrifugação acima de 1.000 rpm, uma deposição dinâmica é preferida. Nesse caso, podemos usar uma pipeta para depositar uma certa quantidade de solução de uma só vez. Essa quantidade é dependente do tamanho do substrato, mas podemos estimar cerca de 100 µl para substratos de 50 × 50 mm³. É importante ressaltar que esse valor depende também da concentração e da viscosidade da solução, sendo simplesmente um possível ponto de partida para estudar as condições ideais para a formação do filme de interesse. Sendo assim, as condições ideais sempre devem ser determinadas de acordo com as características do sistema em estudo.

Alguns cuidados na etapa de deposição dinâmica podem ser enumerados para obtermos um filme fino e uniforme:

- 1) O material (solução polimérica ou fluido) deve ser depositado o mais no centro do substrato possível, para evitarmos a formação de buracos nessa região;
- 2) O material deve ser depositado de uma só vez, de forma rápida e suave, para evitarmos a formação de múltiplas camadas;
- 3) Todas as bolhas dentro da pipeta devem ser removidas; e
- 4) Ao depositar o material, é necessário ter extremo cuidado para que a ponta da pipeta não toque a superfície do substrato.

Para que uma deposição dinâmica aconteça de forma satisfatória, é recomendado que a velocidade de rotação do substrato alcance valores elevados, ou que se utilize uma maior quantidade de material para recobrir de forma adequada o substrato (no entanto, maior o desperdício). A possibilidade de obtenção de filmes usando elevada velocidade de rotação, muitas vezes exige a mudança na concentração e viscosidade da solução ou fluido polimérico. Entretanto, frequentemente, essas alterações não são possíveis, pois alguns materiais simplesmente não apresentam solubilidade suficiente, ou, então, a diminuição da velocidade é necessária para que ocorra um processo de cristalização do material. Logo, para esses casos, uma deposição estática é recomendada.

Na deposição estática, o substrato deve ser totalmente recoberto pela solução ou fluido antes de iniciarmos a rotação. Nesse caso, nem sempre a solução ou fluido irá se espalhar de forma espontânea por todo o substrato. Quando isso ocorre, podemos simplesmente depositar mais material para cobrir todo o substrato ou arrastar a solução com o auxílio da ponteira da pipeta. Ao fazer o arraste da solução, é preciso ter cuidado para que a ponteira toque somente a superfície da gota e não “arranhe” o

substrato, de forma a não danificar a superfície a ser recoberta ou eventuais camadas de filme já formadas anteriormente. Quando esse arraste não puder ser feito sem danificar o substrato, uma alternativa é apenas adicionar mais material até que o substrato esteja totalmente coberto, porém, nesse caso, ocorrerá um maior desperdício de material.

Ambas as deposições podem ocorrer de forma automatizada, utilizando uma bomba de seringa programável. A deposição automática é preferível em algumas situações em que a deposição precisa ocorrer em um momento específico ou em uma taxa específica. Às vezes, a deposição precisa ser muito lenta ou ocorrer deposições múltiplas em um curto espaço de tempo. De forma resumida, a deposição automática é necessária quando a execução manual dificilmente será feita de forma precisa.

10.5.2 ETAPA DE ACELERAÇÃO E ROTAÇÃO DO SUBSTRATO

O estágio de aceleração é geralmente caracterizado pela cobertura completa do substrato com a solução ou fluido e através da expulsão de parte do material pelas bordas, provocada pelo movimento rotacional. No início desse processo é possível observar, brevemente em alguns casos, a formação de vórtices rotacionais que se formam devido às velocidades de rotação diferentes do topo e das camadas mais internas. Essa diferença é mais pronunciada quanto mais espesso for o filme, e a presença dos vórtices vai diminuindo com o decorrer do processo. À medida que o fluido é espalhado e a velocidade de rotação atinge o valor máximo desejado, o filme se torna fino o suficiente para estar completamente em rotação com o substrato e qualquer evidência de diferenças de espessura desaparece.

Existe uma relação ótima entre a velocidade de rotação e concentração da solução, de modo que a viscosidade não se torne um impedimento para o fluxo viscoso no substrato durante o processo de rotação. Não é possível estabelecer uma regra simples para determinar essa condição, uma vez que a interação entre o material a ser depositado, o substrato, a volatilidade do solvente, a aceleração, a velocidade de rotação, o fluxo de ar circundante e as condições de umidade do ambiente também determinam as características do filme. Por isso, frequentemente, essa relação é estabelecida experimentalmente para cada sistema.

Tipicamente, as velocidades finais de rotação do substrato variam de 1.000-6.000 rpm, dependendo das propriedades do fluido ou solução, do substrato e do produto final. O tempo que o filme permanece nessa etapa pode ser de alguns segundos ou de vários minutos, e depende da volatilidade do solvente, mas ele deve ser longo o suficiente para garantir a secagem do filme durante a rotação.

Durante o processo de rotação, a diminuição da espessura do filme líquido pode ocorrer em duas etapas, uma em que as forças viscosas do fluido dominam, e outra onde a evaporação do solvente domina o processo. O estágio dominado pelas forças viscosas é caracterizado pelo afinamento gradual do filme líquido de forma praticamente uniforme. À medida que a espessura do filme líquido vai afinando, o sistema

atinge um ponto onde os efeitos da viscosidade se tornam desprezíveis. A partir daí, a evaporação do solvente se torna o processo dominante, aumentando a viscosidade até o filme se tornar sólido. Evidentemente, essas duas etapas ocorrem simultaneamente ao longo de todo o tempo que o substrato permanece em rotação. No entanto, para facilitar o entendimento do processo, consideramos que os efeitos do fluxo viscoso dominam no início do afinamento do filme, enquanto os processos de evaporação dominam a parte final do processo.

Para muitos processos, todo o solvente é evaporado nessa última etapa. Porém, em alguns casos, quando são utilizados solventes com baixa volatilidade, resquícios de solvente ainda permanecem no filme mesmo após a solidificação. Sendo assim, é necessária uma última etapa para retirada do solvente residual que pode ocorrer aquecendo-se o filme ou colocando-o em uma câmara a pressão reduzida ou com fluxo de gás para o arraste do solvente.^{3,4}

10.6 RELAÇÃO DA VELOCIDADE ANGULAR, DA CONCENTRAÇÃO E DA VISCOSIDADE COM A ESPESSURA

Descrever matematicamente um processo de recobrimento por centrifugação levando em consideração os vários parâmetros que influenciam a espessura final dos filmes, como concentração e viscosidade da solução, velocidade e aceleração do sistema, bem como a variação da viscosidade e da concentração ao longo do processo pode ser um processo bastante complexo. Tratamentos matemáticos que descrevem o comportamento do fluxo viscoso mostram que se o líquido exibe um comportamento newtoniano, ou seja, uma variação linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento, e se a espessura do fluido é inicialmente uniforme em todo o substrato, mesmo sendo bastante espessa muitas vezes, então o perfil de espessura do fluido em qualquer momento durante a rotação também será uniforme, levando a um revestimento final homogêneo.

Por simplicidade, os tratamentos matemáticos que serão descritos nos próximos parágrafos foram baseados em um processo de deposição estática. Em todos os casos se observa que a espessura do filme é diretamente proporcional à viscosidade e à concentração da solução e inversamente proporcional à velocidade de rotação do rotor. Isso sugere que, em geral, quanto maior a velocidade angular do rotor e menor a viscosidade e concentração da solução, mais fino será o revestimento final.^{1,5,6}

As primeiras tentativas de descrição física e matemática do processo de recobrimento por centrifugação foram feitas na década de 1950. Emlis e colaboradores⁴ descreveram matematicamente o processo assumindo que o líquido utilizado apresentava comportamento Newtoniano, e que inicialmente formava uma camada de espessura h_0 sobre um substrato cuja borda permitia que o excesso de líquido transbordasse ao girar. Chegaram à conclusão que, independentemente da distribuição inicial do líquido sobre o substrato, camadas uniformes cuja espessura diminuía em função do tempo eram obtidas e era possível calcular o tempo (t) necessário para ob-

ter camadas de determinada espessura utilizando uma dada velocidade de rotação. A espessura final (h) da camada seria proporcional à velocidade de rotação (ω):

$$h = h_0 \times (1 + 4Kh_0^2 t)^{-1/2} \quad (10.1)$$

onde

$$K = \frac{\omega^2}{3\nu} \quad (10.2)$$

e ν é a viscosidade cinemática (viscosidade dinâmica/densidade ou η/ρ). Esse modelo é muitas vezes referido como EBP, iniciais dos sobrenomes de Alfred G. **Emslie**, Francis T. **Bonner**, e Leslie G. **Peck**, autores do modelo.¹ Assim, essa equação também pode ser usada tanto para estimar a espessura final como para o cálculo do tempo necessário para obter uma determinada espessura de filme:

$$t = \frac{3}{4\omega^2} \left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (10.3)$$

Na década seguinte, Acrivos e colaboradores⁷ estenderam o modelo para líquidos não Newtonianos e chegaram à conclusão que a camada final não é uniforme se a concentração do líquido não for baixa o suficiente para que o comportamento do fluido se aproxime de um líquido Newtoniano. Em 1965, Damon⁸ utilizou dados de experimentos de deposição de fotoresistores por centrifugação na Kodak Inc. e chegou a uma equação empírica que permitia a previsão do valor da espessura (h) da camada em função da velocidade de rotação (ω) e da concentração inicial da solução (c):

$$h = k \times \frac{c^2}{\omega^a} \quad (10.4)$$

onde a constante de proporcionalidade k dependia do sistema polímero/solvente e do equipamento utilizado e o termo a era igual a 0,5 para os solventes utilizados por ele.

Até então, os modelos não levavam em conta a taxa de evaporação do solvente, o que foi abordado por Meyerhofer⁹ em 1978. Baseando-se no modelo EBP, Meyerhofer incluiu a influência da viscosidade cinemática inicial (V_0) e da taxa de evaporação (e) em seu modelo. Ele usou, como aproximação, que o líquido se encontra em condições Newtonianas e que apenas as forças de centrifugação seriam importantes (outras forças como a gravitacional não seriam significantes uma vez que o substrato é planar e

horizontal). No início do processo, a concentração da solução é uniforme ao longo da camada e o solvente evapora uniformemente e, conseqüentemente, a concentração aumenta de forma uniforme. Assim, tanto a espessura quanto a concentração são independentes da direção radial. Meyerhofer assumiu que tanto as densidades do sólido quanto do líquido são unitárias e que o volume da solução por unidade de área do substrato é a soma dos volumes do líquido e do sólido. Assim, a espessura inicial do líquido seria facilmente calculada pelo volume da solução e área do substrato.

A base do modelo foi a observação de que a camada de revestimento forma um filme sólido após a rotação, portanto o solvente precisa evaporar. Assim, no começo do processo o substrato está completamente recoberto com uma camada uniforme da solução e não possui bordas que atrapalhem o escoamento do excesso de líquido ao girar. No começo da rotação, o escoamento viscoso domina o processo sem que ocorram mudanças significativas na concentração da solução. Em seguida, quando a espessura diminui para cerca de um terço da espessura inicial, o processo de evaporação começa a se tornar importante e o teor de sólidos chega rapidamente ao seu valor final com a cessão do fluxo devido à alta viscosidade e a reduzida espessura do líquido. A partir desse ponto do processo, apenas a evaporação continuaria.

Assumindo que no início não há evaporação, então $c = c_0$ e $v = v_0$. Quando a espessura da camada líquida chega à metade da espessura inicial, a taxa de evaporação se iguala ao escoamento, então:

$$e = \frac{(1-c)2\omega^2 h^3}{3v} \quad (10.5)$$

Após esse ponto, ou seja, quando a espessura da camada for menor que a metade da espessura inicial, cessará o escoamento e apenas a evaporação será importante e assim, a espessura poderá ser calculada por:

$$h = \frac{3^{\frac{1}{3}}}{2} \times c_0 (1-c_0)^{\frac{1}{3}} \times \omega^{-\frac{2}{3}} \times v_0^{\frac{1}{3}} \times e^{\frac{1}{3}} \quad (10.6)$$

Embora essa equação seja muito utilizada até hoje e funcione na maioria dos casos para prever a espessura do filme a partir da viscosidade, da concentração inicial e da velocidade de rotação, deve-se sempre lembrar que a equação é válida apenas para altas acelerações de rotação, substratos completamente planos e horizontais, sem bordas que atrapalhem o livre escoamento, com a solução distribuída uniformemente sobre o substrato em uma camada de pelo menos 1 mm antes do início da rotação.

O modelo de Meyerhofer estabelece para simplificação dos cálculos que há uma transição abrupta entre os dois processos que levam a formação do filme – o escoamento e a evaporação – o que não representa o processo real. Na década de 1980, Flack e colaboradores,¹⁰ também trabalhando com fotoresistes, desenvolveram um

modelo mais completo que leva em conta o caráter não Newtoniano dos fluídos, bem como mudanças na viscosidade e na difusividade do solvente em função das mudanças na concentração da solução durante o processo de rotação. Esse modelo é diferente dos demais, pois propõe que a transição entre os processos de escoamento e de evaporação não é abrupta, visto que os dois processos coexistem durante praticamente todo o tempo, sendo o escoamento mais importante no início do movimento de rotação e a evaporação mais importante nos tempos finais do processo. Outra contribuição importante foi a observação do efeito da aceleração da rotação na espessura do filme: todas as acelerações levam a mais ou menos a mesma espessura final, mas a aceleração afeta a uniformidade radial do filme. Quanto maior a aceleração, mais uniforme será o filme.

No final da década de 1980, Lawrence¹¹ descreveu o mecanismo de formação de filmes por rotação e apresentou um modelo que independe da aceleração (considerada como rápida), mas leva em conta a variação da viscosidade e da difusividade com a concentração. Em seu modelo, Lawrence assume que a velocidade de evaporação do solvente é proporcional à velocidade de rotação, a qual não deve ser menor que 1.000 rpm. Ele dividiu o processo de deposição em três fases distintas. Na fase inicial, o fluido se espalha com importante contribuição da tensão superficial e da inércia. Depois que o substrato é todo recoberto, só as forças inerciais atuantes sobre o fluido dominam o processo. Nessa fase, o cisalhamento é alto e o material pode se tornar pseudoplástico (comportamento não Newtoniano onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento).¹² Nesse estágio, a evaporação começa a acontecer na superfície e há a formação de um filme na interface do fluido com o ar. Cerca de 90% do fluido é escoado para fora do substrato logo no início dessa fase e a taxa de cisalhamento diminui a ponto de não haver mais inércia do fluido ou pseudoplasticidade. A partir daí começa a segunda fase, em que o escoamento é um balanço entre as forças viscosas e centrífugas e a concentração é uniforme por quase todo o filme. O decréscimo da espessura se dá pelo escoamento e pelo fato da camada interfacial com o ar se tornar mais espessa. O fluido é considerado newtoniano e a viscosidade depende fortemente da concentração. Essa fase se estende até que o aumento da viscosidade se torne o efeito mais importante. Na fase final, a concentração do soluto varia ao longo do filme. O escoamento cessa devido ao grande aumento da viscosidade e a perda de fluido se dá exclusivamente por evaporação do solvente. O processo acaba quando a concentração é uniforme ao longo do filme e a viscosidade é extremamente alta, com algum solvente residual em pouca quantidade (em geral menos de 10% em massa), ou o filme estar completamente seco. A espessura do filme poderia então ser calculada por:

$$h = C_0 (v_0 D_0)^{1/4} \omega^{1/2} \quad (10.7)$$

com C_0 , V_0 e D_0 sendo respectivamente a concentração, a viscosidade e a difusividade iniciais, ω a velocidade de rotação. O maior problema da utilização dessa equação é o valor da difusividade do polímero no solvente, cujos valores são encontrados

na literatura para poucos sistemas polímero/solvente. Lawrence fez também observações empíricas trabalhando com deposição de fotoresistores. A partir delas, observou que a viscosidade à baixa taxa de cisalhamento (i.e na faixa de comportamento newtoniano) durante o processo de rotação aumenta cerca de 10^7 vezes enquanto a concentração aumenta 18 vezes e a espessura diminui cerca de 1.000 vezes.

Já Bornside, Macosko e Scrivens¹³ também ao final da década de 1980, apresentaram um modelo baseado também na variação da viscosidade e da concentração, assumindo a formação de uma película sobre o filme que se espessa à medida que o processo avança. Modificando o modelo de EBP descreveram a taxa de evaporação (E) como sendo

$$E = k(x_0 - x_\infty) \quad (10.8)$$

onde k é o coeficiente de transferência de massa, X_0 é a fração de massa inicial do solvente, e X_∞ é a fração de massa do solvente no filme que se encontra em equilíbrio com a fração de massa do solvente na fase gasosa.

A espessura do filme ainda na presença de solvente, ou seja, do filme úmido seria:

$$h_w = \left[\left(\frac{3\eta_0}{2\rho\omega^2} \right) k (x_0 - x_\infty) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (10.9)$$

Com η_0 sendo a viscosidade dinâmica inicial, ρ a densidade da solução, e ω a velocidade de rotação.

Porém, o mais importante é a determinação da espessura do filme no estado sólido (seco). Para isso, é necessário multiplicar a espessura do filme úmido pela massa de solvente que foi retirada. Portanto, após a completa evaporação do solvente, a espessura final do filme totalmente seco seria:

$$h_f = (1 - x_0) h_w \quad (10.10)$$

Outros modelos têm sido desenvolvidos ao longo do tempo para levar em consideração variáveis, como taxa de evaporação, difusividade, deposição dinâmica, aceleração da rotação entre outras, e suas referências podem ser encontradas no fim desse capítulo.

10.7 REMOÇÃO DE BORDAS E OUTROS DEFEITOS DOS FILMES

Um bom filme é aquele cujo aspecto final apresente uniformidade (Figura 10.3a). Porém, muitas vezes um filme uniforme não é obtido com as primeiras tentativas de fabricação. Existem alguns problemas comumente encontrados na fabricação do filme que podem ser facilmente contornados com mudanças nas variáveis do sistema.

Se a solução utilizada não apresentar completa solubilidade de seus componentes, o filme resultante pode conter pequenos precipitados, como observamos na Figura 10.3(b), que são visíveis a olho nu ou com o auxílio lentes de pequenos aumentos. Também podem aparecer os chamados cometas (Figura 10.3(c)), que derivam da presença das partículas durante o processo de rotação. Esses defeitos aparecem devido à presença de partículas de poeira ou mesmo devido à agregação do material durante a secagem. Eles são eliminados ou reduzidos filtrando-se o líquido imediatamente antes da deposição sobre o substrato, no caso da presença de partículas, ou utilizando-se uma mistura de solventes para prevenir a agregação durante a secagem.

A presença de bolhas na solução, principalmente se a solução for muito viscosa, ou a formação de bolhas durante a secagem do solvente pode provocar a formação de pequenos furos no filme (*pinholes*), como representado na Figura 10.3(d). Os pequenos furos podem ser evitados removendo-se as bolhas (degasando) do líquido antes da deposição, controlando a taxa de evaporação do solvente pela diminuição da velocidade de rotação, usando-se um solvente de mais alto ponto de ebulição ou diminuindo-se a temperatura. Esse tipo de defeito também pode ocorrer por problemas de molhabilidade do substrato. Esses problemas podem ser resolvidos ajustando-se a tensão superficial do líquido (com o uso de aditivos se possível ou uso de misturas de solventes) e/ou a energia de superfície do substrato por tratamentos que aumentem ou diminuam a energia de superfície de forma que a tensão superficial do líquido seja menor que a energia de superfície do substrato.¹⁴

Outro defeito que pode ocorrer é o não recobrimento total do substrato em virtude da deposição de uma quantidade insuficiente de solução. O aspecto do filme, nesse caso, é similar ao representado na Figura 10.3(e). Problemas de molhabilidade também podem causar esse defeito, como no caso dos pequenos furos. O filme ainda pode apresentar padrões de espessura irregular, causado pela combinação de alguns fatores, como alta viscosidade da solução aliado à elevada taxa de evaporação; deposição de porções da solução fora do centro do substrato (no caso da deposição dinâmica); e elevada velocidade e aceleração rotacional. Padrões como esses podem ter a aparência representada na Figura 10.3(f).¹⁵

Outros defeitos que podem aparecer são as estrias, Figura 10.3(g), e as marcas do suporte do rotor Figura 10.3(h). As estrias são linhas orientadas radialmente e são causadas pelo aumento da tensão superficial durante a centrifugação. Essas podem ser amenizadas pelo uso de solventes mistos. As marcas de suporte são causadas tanto pela deposição do líquido fora do centro do substrato, no caso da deposição dinâmica do líquido, ou pela deformação do substrato por efeito da pressão reduzida aplicada ao suporte para prendê-lo. Isso ocorre com substrato de vidro de menos de 1 mm de es-

grossura e pode ser resolvido utilizando-se substratos mais grossos, suporte rígidos adicionais ou velocidades mais altas.

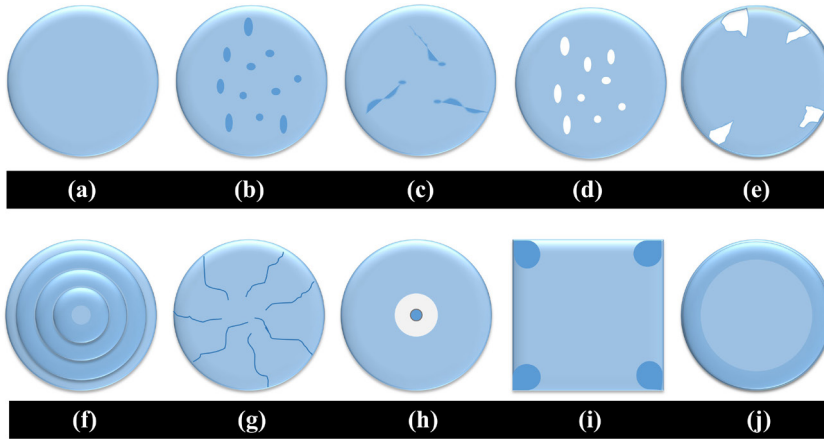


Figura 10.3 – Representações de filmes *revestimento por centrifugação* sem defeitos visíveis (a) e com defeitos; (b) grãos; (c) cometas; (d) pequenos buracos (pinholes); (e) cobertura incompleta; (f) espessura irregular; (g) estrias; (h) marca do rotor; (i) marca em cantos (substratos não redondos); e (j) bordas espessas.

No caso de substratos não redondos, pode ocorrer o acúmulo de material nos cantos, Figura 10.3(i), devido à tensão superficial, e em alguns casos ocorre a formação de bordas mais espessas no filme, Figura 10.3(j). Esse problema pode ser resolvido pelo uso de um processo de dois estágios. Em um primeiro momento, o substrato é rotacionado à velocidade suficiente para que a espessura do filme líquido seja reduzida ao valor desejado e pelo tempo necessário para praticamente secá-lo na maior parte do substrato. Em seguida, a velocidade é aumentada para valores bastante altos para expulsar o líquido remanescente nas bordas e cantos e secar completamente o filme. Outra maneira de evitar a formação de bordas mais grossas é aplicar um fluxo de gás (ar, nitrogênio, argônio ou outro) localizado, contendo ou não o solvente utilizado na formação do filme, sobre a borda do substrato enquanto este é rotacionado.

10.8 CARACTERIZAÇÕES

As principais técnicas de caracterização de filmes finos poliméricos serão descritas com detalhes no Capítulo 15, por isso neste tópico somente citaremos como frequentemente são caracterizados os filmes obtidos pela técnica de revestimento por centrifugação.

A uniformidade do filme pode ser avaliada a olho nu, o que permite mudanças imediatas nos parâmetros experimentais para obtenção de um filme com a qualidade desejada. Porém, para uma caracterização mais eficiente é necessária uma análise mais detalhada da superfície do filme, utilizando-se para isso técnicas microscópicas,

como a microscopia ótica por reflexão (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM – do inglês *atomic force microscopy*).

Após a caracterização da superfície do filme, outro parâmetro muito importante a ser determinado é a espessura do filme. Muitas técnicas podem ser usadas para esse fim, sendo separadas em métodos óticos e diretos. Dentre as técnicas óticas mais comuns, podemos destacar a elipsometria. De modo bastante simplificado, a Elipsometria usa as mudanças na polarização da luz, conforme ela é refletida ou transmitida por um material. A partir dos chamados ângulos elipsométricos, que representam as mudanças de fase e de amplitude da luz polarizada refletida pelo material pode-se calcular a espessura do filme, além da cristalinidade, índice de refração, a rugosidade, a concentração de dopagem e outras propriedades associadas a uma mudança na resposta ótica, dependendo do modelo matemático utilizado.

Se o filme for formado por materiais cromóforos (que apresentam interações com a luz no comprimento de onda na faixa do ultravioleta-visível), podemos analisar a espessura do filme usando sua absorbância ou luminescência no UV-VIS. Porém, nesse caso, o método não é direto, e usamos essas técnicas para comparar se um filme está mais espesso ou mais fino que antes de algum processo, ou em comparação com outros filmes formados com o mesmo material cuja espessura foi determinada por outros métodos.

Os métodos ditos diretos são aqueles nos quais podemos obter um valor exato da espessura do filme, de forma bastante confiável, mesmo que o filme seja invisível aos nossos olhos. Dentre essas técnicas destacamos a perfilometria de agulha e o AFM. A perfilometria pode ser usada para determinar a topografia da superfície de uma amostra sólida de qualquer espécie. Ao rastrear as mudanças da superfície usando um perfilômetro, a rugosidade da superfície e as imagens morfológicas das amostras podem ser determinadas (com um acessório de varredura 3D). Nesse método, uma ponta de teste em contato com a amostra se move lateralmente através da superfície da amostra por uma certa distância. O resultado geralmente é visto na forma de um gráfico de altura por posição. Para determinar a espessura do filme, precisamos comparar a região coberta pelo filme com uma região que contém apenas o substrato. Nesse caso, podemos fazer um arranhão no filme, retirando todo o material depositado, e assim poderemos fazer a comparação.

Utilizando o AFM, podemos determinar a espessura do filme pela diferença de altura entre uma região do substrato revestido e uma sem revestimento. Essa técnica pertence à família de técnicas microscópicas em que uma sonda física varre o filme gerando imagens de superfícies. A sonda pode ou não entrar em contato com a superfície. Uma imagem da superfície é obtida através do escaneando de linha por linha, que registra a interação da superfície do material com a sonda em função da sua posição. Um instrumento de AFM típico consiste em um cantiléver com uma ponta afiada ou sonda que é usada para escanear a superfície do filme. Dependendo da análise, a força medida no AFM pode ser diferente e inclui força de contato mecânico, força de Van der Waals, força capilar, ligação química, força eletrostática, força magnética e assim por diante. Além da determinação da espessura, essa técnica permite obter in-

formações sobre a rugosidade e morfologia do filme, estimando a altura de regiões específicas da amostra e ainda obter imagens bi e tridimensionais de alta resolução.¹⁶

10.9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo vimos que a técnica de formação de filmes por centrifugação, frequentemente chamada pelo termo em inglês *Spin-coating*, é bastante utilizada para a formação de filmes finos em superfícies planas de diferentes formatos e dimensões. Por ser uma técnica bastante simples, os equipamentos utilizados no processo são baratos e de fácil obtenção, principalmente para estudos em laboratório. Os parâmetros mais importantes que devem ser levados em conta para a formação de um filme *spin-coating* de boa qualidade são a concentração da solução, o tipo de solvente usado, a velocidade de rotação do *spinner*, o tempo de rotação e de secagem, e o tipo de deposição (estática ou dinâmica). Por essa técnica é possível obter filmes com diferentes valores de espessura e com multicamadas de diferentes tipos de materiais, sendo possível, portanto, a sua aplicação em diferentes áreas de interesse.

10.10 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

O Fluoreto de polivinilideno, mais conhecido como PVDF, é um polímero que apresenta excelente processabilidade, moldabilidade, leveza, estabilidade mecânica e química, e baixa impedância mecânica e acústica. Além disso, apresenta pelo menos quatro fases cristalinas, α , β , γ e δ , o que é bastante incomum no caso de polímeros. Dentre muitas de suas possibilidades de aplicações, o PVDF pode ser utilizado na construção de plataformas sensoriais utilizando a técnica de revestimento por centrifugação. Para uma determinada aplicação, é solicitada a obtenção de filmes-revestimento por centrifugação de PVDF contendo diferentes valores de espessura, e você precisa determinar quais serão as melhores estratégias para conseguir este objetivo. O que você propõe como condições experimentais iniciais?

Questão 2

Citar três possíveis aplicações de filmes poliméricos obtidos por revestimento por centrifugação.

Questão 3

Qual o princípio da caracterização de filmes por perfilometria e qual característica é determinada por esta técnica?

Questão 4

Cite duas vantagens e duas desvantagens da obtenção de filmes pela técnica de revestimento por centrifugação.

Questão 5

Quais os principais fatores que podem afetar a espessura de um filme obtido pela técnica de revestimento por centrifugação?

Questão 6

Por que defeitos como pequenos buracos podem aparecer nos filmes obtidos pela técnica de revestimento por centrifugação e como fazer para evitá-los?

Questão 7

Quais são os dois processos principais na formação de um filme pela técnica de revestimento por centrifugação?

Questão 8

O que acontece com a espessura final de um filme obtido pela técnica de revestimento por centrifugação quando se:

- a) aumenta a velocidade de rotação, mantendo a viscosidade e concentração fixas;
- b) aumenta a concentração da solução, mantendo a velocidade de rotação fixa;
- c) diminui a viscosidade da solução (por aumento da massa molar do polímero), mantendo a velocidade de rotação e concentração fixas.

Questão 9

Quais as diferenças entre a deposição estática e a dinâmica?

REFERÊNCIAS

1. Mouhamad, Y.; Mokarian-Tabari, P.; Clarke, N.; Jones, R. A. L.; Geoghegan, M. ;J. Appl. Phys. 2014, 116.
2. Jenekhe, S. A. ;Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984, 23, 425.
3. Tyona, M. D. ;Adv. Mater. Res. 2013, 2, 195.
4. Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. ;J. Appl. Phys. 1958, 29, 858.
5. Reisfeld, B.; Bankoff, S. G.; Davis, S. H. ;J. Appl. Phys. 1991, 70, 5258.
6. Sahu, N.; Parija, B.; Panigrahi, S. ;Indian J. Phys. 2009, 83, 493.
7. Acrivos, A.; Shah, M. J.; Petersen, E. E. ;J. Appl. Phys. 1960, 31, 963.
8. Damon, G. . Proceedings of the Second Kodak Seminar on Microminiaturization; Eastman Ko.; Monterey, Calif, 1966.
9. Meyerhofer, D. ;J. Appl. Phys. 1978, 49, 3993.
10. Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hess, D. W. ;J. Appl. Phys. 1984, 56, 1199.
11. Lawrence, C. J. ;Phys. Fluids 1988, 31, 2786.

12. Bretas, R. E.; D'Ávila, M. A. *Reologia de Polímeros fundidos*; EdUFSCar.; São Carlos, SP, 2005.
13. Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. ;*J. Appl. Phys.* 1989, 66, 5185.
14. Owens, D. K.; Wendt, R. C. ;*J. Appl. Polym. Sci.* 1969, 13, 1741.
15. Aguilar, R. G.; López, J. O. ;*Latin-American J. Phys. Educ.* 2011, 5, 368.
16. Peurrung, L. M.; Graves, D. B. ;*J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 2115.

SOBRE OS AUTORES



Rafaela Cristina Sanfelice: Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (2008), mestrado (2010) e doutorado (2014) em Engenharia e Ciência de materiais pelo Instituto de Física de São Carlos (2010). Realizou por dois anos pós-doc na Embrapa Instrumentação atuando no desenvolvimento de plataformas poliméricas nanoestruturadas para aplicação em sensores e biossensores. Realizou pós-doc no exterior por um ano e meio, na Universidade Tecnológica de Clausthal, na cidade de Clausthal-Zellerfeld na Alemanha. Atualmente é professora da Universidade Federal de Alfenas, Campus de Poços de Caldas – MG. Na área de pesquisa, faz parte do Grupo de Bioprocessos do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica – PMPIT – UFTM. Nos programas de pós graduação da Unifal, atua no programa de pós graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).



Débora Tereza Balogh: É Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo, Mestre em Físico-Química e Doutora em Ciências, ambos na área de Biomassa e realizados no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. Atua desde 1995 como Química no Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo na área de Polímeros para aplicações em eletrônica orgânica. Tem experiência na área de Química e Ciência dos Materiais, com ênfase em Polímeros, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese e caracterização de polímeros, em especial polímeros conjugados e azopolímeros, filmes finos e ultrafinos, sensores e outros dispositivos optoeletrônicos, nanopartículas e materiais híbridos.

CAPÍTULO 11

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR TÉCNICAS *ROLL-TO-ROLL*

Giovana Rosso Cagnani¹ e Leonardo Dias Cagnani²

11.1 INTRODUÇÃO

O processamento *roll-to-roll* ou rolo-a-rolo (R2R) é utilizado há muito tempo na indústria gráfica para a impressão de jornais, revistas, embalagens, entre outros.³ Atualmente, esse tipo de processo despertou o interesse da comunidade científica por permitir que os materiais sejam processados em solução e com alta velocidade, o que aumenta a possibilidade de inserção em diferentes áreas tecnológicas, como: eletrônica orgânica, biomateriais, sensores, fotônica, materiais nanoestruturados, entre outros. Recentemente, o processo de impressão por rolos foi amplamente estudado para a produção de células solares orgânicas^{2,3} nas quais são depositados filmes finos dos mais diversos materiais, dentre eles polímeros semicondutores, nanofios de prata, grafeno e compostos inorgânicos, evidenciando, assim, a versatilidade de aplicação desta tecnologia.⁴

1 Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

2 DevelopNow Projetos de Software e Eletrônica

3 Neste capítulo, entende-se por tinta qualquer solução, suspensão e dispersão que tenham as características necessárias para serem depositadas.

Existe uma grande variedade de técnicas de deposição *roll-to-roll* e a decisão entre uma ou outra depende das operações unitárias envolvidas, das características da deposição (espessura e número de camadas) e das propriedades das tintas (viscosidade e tensão superficial).⁵ De modo geral, para que se tenha sucesso em qualquer processo de deposição, os aspectos técnicos de produção devem estar alinhados às particularidades da tinta, ou vice-versa. A composição da tinta deve atribuir propriedades físicas que levem a uma aplicação satisfatória e àquelas requeridas após a deposição. Isso implica em atributos que possibilitem o espalhamento da tinta sobre a superfície do substrato (obtenção de um filme regular); capacidade do filme úmido em permanecer onde é impresso (o filme não deve escorrer); e secagem uniforme do filme.⁶

Diante do exposto, serão apresentadas nos tópicos seguintes as técnicas de deposição de filmes finos compatíveis com o processamento *roll-to-roll*. Além disso, será abordada a relação entre as variáveis de processo e requisitos das tintas, assim como, a aplicabilidade, vantagens e limitações de uso de cada uma dessas técnicas.

11.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

11.2.1 FLUIDOS

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando submetida à ação de uma tensão de cisalhamento (tangencial) de qualquer valor. Como o movimento do fluido continua sobre a aplicação dessa tensão, também define-se um fluido como uma substância que não pode sustentar uma tensão de cisalhamento quando em repouso.

11.2.2 TENSÃO SUPERFICIAL

Tensão superficial é um efeito físico que ocorre em qualquer interface, devido à descontinuidade de fase. Nos líquidos, em virtude de forças de coesão entre as moléculas semelhantes, a interface se comporta como uma membrana elástica, criando uma tensão na superfície. A membrana elástica exibe duas características: o ângulo de contato (θ) e o módulo da tensão σ . Essas características são dependentes do líquido e da superfície sólida com a qual compartilham a interface.

Em um processo de deposição, a energia superficial do substrato influencia consideravelmente o espalhamento das tintas na superfície. Para garantir uma boa molhabilidade do substrato, é necessário tentar igualar a tensão superficial da tinta e a energia superficial do substrato⁹⁻¹¹ (baixo ângulo de contato). A energia superficial crítica representa a tensão superficial máxima que um líquido deve ter para molhar completamente a superfície do substrato.

Nos casos que envolvem escoamento da tinta, a formação de um menisco entre o substrato e as ferramentas de deposição é, provavelmente, o efeito mais importante

proporcionado pela tensão superficial. Isso porque existe um balanço de forças que resultará no perfil do escoamento e conseqüentemente na uniformidade do filme depositado.

11.2.3 VISCOSIDADE

Viscosidade é a grandeza física que caracteriza a resistência ao escoamento de fluidos de baixo peso molecular, a uma dada temperatura. Segundo a lei de Newton da viscosidade⁸ temos que:

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (11.1)$$

Onde τ é a taxa de deformação angular do fluido e μ a viscosidade dinâmica.

11.2.4 TAXA DE CISALHAMENTO

O conceito de taxa de cisalhamento é usado para descrever o deslocamento das partículas ou moléculas de fluido devido à ação de um gradiente de velocidade. Para informações mais aprofundadas consultar em Bird et al.⁸

11.2.5 DEPOSIÇÃO, IMPRESSÃO E REVESTIMENTO

Todos os processos de produção de filmes finos em solução sobre substratos podem ser classificados como deposição. Esses processos de deposição se dividem em duas categorias principais: impressão e revestimento. As técnicas de impressão se caracterizam pelo contato íntimo entre a ferramenta de impressão e o substrato. Normalmente, são utilizadas para a deposição de padrões bem definidos em diferentes escalas. Rotogravura e flexografia são exemplos de técnicas de impressão. Nas técnicas de revestimento não existe contato entre a ferramenta de deposição e o substrato, logo não ocorre a formação de padrões,¹² ou seja, não é possível fazer desenhos, letreiros, logotipos etc. Esses processos são frequentemente utilizados na deposição de filmes contínuos. Dentre as técnicas de revestimento, podemos citar a *wire-bar* e *slot-die*.

Por outro lado, existem aquelas que permeiam as duas categorias e podem ser classificadas em ambos os grupos. A técnica de *spray*, por exemplo, que essencialmente é uma técnica de revestimento, permite a formação de padrões através do uso de moldes fixados ao substrato contendo o desenho desejado.

Posteriormente, cada técnica de deposição será abordada individualmente para melhor entendimento.

11.3 PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

Roll-to-Roll é um processo no qual um fino filme líquido é formado pelo movimento contínuo do substrato pela rotação de dois ou mais rolos, a partir do qual diferentes arquiteturas podem ser construídas de forma contínua.¹³ Do ponto de vista da mecânica dos fluidos, a definição funcional do processo *roll-to-roll* diz que este é um método a partir do qual o fluido escoar através do estreitamento existente entre um par de rolos giratórios, ou ferramenta de deposição, que controlam a espessura e a uniformidade do filme.⁵

Nesse processo estão envolvidos fenômenos físicos associados à interface ar-líquido, linhas de molhamento estático e dinâmico e a reologia dos fluidos, que na maioria das vezes não obedecem à lei de Newton da viscosidade.⁵ Entretanto, a maneira como esses fenômenos agem na formação dos filmes está diretamente relacionada à técnica utilizada, assim como às forças que dominam o processo, que são:

Viscosidade – arraste orientado na direção do fluxo;

Capilaridade – pela ação da tensão superficial na interface da superfície de revestimento;

Elástica – resistência à deformação da fase sólida; e

Externa – força aplicada para mover os rolos (rotação do substrato).

Para garantir que se tenha uma deposição satisfatória, os fatores físicos devem estar alinhados com os fatores de processo, uma vez que, no processamento *roll-to-roll*, o substrato é desenrolado a partir de um rolo, passa pelas ferramentas de impressão ou revestimento (onde atuam os fenômenos físicos) e é rebobinado na outra extremidade em um rolo distinto.¹² Além das operações de deposição, podem haver outros processos, como tratamento do substrato, secagem, cura por UV, entre outros.

Idealmente, o substrato deve entrar na máquina de processamento de um lado e o produto final deve emergir na outra ponta. Quanto mais integrado for o sistema, menores os danos de manipulação no filme e, conseqüentemente, maior o rendimento da linha de produção.¹² Contudo, antes que um processo seja completamente integrado, as variáveis de processo para cada técnica de deposição são previamente avaliadas em etapas discretas. Para um produto em que são necessárias três camadas de recobrimento, por exemplo, a distinção entre o processo discreto e o processo integrado é apresentada na Figura 11.1.

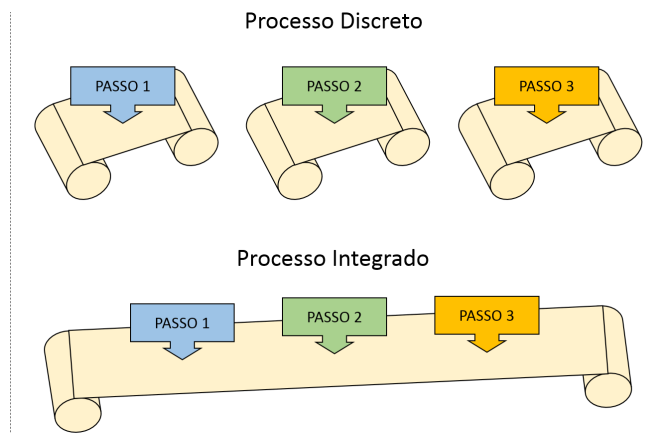


Figura 11.1 – Ilustração de um processo *roll-to-roll* para fabricação de um produto com três camadas na forma discreta (acima) e integrada (abaixo).

Na prática, um processo integrado exige que as velocidades de processamento para cada etapa de deposição sejam semelhantes e isto, geralmente, não deve ser esperado na prática. Assim, a menos que o processo completo seja otimizado, é necessário utilizar o percurso discreto. Dessa forma, cada camada é processada individualmente e o rolo de material é transferido para o equipamento seguinte. Alternativamente, a bobina de substrato pode ser rebobinada no próprio equipamento e utilizada na etapa seguinte.

Um sistema de deposição R2R pode ser relativamente pequeno e compacto, com largura de banda estreita (banda de rolagem do substrato) e baixas velocidades, no caso de processos discretos, ou pode ser muito grande, com larguras de banda de grande porte e com alta velocidade de processamento, como no caso de sistemas integrados. Um sistema discreto comercial inclui ao menos desbobinador, unidade de deposição, secador e enrolador. Já sistemas integrados são grandes, complexos e envolvem, além das etapas convencionais, uma série de etapas, como controle do substrato, monitoramento de velocidade e tensão, limpeza, tratamentos superficiais, remoção da eletricidade estática (especialmente para substratos plásticos), aquecimento e alinhamento. O custo de operação desses equipamentos é relativamente alto e só é viável se forem atingidas largas escalas de produção. Na Figura 11.2 são apresentados os equipamentos de deposição discreta e integrada.

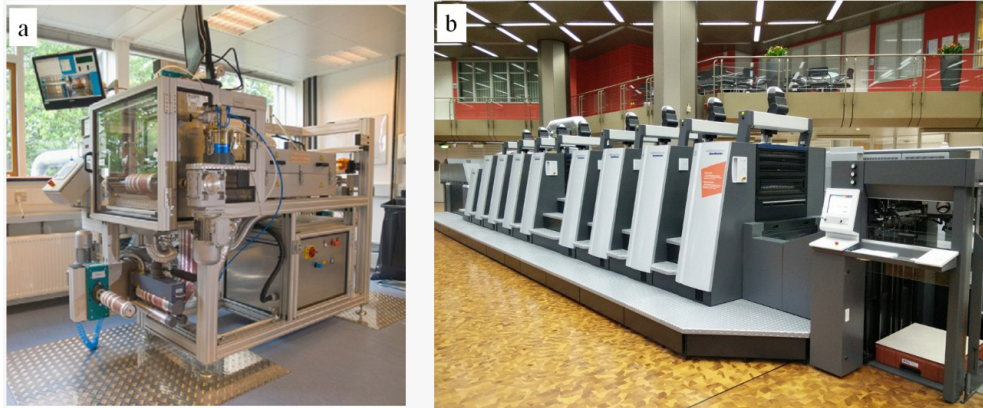


Figura 11.2 – Equipamentos de deposição comerciais. a) Equipamento discreto; e b) Equipamento integrado.

Existem também os equipamentos de escala laboratorial (Figura 11.3). Nesses equipamentos é possível avaliar os parâmetros de processamento para diferentes técnicas de deposição e secagem com pequenas quantidades de material. Essas características viabilizam a otimização dos processos e dos materiais envolvidos, até atingirem maturidade suficiente para serem aplicados em uma linha de produção.

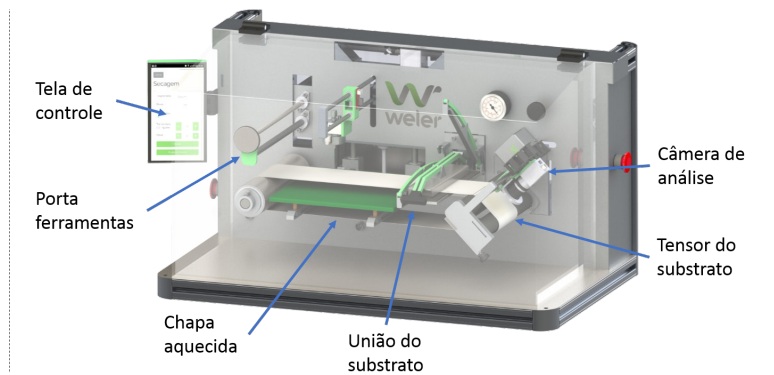


Figura 11.3 – Equipamento de deposição *roll-to-roll* laboratorial da marca Weler.¹⁴

11.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS COMPATÍVEIS COM O PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL*

11.4.1 SERIGRAFIA (*SILKSCREEN*)

A deposição serigráfica é um processo de impressão, ou seja, permite gravar padrões bem definidos através do contato da ferramenta de impressão com o substrato. Nesse processo se utiliza uma tela gravada com o padrão a ser impresso, na qual a tinta é pressionada através da tela por um rodo ou puxador, transferindo o desenho para o substrato abaixo. Os fios que compõem a tela (matriz serigráfica), normalmente de poliéster ou nylon, são esticados em um quadro de madeira ou alumínio. Essa matriz possui uma lineatura definida, ou seja, uma quantidade de fios por centímetro que corresponde à definição de pontos do desenho a ser gravado (Figura 11.4). A definição da impressão é calculada pela densidade de fios na trama.

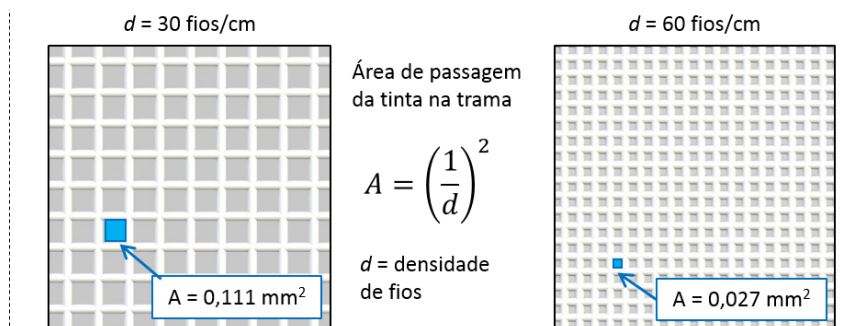


Figura 11.4 – Densidade de fios na trama que compõem uma tela serigráfica.

A preparação da tela serigráfica e gravação do padrão se dão pelo processo de foto-sensibilidade. O processo inicia pela cobertura de toda a matriz com uma emulsão fotossensível em ambiente escuro. Sobre a matriz é colocado um fotolito (filme transparente) com o padrão a ser gravado, sendo este conjunto colocado sobre uma mesa de luz, como indicado na Figura 11.5(A). As regiões escuras do fotolito bloqueiam a passagem da luz e correspondem aos locais que ficarão vazados na tela, permitindo a passagem da tinta pela trama do tecido. Já as regiões sem o padrão (onde a luz passará pelo fotolito atingindo a emulsão) são impermeabilizadas pela cura da resina e endurecimento da emulsão fotossensível exposta à luz, Figura 11.5(B).

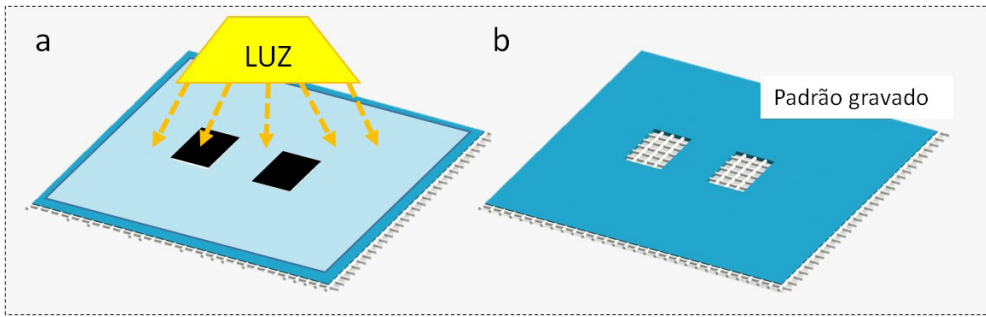


Figura 11.5 – Processo de gravação da tela serigráfica. a) Aplicação da luz sobre o fotolito; e b) Tela pronta com o padrão gravado.

Durante a impressão, a tela gravada é posicionada sobre o substrato sem tocá-lo, mantendo uma distância mínima (D) de poucos milímetros, conforme a Figura 11.6(A). A tinta é despejada em excesso sobre a matriz em um dos lados do quadro. Posteriormente, a tinta é arrastada por toda a tela, preenchendo o padrão de impressão. Devido à pressão aplicada com rodo sobre a tela, a tinta é vazada entre a trama de fios descoberta na matriz. A elasticidade da matriz permite o contato temporário da tela com o substrato. Após cessar a pressão de aplicação, a tela volta ao seu estado original e o padrão de impressão é transferido, Figura 11.6(B).

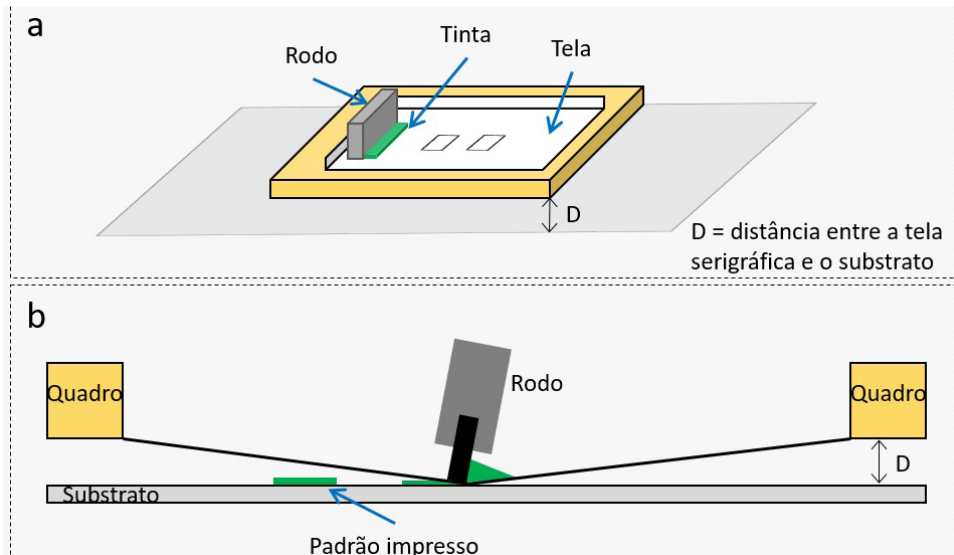


Figura 11.6 – Processo de impressão serigráfica. a) Posicionamento da tela sobre o substrato e aplicação da tinta; e b) Movimento de arrasto do rodo e impressão do padrão gravado.

A técnica serigráfica exige tintas com alta viscosidade, geralmente na forma de pastas, para evitar o vazamento através da matriz assim que esta é despejada sobre tela. Em função dos requisitos da tinta, o filme impresso costuma ser relativamente

espesso antes da secagem ($> 10 \mu\text{m}$).¹⁵ Por essa razão, recomenda-se a utilização de solventes com baixa taxa de evaporação, com o propósito de permitir a uniformização do filme impresso (sem marcas da trama de fios) e impedir a secagem precoce da tinta na matriz, o que pode causar entupimento da trama de fios. Características do substrato, material da matriz serigráfica, material do rodo, ângulo e velocidade de raspagem, distância entre a tela e o substrato, tipo de emulsão, são fatores que também podem interferir na espessura e qualidade do filme impresso.¹⁶

Para escalas de produção industrial existe uma variação da técnica conhecida como serigrafia rotativa, Figura 11.7(A). Nessa configuração, o padrão é gravado com pequenos furos em um cilindro de níquel (camisa). Assim como nas matrizes de fios, a lineatura define a quantidade de furos produzidos por centímetro linear. O cilindro gravado é posicionado no equipamento de produção com o rodo de aplicação de tinta alocado em seu interior, como ilustrado no esquema da Figura 11.7(B).

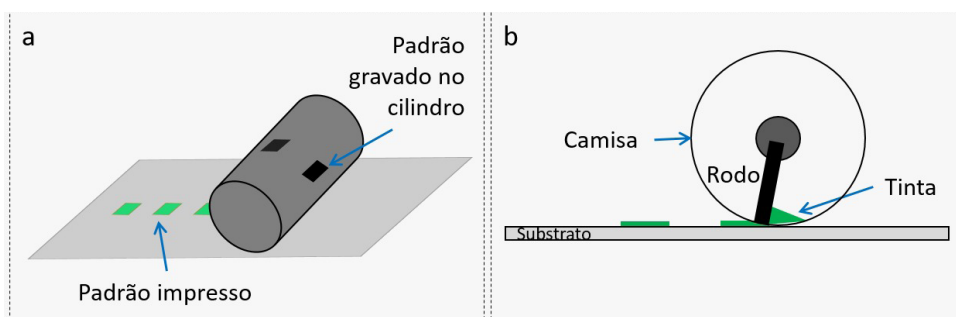


Figura 11.7 – Serigrafia rotativa. a) Representação do processo de impressão; e b) Corte transversal do cilindro de impressão em que aparece a posição do rodo de raspagem de tinta e camisa de impressão do padrão.

Na serigrafia rotativa, o substrato se movimenta sob o cilindro, que gira em sincronia, transferindo a tinta no padrão gravado. Assim como na serigrafia convencional, o rodo aplica pressão sobre a camisa e transfere a tinta para substrato. O tempo de contato entre ambos é determinado pela velocidade de rotação substrato. A espessura do filme é dependente da lineatura do cilindro, pressão do rodo (definida pelo ângulo entre o rodo e a camisa), viscosidade da pasta e pressão do cilindro sobre o substrato.¹⁵

As vantagens do processo serigráfico, seja o convencional ou rotativo, são baixo custo de operação, facilidade de troca do padrão de impressão e compatibilidade com a produção *roll-to-roll*. A dificuldade em obter filmes muito finos (menor que $1 \mu\text{m}$) e a necessidade de utilizar tintas com alta viscosidade são algumas limitações dessa técnica.

11.4.2 GRAVURA

A técnica de impressão por gravura é amplamente utilizada na indústria gráfica devido à durabilidade dos cilindros, alta velocidade de produção e qualidade de impressão. Em sua forma mais simples é constituída por um sistema de dois rolos; um rolo suporte e um de impressão, no qual o padrão é gravado. Esse cilindro é parcialmente inserido no banho de tinta para manter-se continuamente recarregado. O excesso de tinta é raspado por uma lâmina (*Dr. Blade*) antes de entrar em contato com o substrato. O rolo de impressão é tensionado contra o cilindro de suporte que orienta o substrato, e então, pelo contato entre o substrato e o rolo de impressão o padrão é transferido. Frequentemente, o rolo suporte é revestido por uma borracha dura para garantir um bom contato entre o substrato e o cilindro de impressão.¹⁷ A Figura 11.8 exhibe o esquema de funcionamento da impressão por gravura.

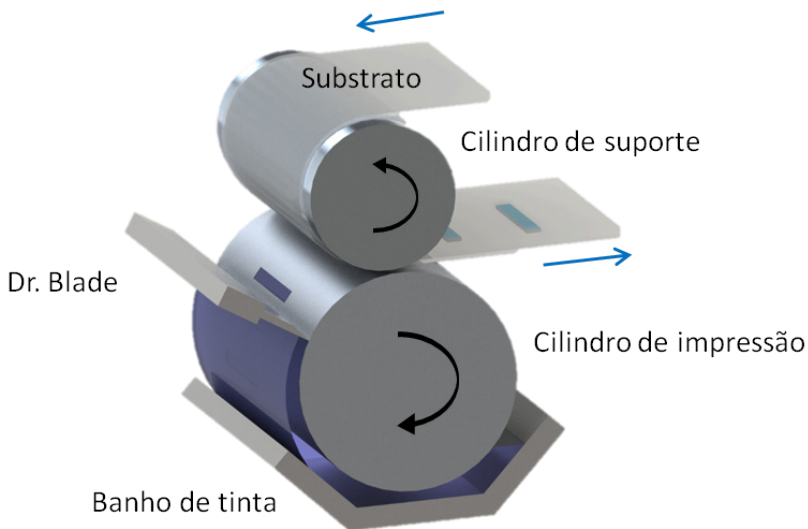


Figura 11.8 – Representação do processo de impressão por rotogravura.

O cilindro de impressão metálico, geralmente de aço, recebe banhos eletrolíticos (galvanoplastia) para deposição de níquel e cobre (80-100 μm de espessura) antes da gravação. Essa camada de cobre macio é polida e retificada para permitir a gravação da arte por técnicas como eletromecânica, química e laser. Os poros ou alvéolos podem ser gravados em diferentes geometrias (piramidal, quadrada, hexagonal), lineaturas (linhas/cm), profundidades (tonalidade) e ângulos, dependendo da tecnologia utilizada e da quantidade de filmes a serem sobrepostos. Após a gravação do padrão, realiza-se um banho de cromo (5-8 μm) para dar durabilidade e resistência ao rolo de impressão devido ao desgaste provocado pelo processo de raspagem da tinta.

Na impressão por gravura, diversos parâmetros definem a qualidade da impressão e espessura do filme depositado. Esses fatores podem ser divididos em três grupos: parâmetros de impressão, características das tintas utilizadas e gravação do cilindro.

Os parâmetros de impressão envolvem a velocidade de rotação dos rolos de impressão e suporte, o qual movimentava o substrato, pressão de contato entre os rolos e ângulo de inclinação da lâmina de raspagem da tinta. Já as características requeridas para as tintas abrangem propriedades como viscosidade – responsável por manter a tinta no poro; tensão superficial – garantir a entrada da tinta no poro; concentração de sólidos – relação com a espessura seca e o tipo de solvente – taxa de evaporação que permita a uniformidade do filme.

Na gravação dos cilindros entram fatores, como a tonalidade, que está diretamente relacionada à espessura. Quanto mais profundo o tom, maior quantidade de tinta e conseqüentemente maior espessura molhada. O tom é a profundidade em que são gravados os pontos no cilindro de impressão. O padrão de impressão é formado por um conjunto de pontos, definidos em porcentagem do volume total possível, que podem variar entre valores de 0% a 100%. Exemplos de tom são apresentados na Figura 11.9.

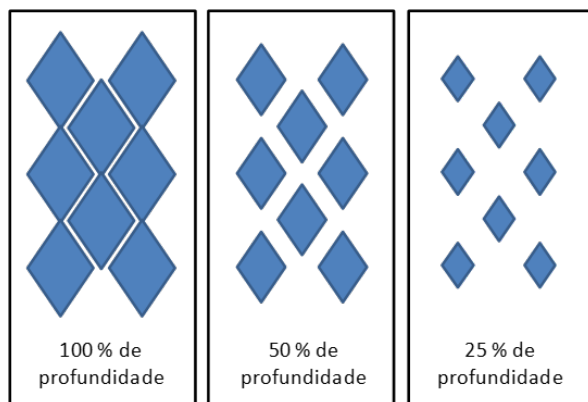


Figura 11.9 – Diferentes tonalidades de ponto, dependendo da profundidade da gravação no cilindro.

O processo de gravação é um dos principais limitantes dessa tecnologia, uma vez que a troca do padrão impresso exige a confecção e gravação de um novo cilindro, o que aumenta o custo de produção. Além disso, a impressão por gravura trabalha com tintas em uma faixa limitada de viscosidade e exige altas pressões para a transferência do padrão de impressão para o substrato. Por outro lado, exibe alta resolução nos filmes depositados e pode operar com tintas fabricadas a partir de diversos solventes.

11.4.3 FLEXOGRAFIA

Assim como a gravura, a técnica de impressão flexográfica é muito utilizada na indústria gráfica. Atualmente, despertou o interesse da academia por trabalhar com diversos tipos de substrato. A impressão por flexografia envolve três rolos (Figura 11.10): um cilindro cerâmico poroso – conhecido como Anilox; um cilindro de impressão – também chamado porta-clichê; e um cilindro de suporte – que garante a pressão do substrato contra o rolo de impressão.

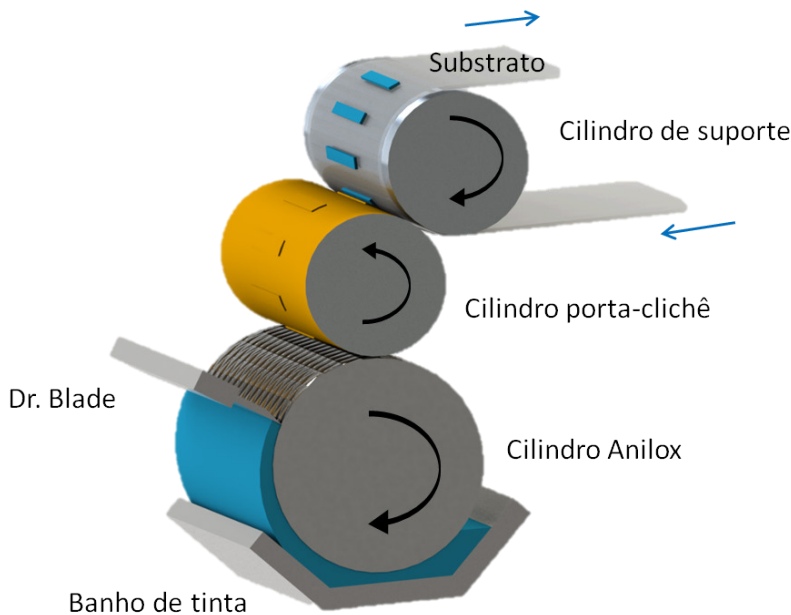


Figura 11.10 – Representação do processo de impressão por flexografia.

O processo inicia-se pelo fornecimento da tinta ao rolo anilox, um rolo cerâmico com microcavidades em sua superfície. Essas microcavidades possuem volume e espaçamento controlado, garantindo um volume específico de tinta por área. Essa grandeza é chamada de volume anilox. O cilindro anilox é continuamente abastecido pelo contato com um rolo de fornecimento ou parcialmente imerso num banho de tinta. O excesso de tinta no anilox é removido por uma lâmina de raspagem, que garante bom controle do volume de tinta transferida. Estabelecido o volume de tinta no rolo anilox, ocorre a transferência para o clichê de impressão. O clichê, que é o próprio padrão de impressão, normalmente é feito de borracha ou de um fotopolímero em alto relevo (como em um carimbo tradicional), e fixo ao cilindro de impressão com uma fita dupla-face especial. Tanto o clichê quanto a fita possuem variações de espessura e dureza bem definidas, indicadas de acordo com a aplicação. A impressão do padrão se dá pelo contato direto entre o clichê, carregado de tinta pelo rolo anilox e o substrato.

Assim como na gravura, o filme impresso por flexografia é formado por um conjunto de pontos, porém, ao invés de buracos temos aqui retículas. Se na gravura é possível atingir uma tonalidade de preenchimento variando a profundidade dos furos, na flexografia isso se dá pelo tamanho (AM) ou quantidade de retículas (FM). As duas abordagens, apresentadas na Figura 11.11, são utilizadas individualmente e algumas vezes combinadas.⁴

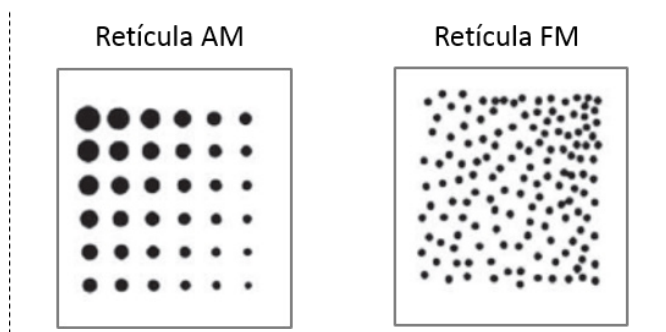


Figura 11.11 – Sistema de retícula na flexografia para aplicação de tonalidades.

Para que o filme impresso por flexografia apresente uniformidade, as tintas utilizadas devem possuir baixa viscosidade. Isso permite que a tinta flua rapidamente e uniformemente do alvéolo para o substrato. Tintas com viscosidade muito elevada impedem o correto preenchimento dos alvéolos e a transferência adequada para o substrato no ponto de impressão, devido ao efeito de tensão superficial criado nas paredes do alvéolo, ocasionando problemas como entupimento e perda de detalhes de impressão nos pontos mínimos.⁴ Além disso, recomenda-se que o formato dos pontos seja redondo para evitar o acúmulo de tinta, embora existam outras possibilidades.

11.4.4 SPRAY

A deposição por spray é considerada uma técnica de revestimento, uma vez que não existe contato da ferramenta de deposição com o substrato ou a transferência de algum tipo de padrão. Porém, a formação de padrões é possível através da utilização de máscaras sobre os substratos.

Nessa técnica, a tinta é fornecida ao bico de pulverização por uma mangueira e quando pressurizada, por meio da entrada controlada de ar, pequenas gotículas são lançadas sobre o substrato posicionado logo abaixo do bico (Figura 11.12). A energia cinética das gotículas ajuda a espalhá-las sobre o substrato no momento do impacto, forçando a formação de uma camada uniforme.

Existem diversos tipos de bicos de pulverização que mudam de acordo com o sistema de atomização, formato do jato e parâmetros de controle. Os dois principais sistemas de atomização são por pressão e ultrassônico. As diferenças entre os dois envolvem custo, sistema de controle e pressão de trabalho. No primeiro caso, a atomização é realizada pela pressão do ar sobre a saída de tinta. Essa pressão, aliada ao formato interno do bico, faz com que a tinta seja pulverizada em pequenas gotículas que são lançadas em grande velocidade contra o substrato. Os sistemas de controle, nesse caso, podem ser bem simples e baratos, disponíveis em pistolas de mão compactas até equipamentos automáticos industriais. No segundo caso, um sistema vibracional ultrassônico na saída da tinta gera a atomização. Esse processo utiliza baixa pressão de ar apenas para direcionar a névoa de gotículas até o substrato. A atomiza-

ção ultrassônica exige equipamentos de controle complexos e bicos especiais, mais caros que os sistemas por pressão. Todavia, gotas de tamanho menor lançadas em baixa velocidade contra o substrato podem ser vantajosas em algumas aplicações.

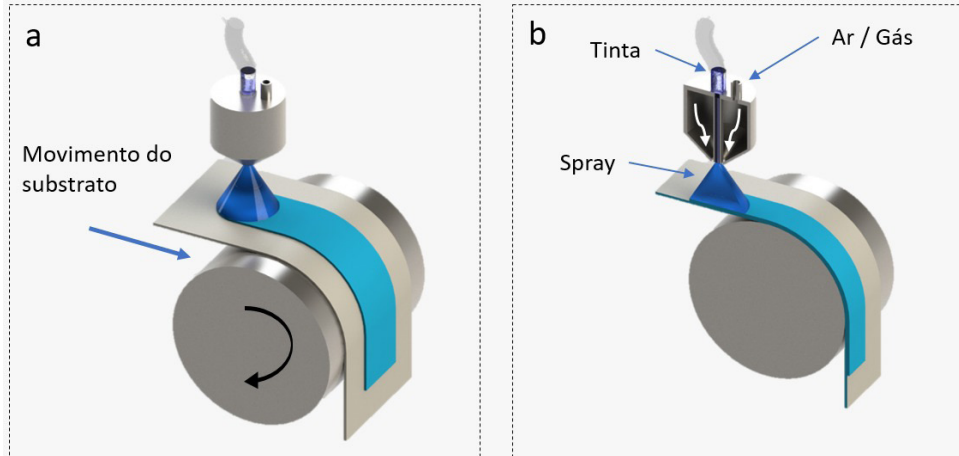


Figura 11.12 – Processo de deposição por Spray. a) Representação 3D do processo; e b) Corte transversal mostrando a entrada de tinta e ar no bico.

Em relação ao formato do jato, existem dezenas de possibilidades. Os formatos mais comuns, ilustrados na Figura 11.13, são cônico, plano (no formato de uma linha) e direcional (focado em um ponto). Quanto aos parâmetros de controle presentes no bico, tem-se o ajuste da entrada de ar, volume de tinta, posição da mistura ar/tinta no interior do bico e a abertura de saída do fluido atomizado, além da tensão e frequência de operação no caso de spray ultrassônico. Dependendo da aplicação, o bico pode apresentar mecanismos de controle de algumas ou todas essas variáveis.

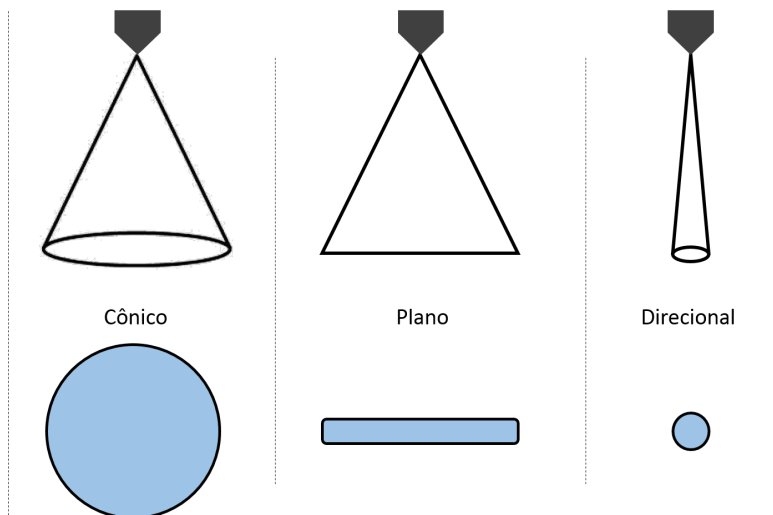


Figura 11.13 – Principais formatos de jato formado no bico spray. Abaixo, a forma do filme depositado por cada bico.

A espessura do filme fabricado pela técnica de spray é determinada a partir da distância entre o bico de pulverização e o substrato, da velocidade de revestimento e do número de camadas pulverizadas. Propriedades da tinta como tensão superficial, densidade e viscosidade, do fluxo de gás e o desenho do bico, são fatores que influenciam o processo de atomização e conseqüentemente a qualidade do filme de revestimento. Nessa técnica, a temperatura de secagem do filme deve ser escolhida com cuidado para evitar a evaporação rápida do solvente, o que pode ocasionar defeitos como formação de bolhas no filme, delaminação e secagem das gotículas sem que ocorra a uniformização do filme.

A desvantagem de utilizar o revestimento por spray é limitação quanto à viscosidade das tintas. Tintas muito viscosas provocam entupimento de bico de pulverização. Tem-se ainda, o desperdício moderado de material, dificuldade de limpeza e custo elevado de operação devido à baixa velocidade de produção.

11.4.5 DEPOSIÇÃO WIRE-BAR

A deposição *wire-bar* recebe este nome, pois utiliza para espalhar a tinta um fio, normalmente de aço inox, envolto em uma barra metálica (*wire* = fio; *bar* = barra). O processo de deposição consiste na passagem do substrato através de dois rolos, um deles o rolo *wire-bar*, que limita a passagem da tinta e estabelece a espessura do filme produzido. A espessura da camada úmida é governada pela área da seção transversal entre o fio e o substrato, visto que é diretamente proporcional ao diâmetro do fio utilizado. A distância entre os anéis do fio enrolado na barra metálica determina a quantidade precisa de tinta que irá passar.¹⁸ Assim, quanto maior o diâmetro do fio enrolado, maior a cavidade entre os anéis e conseqüentemente maior acúmulo de tinta. Logo, maior espessura do filme úmido.

Existem dois tipos de rolos *wire-bar*: o rolo convencional e o de super-revestimento. No rolo convencional o fio é enrolado de forma que os anéis fiquem extremamente próximos uns dos outros e a área seção transversal é formada conforme a Figura 11.14(A). Já no rolo de super-revestimento são utilizados dois fios com diâmetros diferentes. O fio de maior diâmetro é enrolado primeiro na barra metálica e sobre este o fio de menor diâmetro. A área da seção transversal do rolo de super-revestimento é apresentada na Figura 11.14(B).

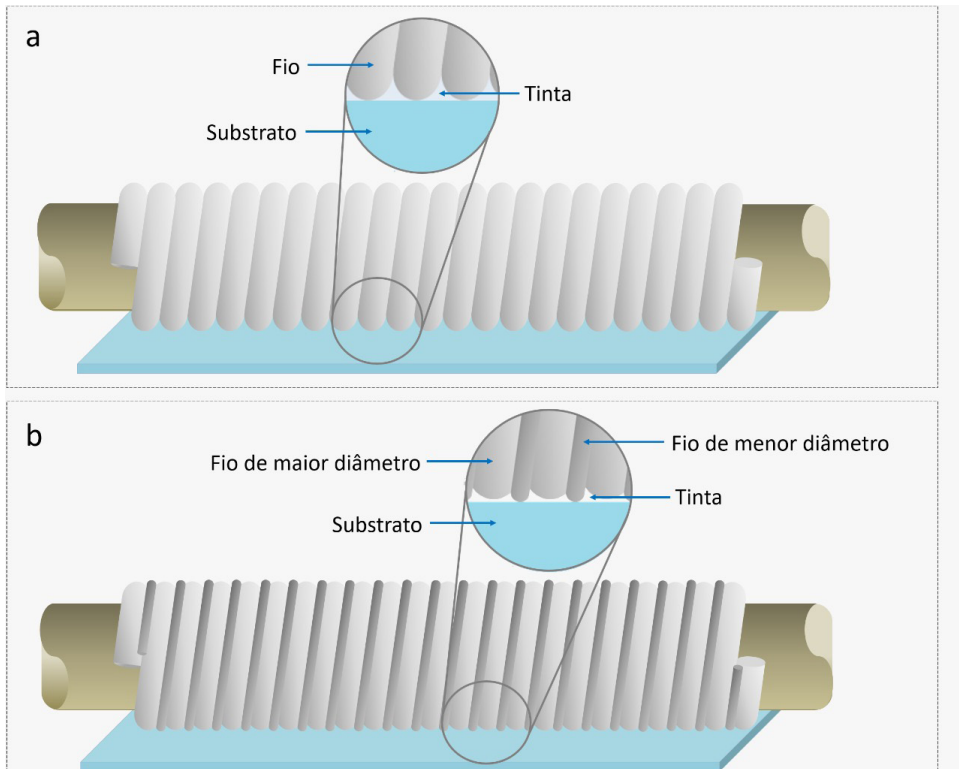


Figura 11.14 – Rolos utilizados na deposição *wire-bar*. a) Rolo *wire-bar* convencional e respectiva área de seção transversal; e b) Rolo *wire-bar* de super-revestimento e respectiva área de seção transversal.

Inicialmente, o filme úmido é formado por uma série de listras, espaçadas de acordo com a distância dada pelos anéis do fio enrolado. No entanto, quase imediatamente após passar pelo rolo *wire-bar*, a tensão superficial normal atua na união dessas listras, promovendo a formação de um filme úmido uniforme,¹⁹ pronto para secar em temperatura ambiente ou sob aquecimento. A Figura 11.15 apresenta o esquema de formação do filme úmido para o rolo *wire-bar* convencional (Figura 11.15(A)) e de super-revestimento (Figura 11.15(B)).

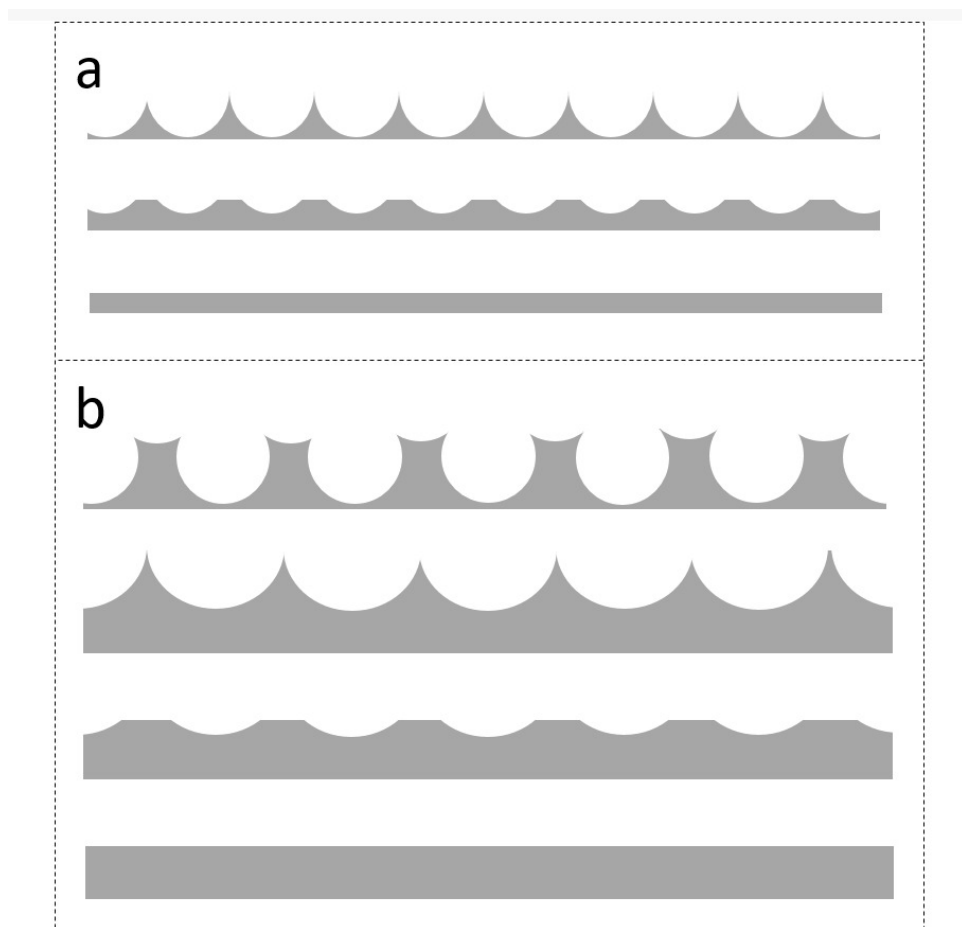


Figura 11.15 – Esquema de deposição da tinta pela técnica *wire-bar*. a) Perfil de deposição do rolo *wire-bar* convencional; e b) Perfil de deposição do rolo *wire-bar* de super-revestimento.

Para obter a espessura do filme seco, deve-se considerar a quantidade de sólidos presentes na tinta. Na Tabela 11.1 são apresentados valores de espessura do filme úmido e seco de acordo com o percentual de sólidos e diâmetro do fio utilizado na barra metálica.

Tabela 11.1 – Relação entre o diâmetro do fio e a espessura do filme úmido e o diâmetro do fio e a espessura do filme seco de acordo com o percentual de sólidos na tinta²⁰

Tamanho do fio	Espessura do filme úmido		Espessura do filme seco em função do % de sólidos				
	in	Mm	Mils	µm	25%	50%	100%
3	0,003	0,08	0,3	7,62	1,91	3,81	7,62
4	0,004	0,1	0,4	10,16	2,54	5,08	10,16
5	0,005	0,13	0,5	12,7	3,18	6,35	12,7

6	0,006	0,15	0,6	15,24	3,81	7,62	15,24
7	0,007	0,18	0,7	17,78	4,45	8,89	17,78
8	0,008	0,2	0,8	20,32	5,08	10,16	20,32
9	0,009	0,23	0,9	22,86	5,72	11,43	22,86
10	0,01	0,25	1	25,4	6,35	12,7	25,4
11	0,011	0,28	1,1	27,94	6,99	13,97	27,94
12	0,012	0,3	1,2	30,48	7,62	15,24	30,48
13	0,013	0,33	1,3	33,02	8,26	16,51	33,02
14	0,014	0,36	1,4	35,56	8,89	17,78	35,56
15	0,015	0,38	1,5	38,1	9,53	19,05	38,1
16	0,016	0,41	1,6	40,64	10,16	20,32	40,64
17	0,017	0,43	1,7	43,18	10,8	21,59	43,18
18	0,018	0,46	1,8	45,72	11,43	22,86	45,72
19	0,019	0,48	1,9	48,26	12,07	24,13	48,26
20	0,02	0,51	2	50,8	12,7	25,4	50,8
21	0,021	0,53	2,1	53,34	13,34	26,67	53,34
22	0,022	0,56	2,2	55,88	13,97	27,94	55,88
23	0,023	0,58	2,3	58,42	14,61	29,21	58,42
24	0,024	0,61	2,4	60,96	15,24	30,48	60,96
25	0,025	0,64	2,5	63,5	15,88	31,75	63,5
26	0,026	0,66	2,6	66,04	16,51	33,02	66,04
27	0,027	0,69	2,7	68,58	17,15	34,29	68,58
28	0,028	0,71	2,8	71,12	17,78	35,56	71,12
29	0,029	0,74	2,9	73,66	18,42	36,83	73,66
30	0,03	0,76	3	76,2	19,05	38,1	76,2
31	0,031	0,79	3,1	78,74	19,69	39,37	78,74
32	0,032	0,81	3,2	81,28	20,32	40,64	81,28
33	0,033	0,84	3,3	83,82	20,96	41,91	83,82
34	0,034	0,86	3,4	86,36	21,59	43,18	86,36
35	0,035	0,89	3,5	88,9	22,23	44,45	88,9
36	0,036	0,91	3,6	91,44	22,86	45,72	91,44
37	0,037	0,94	3,7	93,98	23,5	46,99	93,98
38	0,038	0,97	3,8	96,52	24,13	48,26	96,52
39	0,039	0,99	3,9	99,06	24,77	49,53	99,06
40	0,04	1,02	4	101,6	25,4	50,8	101,6
45	0,045	1,14	4,5	114,3	28,58	57,15	114,3
50	0,05	1,27	5	127	31,75	63,5	127
55	0,055	1,4	5,5	139,7	34,93	69,85	139,7
60	0,06	1,52	6	152,4	38,1	76,2	152,4

65	0,065	1,65	6,5	165,1	41,28	82,55	165,1
70	0,07	1,78	7	177,8	44,45	88,9	177,8
75	0,075	1,91	7,5	190,5	47,63	95,25	190,5
80	0,08	2,03	8	203,2	50,8	101,6	203,2
85	0,085	2,16	8,5	215,9	53,98	107,95	215,9
90	0,09	2,29	9	228,6	57,15	114,3	228,6
95	0,095	2,41	9,5	241,3	60,33	120,65	241,3

Além do diâmetro do fio, da quantidade de sólidos presentes na tinta e do formato do rolo *wire-bar*, outros fatores podem influenciar na espessura do filme, como a tensão superficial, molhabilidade e a ação de cisalhamento da tinta.¹⁹

A ação de cisalhamento pode provocar a adesão da tinta sobre o fio, que diminui a seção de escoamento da tinta e promove o aparecimento de irregularidades na espessura do filme depositado. A tensão superficial e a molhabilidade estão associadas ao espalhamento da tinta. Para que um substrato seja revestido é necessário que a tinta molhe suficientemente sua superfície, ou seja, se a tensão superficial na interface do líquido for maior que a do substrato, quando depositada pelo método *wire-bar*, as listras de tinta inicialmente formadas não serão unidas.¹⁸ Outro aspecto importante nessa técnica é o fornecimento da tinta. O rolo *wire-bar* deve sempre trabalhar com excesso de tinta a montante, a fim de garantir que a cavidade entre os fios seja totalmente preenchida.

Em um processo de produção em larga escala, a espessura do filme também pode ser influenciada pela velocidade de rotação do substrato. Velocidades muito altas podem não fornecer o tempo necessário para que as listras formadas pelo rolo de deposição se nivelem antes que sejam secas individualmente.¹⁹

O revestimento por *wire-bar* é um dos métodos mais populares em uso hoje. Isso se deve ao fato da técnica oferecer inúmeras vantagens:

- a substituição dos rolos desgastados e a mudança de um rolo para outro é barata e rápida;

- o tempo de inatividade do sistema para trocar os rolos ou limpá-los pode ser medido em minutos em vez de horas; e

- a mudança da espessura é realizada apenas pela seleção do rolo, sem alterar a formulação das tintas.

Por outro lado, existem limitações quanto às viscosidades das tintas. O rolo *wire-bar* convencional funciona melhor com líquidos de baixa viscosidade, que fluirão facilmente pelas cavidades entre os anéis do fio. Para fluidos com viscosidades mais altas, os rolos de super-revestimento são os mais indicados para o recobrimento.

11.4.6 DEPOSIÇÃO SLOT-DIE

O revestimento por *slot-die* é um processo versátil e amplamente utilizado para a produção de filmes finos e uniformes. Durante o processo de revestimento com uma matriz de *slot-die* convencional, a tinta é bombeada através de uma fenda com dimensões definidas, preenchendo a lacuna existente entre a matriz e o substrato,² chamada de lacuna de revestimento. À medida que o substrato é movimentado, a tinta presente na lacuna de revestimento forma um filme úmido, previamente delimitado pelos meniscos a montante e a jusante da lacuna, na direção do deslocamento. Após a evaporação do solvente ou solidificação, um filme seco pode ser obtido sobre a superfície do substrato.²¹ O esquema do processo de revestimento por *slot-die* é apresentado na Figura 11.16.

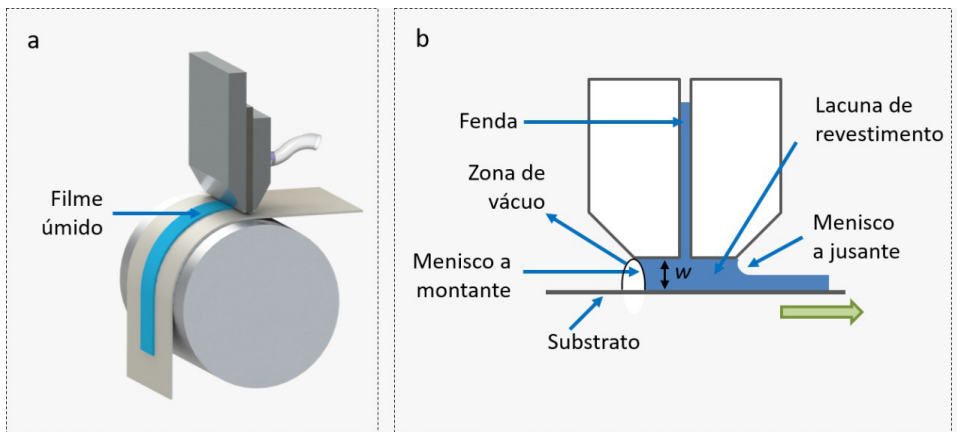


Figura 11.16 – a) Representação 3D do revestimento slot-die; e b) Corte transversal da matriz de slot-die.

A grande vantagem da técnica de revestimento *slot-die*, é que se trata de um processo pré-medido, o que significa que a espessura úmida pode ser predefinida e controlada com precisão através do ajuste dos parâmetros de processamento, conforme apresentado na Equação 11.1. Já a espessura aproximada do filme seco, pode ser obtida pelo produto entre a Equação 11.1 e a relação entre concentração de sólidos na tinta e densidade da tinta, Equação 11.2.¹²

$$d = \frac{f}{v \times w} \quad (11.2)$$

$$d = \frac{f}{v \times w} \times \frac{c}{\rho} \quad (11.3)$$

onde d corresponde à espessura em cm, f à taxa de fluxo em cm^3/min , v à velocidade do substrato em cm/min , w à largura da fenda da matriz *slot-die*, c à concentração de sólidos na tinta em g/cm^3 e ρ à densidade do filme seco em g/cm_3 .

Todavia, para que a espessura se mantenha uniforme ao longo de todo o filme, o processo de revestimento deve ocorrer dentro dos limites operacionais que determinam a faixa apropriada dos parâmetros de processamento como velocidade de rotação do substrato, taxa de fluxo de tinta, altura da lacuna de revestimento, pressão de vácuo, viscosidade do líquido e tensão superficial, para cada tipo de matriz de *slot-die*. Essa região, a qual o filme revestido está livre de defeitos, é chamada de janela de revestimento. Fora da janela, a espessura do filme varia inaceitavelmente em virtude de defeitos como estrias, ondulações, entrada de ar no menisco, desestruturação do menisco, entre outros. Pode não existir nem mesmo uma camada contínua cobrindo o substrato.²² A Figura 11.17 apresenta a região livre de defeitos para uma matriz de *slot-die* convencional e os defeitos de revestimento.

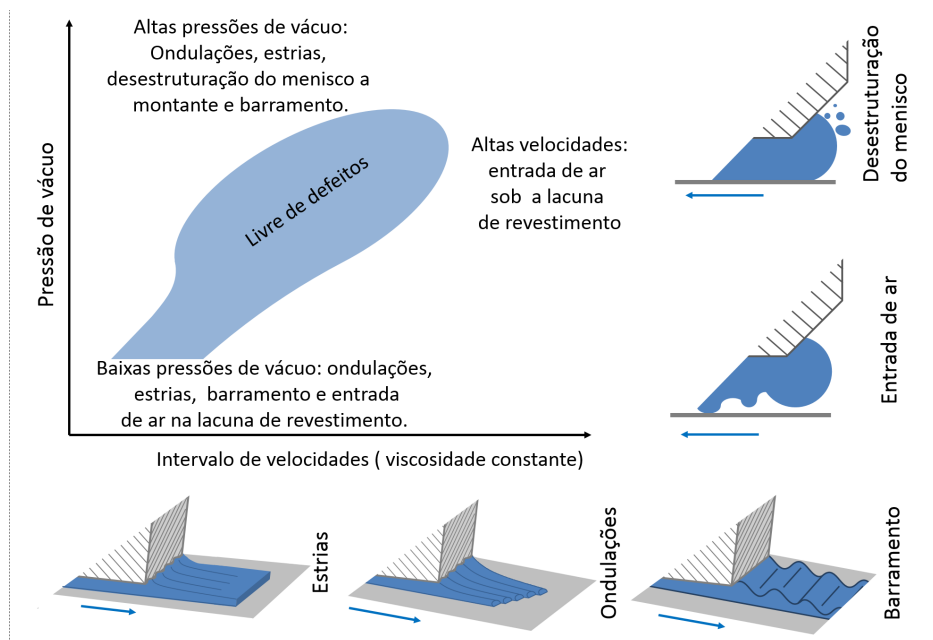


Figura 11.17 – Janela de revestimento: região livre de defeitos. Exemplos de defeitos que podem ocorrer em determinados limites de operação utilizando a matriz de revestimento *slot-die*. Figura adaptada da referência.²²

Em geral, a região da janela de revestimento está relacionada, além dos parâmetros de processamento e propriedades físicas, com o formato da matriz *slot-die* e a distância entre a matriz e o substrato.²³ Para tintas com baixa viscosidade, por exemplo, é necessário modificar o design da matriz de revestimento para aumentar a taxa de cisalhamento, suavizar o fluido na lacuna de revestimento e forçar a deposição do filme sem que a matriz atue como uma barreira. Já para fluidos viscosos, o design da matriz deve ser tal que a taxa de cisalhamento não atue negativamente na formação do filme. Para escolher adequadamente o tipo de matriz *slot-die* e promover a deposição de diferentes filmes em substratos variados, as seguintes informações são necessárias:¹⁵

Curva de reologia – prevê o nível de viscosidade de um fluido em uma determinada taxa de cisalhamento;

Taxa de fluxo ou faixa de taxas de fluxos;

Densidade do material em temperaturas de processamento: e

Características gerais do material, como degradabilidade por calor ou tixotropicidade.⁴

Estabelecidas essas informações, a escolha da matriz de *slot-die* pode ser realizada de acordo com a taxa de cisalhamento requerida. A Figura 11.18 apresenta a relação entre o modelo de matriz *slot-die* e a taxa de cisalhamento.

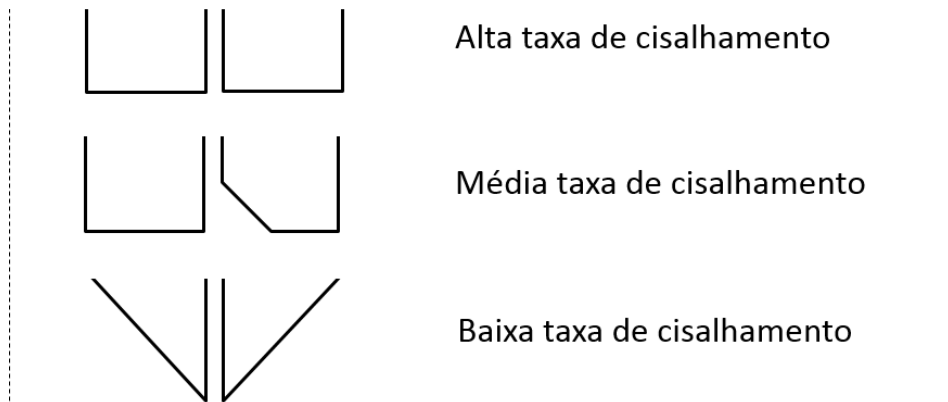


Figura 11.18 – Modelos de matrizes slot-die e a taxa de cisalhamento inerente a cada uma delas.

A distância da matriz ao rolo ou substrato é, em geral, determinada pela espessura do filme e pela viscosidade da tinta a ser aplicada. Materiais com baixa viscosidade ou difíceis de suavizar, necessitam de menor lacuna de revestimento, ou seja, menor distância entre a matriz e o substrato.

11.5 SECAGEM

A secagem é uma das etapas mais importantes para definir a qualidade final do filme depositado, já que durante o processo podem ocorrer defeitos, como perda do padrão de impressão, formação de bolhas, aglomeração do material, contração do filme, delaminação, entre outros. A taxa de evaporação do solvente é um parâmetro crítico e responsável por muitos desses defeitos. Isso porque, a evaporação depende de propriedades físicas, como pressão de vapor à temperatura de processamento, calor específico do solvente, entalpia de vaporização, velocidade de fornecimento de calor, tensão superficial, massa molecular do solvente, turbulência atmosférica e umidade na atmosfera.

⁴ Propriedade de certos fluidos de diminuir a viscosidade devido à ação de forças de cisalhamento.

Existem diversas técnicas de secagem, as mais comumente utilizadas são chapa aquecida, forno, ultravioleta e infravermelho. A escolha da técnica de secagem ocorre em virtude das características da tinta utilizada e da técnica de deposição empregada. Algumas tintas utilizam cadeias poliméricas que sofrem um processo de cura quando expostas à luz ultravioleta; logo, se explica o uso dessa técnica no processo de secagem. Em contrapartida, a escolha do módulo de secagem em razão da escolha da técnica de deposição está relacionada com a espessura do filme depositado e a resolução do padrão de impressão.

Na chapa de aquecimento, uma chapa metálica aquecida próxima ou encostada na face oposta ao lado de deposição do substrato é responsável pela secagem do filme. O módulo é formado por uma resistência, chapa de cobre e chapa de acabamento, como apresentado na Figura 11.19. A resistência é o elemento responsável por fornecer calor ao conjunto através da aplicação de uma tensão. A chapa de cobre tem a função de distribuir uniformemente a temperatura em toda a extensão do sistema. Para finalizar, uma chapa de alumínio, inox ou cerâmica faz o acabamento da peça. O tamanho das chapas de aquecimento depende da taxa de secagem pretendida e da velocidade que o substrato se move.

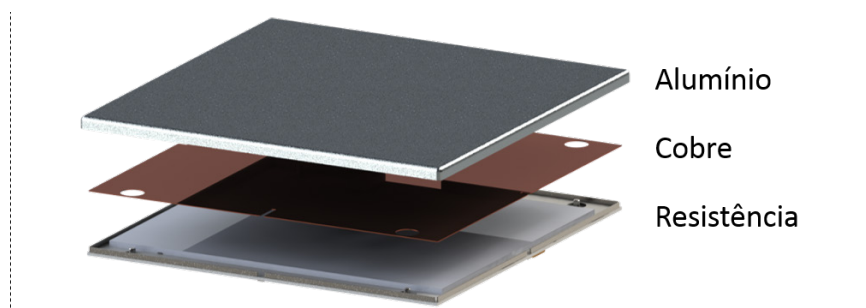


Figura 11.19 – Vista explodida de uma chapa aquecida.

No forno de aquecimento, o processo de secagem ocorre pela passagem do substrato através de um ambiente fechado (Figura 11.20), no qual um conjunto de resistências elétricas mantêm a temperatura uniforme, promovendo a evaporação controlada do solvente. Os fornos podem apresentar um sistema de circulação de ar com objetivo de aumentar a taxa de vaporização dos solventes.

Módulos de secagem infravermelho e ultravioleta utilizam ambientes fechados, assim como nos fornos. Porém, as resistências elétricas são trocadas por fontes de emissão no espectro desejado.

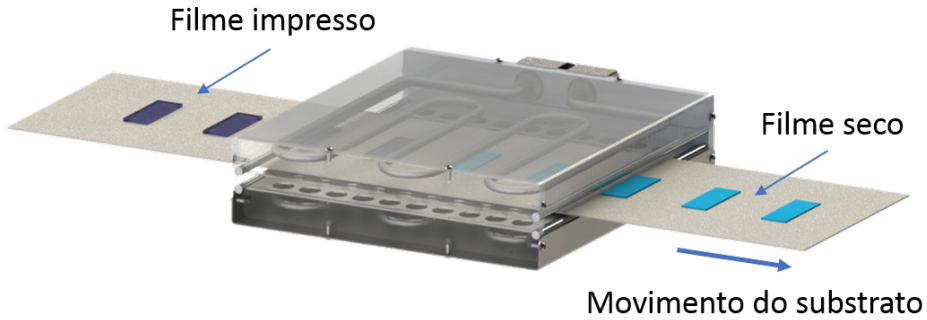


Figura 11.20 – Sistema de secagem por forno. Secagem do filme através da passagem do substrato por um ambiente com temperatura controlada.

11.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O capítulo apresentou o processamento rolo a rolo (*roll-to-roll*) que trata da produção de filmes finos em larga escala. De modo geral, o processamento rolo a rolo é composto pelas etapas de desbobinamento, alinhamento, limpeza, deposição, secagem, encapsulamento e enrolamento – que podem aparecer uma ou mais vezes ao longo do processo conforme a necessidade. No entanto, são as etapas de deposição e secagem que demandam maior atenção, visto que, influenciam diretamente a qualidade das camadas produzidas. A etapa de deposição envolve a seleção de uma técnica de revestimento ou de impressão; a escolha entre uma ou outra depende das propriedades das tintas e das características requeridas para o filme (formação de um padrão ou filme contínuo). Serigrafia, gravura e flexografia foram as técnicas de impressão apresentadas neste capítulo. Já, as técnicas de revestimento abordadas foram *spray*, *wire-bar* e *slot-die*. Para cada técnica citada se destacou os parâmetros de processo que interferem na deposição. A secagem é importante para definir as características finais dos filmes produzidos, uma vez que, nessa etapa podem ocorrer muitos defeitos. O domínio do processamento rolo a rolo fornecerá ferramentas para fabricação de filmes finos poliméricos em produtos economicamente viáveis.

11.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Quais as principais diferenças entre impressão e revestimento? Em qual categoria a deposição por *spray* se encaixa?

Questão 2

Um equipamento de revestimento por *slot-die* utiliza matriz de deposição com uma fenda de 2 cm de largura. A velocidade do substrato é fixa em 30 cm/min. Qual deve ser o fluxo de tinta para atingir uma camada úmida de 20 μm ?

Questão 3

Utilizando uma barra de *wire-bar* número 12, qual a espessura molhada esperada do filme? Se a tinta utilizada possui 5% de sólidos, qual a espessura seca do filme?

Questão 4

Um operador que utiliza um equipamento de serigrafia precisa imprimir um padrão com resolução mínima de 0,04 mm². Qual densidade de fios na trama é necessária para fabricar a tela de impressão?

Questão 5

Como é possível variar a quantidade de tinta e, conseqüentemente, a espessura do filme impresso na técnica de gravura?

REFERÊNCIAS

1. Bahia, B. J. *Jornal, História e Técnica - História da Imprensa Brasileira*; 5th ed.; Mauad, 2009; Vol. 1.
2. Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C.; *Materials Today* 2012, 15, 36.
3. Søndergaard, R. R.; Hösel, M.; Krebs, F. C.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2013, 51, 16.
4. *MANUAL DE IMPRESSÃO FLEXOGRÁFICA* 2018.
5. Coyle, D. J. In *Modern coating and drying technology*; Cohen, E. D. and Guttoff, E. B.: New York, NY, 1992.
6. Leach et al., R. H. In *The Printing Ink Manual*; Robert H. Leach: Netherlands, 2007.
7. Fox, R. W.; Pritchard, P. J.; McDonald, A. T. *Introduction to fluid mechanics*; 7th ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2009.
8. Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport phenomena*; Rev. 2. ed.; Wiley: New York, 2007.
9. Zisman, W., A. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; Fowkes, F. M., Ed.; *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, D.C., 1964; Vol. 43.
10. Bonn, D.; Eggers, J.; Indekeu, J.; Meunier, J.; Rolley, E.; *Reviews of Modern Physics* 2009, 81, 739.
11. Cagnani, G. R.; Spada, E. R.; Cagnani, L. D.; Torres, B. B. M.; Balogh, D. T.; Bardosova, M.; Faria, R. M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 588, 124389.

12. Krebs, F. C.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009, 93, 394.
13. Morse, J. D. Boston, MA., 2011; p. 31.
14. WELER - Roll-to-roll Lab <https://www.developnow.com.br/weler> (accessed Feb 14, 2021).
15. *Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques*; Tracton, A. A., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
16. Carter, S. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices*; Li, Z.-R.; Meng, H., Eds.; *Optical Science and Engineering*; CRC Press, 2006; Vol. 111.
17. Subramanian, V.; Vornbrock, A. F.; Molesa, S.; Soltman, D.; Tseng, H.-Y. In *Organic Electronics II: More Materials and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2012; pp. 235–254.
18. In *Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques*; MacLeod, D. M., Ed.; Arthur A. Tracton: Boca Raton, FL, 2007.
19. MacLeod, D. M. In *Coatings technology handbook*; Arthur A. Tracton.
20. Size selection https://cdn.shopify.com/s/files/1/1041/6642/files/RDS_Size_Selection_Chart.pdf?259604833367182272 (accessed Nov 16, 2020).
21. Ding, X.; Liu, J.; Harris, T. A. L.; *AIChE J.* 2016, 62, 2508.
22. Sartor, L. *Slot coating: fluid mechanics and die design*, University of Minnesota, 1990.
23. Carvalho, M. S.; Kheshgi, H. S.; *AIChE J.* 2000, 46, 1907.

SOBRE OS AUTORES



Giovana Rosso Cagnani Possui graduação em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, mestrado em Engenharia Química com ênfase em processos industriais pela Universidade Federal de São Carlos e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo. Atualmente é da Universidade de São Paulo e atua nos seguintes temas: roll-to-roll, sensores e biosensores impressos, plasma de superfície, SERS, cristais fotônicos e microscopia FT-IR.



Leonardo Dias Cagnani Possui graduação em Engenharia Eletrônica pela Universidade de São Paulo, mestrado e doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais também pela Universidade de São Paulo – São Carlos. Pioneiro nas pesquisas de produção de filmes finos por técnicas gráficas no Brasil, atuante desde 2010. Atualmente é sócio proprietário das empresas DevelopNow e Aeris Tecnologia, ambas do setor eletrônico. Possui experiência em pesquisa e desenvolvimento de hardware, firmware e modelagem 3D.

CAPÍTULO 12

FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR- BLODGETT

Adriano Lopes de Souza,¹ Diogo Volpati,² Luciano Caseli,³ Lucinéia
Ferreira Ceridório,³ Paulo Barbeitas Miranda,⁴ Thatyane Morimoto Nobre,⁴
Oswaldo N. Oliveira Jr⁴

12.1 INTRODUÇÃO À TÉCNICA

Este capítulo aborda os conceitos básicos em filmes monomoleculares denominados filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Inicialmente, contextualizaremos o tema historicamente, mostrando como foram feitas as primeiras observações sobre filmes finos espalhados na superfície da água. Então, serão introduzidos os conceitos sobre moléculas anfifílicas e os fundamentos envolvendo Físico-Química de Superfícies para a compreensão sobre os filmes formados na interface ar-água. Posteriormente serão apresentadas as principais técnicas de caracterização desses filmes, bem como o procedimento de transferências dos filmes de Langmuir para suportes sólidos pelas

- 1 Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), campus Araras
- 2 Division of Solid State Physics and NanoLund, Lund University, Lund, Sweden
- 3 Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas; Departamento de Química – Universidade Federal de São Paulo
- 4 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP

técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaefer (LS), e alguns exemplos de sua utilização.

12.2 HISTÓRICO

A primeira descrição da formação de filmes de substâncias orgânicas sobre água foi dada por Benjamin Franklin.¹ Ele relatou o espalhamento de óleos sobre a água, com repulsão mútua entre as partículas de óleo, falta de atração entre óleo e água, causando um efeito calmante sobre as ondas de água. Franklin foi então o primeiro a descrever de forma simples o fenômeno do espalhamento de compostos hidrofóbicos devido a forças repulsivas. Após mais de um século, Agnes Pockels descreveu a manipulação de filmes de óleo e detergentes sobre a superfície da água e enviou os resultados para Lord Rayleigh, que providenciou a publicação destes resultados na revista *Nature*.^{2,3} Pockels foi a primeira cientista que mediu a tensão superficial de monocamadas de lipídios, e estimou a espessura dos filmes em cerca de 13 Å, sugerindo uma espessura monomolecular. Tudo isso foi feito apesar de Pockels nunca ter tido nenhuma formação científica formal, e utilizando equipamentos improvisados com utensílios de cozinha, desenvolvendo, assim, a chamada “cuba de Pockels”. Ao aprimorar esse equipamento desenvolvido por Pockels, o químico americano Irving Langmuir, trabalhando na General Motors, fez descobertas adicionais sobre as propriedades das moléculas de superfície, que lhe renderam o Prêmio Nobel de Química em 1932.⁴ Langmuir foi capaz de obter curvas de pressão superficial em relação à diminuição da área por molécula, utilizando barreiras móveis. A “cuba de Pockels” passou a ser então chamada de “cuba de Langmuir”, com a qual se determinou a área da seção transversal de muitas moléculas anfifílicas.

Posteriormente, uma colaboradora de Langmuir, Katharine Blodgett, propôs a transferência das monocamadas “flutuantes” (organizadas na interface ar-água) para suportes sólidos, como vidro ou metal, que interceptava a interface.⁵ Por esse trabalho pioneiro, esses filmes foram então chamados de filmes Langmuir-Blodgett (LB). Blodgett demonstrou que o número de monocamadas depositadas poderia ser igual ao número de passagens do substrato pela interface ar-água, obtendo-se, assim, um filme com espessura controlada no nível molecular.

12.3 MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS

Moléculas anfifílicas ou anfipáticas contêm duas regiões distintas, ligadas covalentemente uma a outra, que apresentam diferentes afinidades pelo solvente. Nessas moléculas, uma região possui alta afinidade por solventes polares, como a água, e uma região com alta afinidade por solventes apolares, como hidrocarbonetos. Exemplos de moléculas anfifílicas são lipídios, peptídeos, proteínas e polímeros anfifílicos. As moléculas anfifílicas geralmente apresentam propriedades surfactantes ou tensoativas, ou seja, atuam na superfície líquido/gás (especialmente água/ar) reduzindo a tensão superficial. Exemplos típicos dessas moléculas têm uma cauda apolar de hidro-

carbonetos (linear, ramificada ou cíclica), e uma extremidade hidrofílica ou cabeça polar, como na ilustração da Figura 12.1.

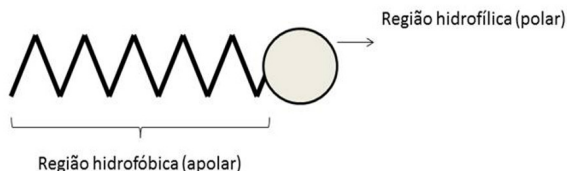


Figura 12.1 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo, onde o bastão pregueado representa a cauda apolar e o círculo representa a parte polar.

Dentre os surfactantes mais conhecidos e utilizados pela população em geral, está o sabão. No passado, costumava-se produzir sabão de forma caseira, através do aquecimento de gordura animal e soda cáustica (hidróxido de sódio). Tal reação é conhecida por reação de saponificação, esquematizada na Figura 12.2.

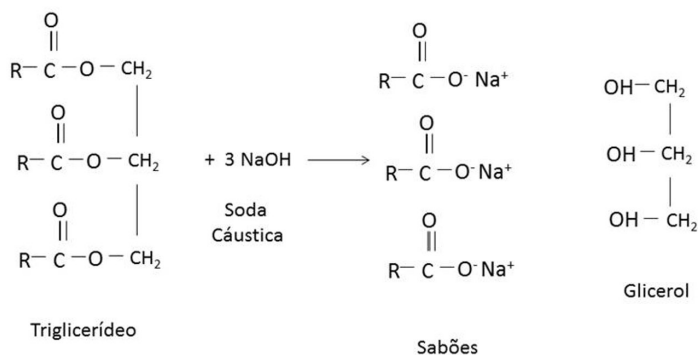
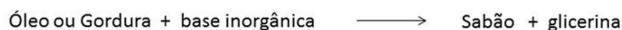


Figura 12.2 – Ilustração da reação de saponificação para a produção de sabão.

Os surfactantes ou tensoativos podem ser iônicos ou não iônicos. Nos tensoativos iônicos, a região hidrofílica pode se dissociar em solução aquosa, fazendo com que a molécula fique carregada. Tais surfactantes podem ser tanto aniônicos, quando a molécula apresenta carga negativa em solução aquosa, como catiônicos, quando a carga da molécula em solução aquosa é positiva. A Figura 12.3 traz a representação do surfactante aniônico dodecanoato de sódio e de um sal quaternário de amina, um surfactante catiônico.

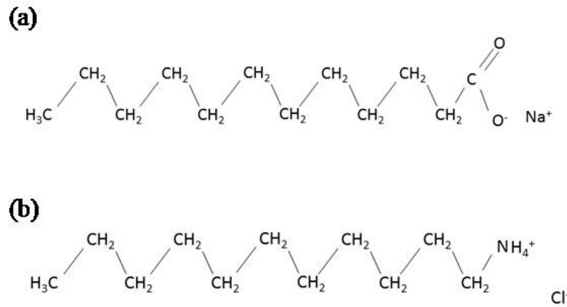


Figura 12.3 – Representação do surfactante aniônico surfactante aniônico (a) dodecanoato de sódio e do surfactante catiônico (b) sal quaternário de amina graxa.

Outro tipo de tensoativo são os anfóteros ou anfotéricos. Tais moléculas apresentam grupos que podem se dissociar gerando tanto carga positiva quanto carga negativa, dependendo do pH da solução em que se encontram. Dentre os grupos nos tensoativos anfotéricos, os mais comuns são um grupo carboxila e um grupo amônio quaternário, que podem gerar um comportamento aniônico e catiônico, respectivamente. Exemplos de tensoativos anfotéricos são as betaínas, bastante utilizadas na formulação de xampus.

Tensoativos não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, mas apenas concentração virtual de cargas devido à diferença de eletronegatividade dos seus constituintes, conforme representação na Figura 12.4. Na molécula dessa figura, há átomos de oxigênio que, por serem mais eletronegativos que os átomos vizinhos, atraem para si os elétrons envolvidos nessas ligações. Dessa forma, cada átomo de oxigênio adquire uma carga negativa parcial, e cada átomo de carbono adquire uma carga positiva parcial, contribuindo na formação de uma região polar na molécula.

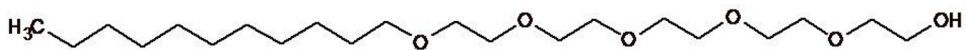


Figura 12.4 – Representação do tensoativo não iônico álcool dodecílicoetoxilado.

Surfactantes poliméricos ou polímeros tensoativos são macromoléculas que contêm regiões hidrofílicas e hidrofóbicas. A maioria desses polímeros é sintética, sendo que uma grande variedade de estruturas e tamanhos pode ser desenhada em função da aplicação desejada. Os mais comuns são os polímeros anfifílicos em bloco, nos quais regiões (ou blocos) de diferentes polaridades se repetem ao longo da molécula. Uma ilustração exemplificando polímeros anfifílicos em bloco é apresentada na Figura 12.5. Um exemplo dessa classe de tensoativos é o copolímero dibloco PEG- (poli-etilenoglicol)-PLA (poli ácido láctico), onde o PEG consiste do bloco hidrofílico e o PLA do bloco hidrofóbico. O tamanho de cada bloco (ou o tamanho do homopolímero que constitui cada bloco) pode ser variado, resultando em polímeros com mesma composição, mas com diferentes propriedades físico-químicas quando em solução.



Figura 12.5 – Ilustração de polímeros anfifílicos em bloco das unidades monoméricas A e B.

Peptídeos são moléculas nas quais dois ou mais resíduos de aminoácidos (AA) estão ligados em cadeia através de uma ligação peptídica, onde o grupo carboxila de um resíduo está ligado ao grupo amino de outro resíduo. Proteínas também são macromoléculas que contêm como unidade monomérica um resíduo de aminoácido, mas em geral, em quantidades muito maiores, acima de ~50 resíduos. Peptídeos podem ser moléculas anfifílicas em função da combinação de resíduos de AA de diferentes polaridades ao longo de sua molécula. Como exemplo podemos mencionar as α -hélices anfipáticas de peptídeos, onde resíduos de AA hidrofílicos e hidrofóbicos estão agrupados em faces opostas de uma estrutura secundária do tipo α -hélice. Essa estrutura apresenta propriedades anfifílicas e auxilia a interação do peptídeo com a membrana biológica.

12.3.1 TENSOATIVOS INSOLÚVEIS

Algumas moléculas anfifílicas são insolúveis em água, como lipídios e alguns polímeros anfifílicos. Os lipídios são compostos orgânicos apolares ou anfifílicos, solúveis apenas em solventes apolares e insolúveis em água. Merecem destaque os glicerolipídios formados a partir da esterificação de álcool e ácidos graxos, alguns dos quais são mostrados na Figura 12.6. Esses lipídios têm baixa solubilidade em água, e podem ter diversas estruturas químicas e funções.

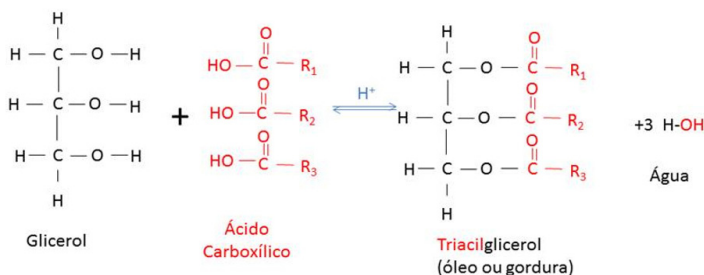


Figura 12.6 – Representação esquemática para a formação de glicerolipídeos.

Os lipídios são classificados de acordo com algumas de suas propriedades (como estrutura química) e função. Algumas dessas classes são:

-Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com uma longa cadeia anfipática, que pode ser saturada ou insaturada. A cadeia pode apresentar até 25 carbonos, tornando a molécula insolúvel em água. Por apresentarem um grupo carboxila (polar) em uma extremidade, ligado a uma cadeia hidrocarbônica, os ácidos graxos são anfifílicos. São de extrema importância biológica, pois são precursores de outros lipídios com estruturas mais complexas.

-Fosfolipídios são moléculas anfipáticas com duas caudas hidrofóbicas ligadas por um glicerol a uma cabeça polar contendo um grupo fosfato. São insolúveis em água devido às duas caudas hidrofóbicas. Os fosfolipídios estão entre os principais componentes da membrana plasmática da célula, sendo os mais comuns fosfatidilcolina e fosfatidiletanolamina.

-Esteróis são esteroides em que um átomo de hidrogênio na posição 3 da molécula foi substituído por um grupo hidroxila, mas que mantém os mesmos quatro anéis carbônicos fundidos. O colesterol é um esteroide anfifílico que constitui cerca de 30% da membrana plasmática. Tem grande importância biológica haja vista que seu grupo hidroxila interage com moléculas de água da vizinhança ou com grupos polares de outros lipídios da membrana. Sua região esteroide e cadeias hidrocarbônicas estão imersas na membrana, na região hidrofóbica, em contato com as caudas de outros lipídios.

12.4 TERMODINÂMICA DE INTERFACES

12.4.1 TENSÃO E PRESSÃO SUPERFICIAL

A tensão interfacial é uma grandeza termodinâmica relacionada à afinidade entre as moléculas de duas fases em contato, fase A e fase B, como na Figura 12.7. Mesmo que essas substâncias sejam insolúveis, na interface suas moléculas são obrigadas a interagir. Quanto mais repulsiva for a interação A-B em relação à atração A-A e B-B, maior será a “energia livre” de superfície. Aqui, o termo “energia livre” indica a instabilidade do sistema, ou seja, a tendência em sofrer uma transformação física ou química. Uma forma indireta de estimar a energia livre é medir a tensão interfacial (γ), que multiplicada pela área de contato entre as duas fases (A), à pressão e temperatura constantes, resultará na energia de Gibbs de superfície (G_s). Isto é:

$$G_s = \gamma A \quad (12.1)$$

Quanto maior a área, maior a instabilidade termodinâmica, o que faz com que todas as interfaces tendem a se contrair e ter a menor área de contato possível. Em termos tridimensionais, a figura geométrica com a menor relação área/volume possível é a esfera. Isso explica por que muitos sistemas tendem a adquirir superfícies curvas ou esféricas, como meniscos de água extrapolando o volume total de um recipiente, ou mesmo gotículas de mercúrio.

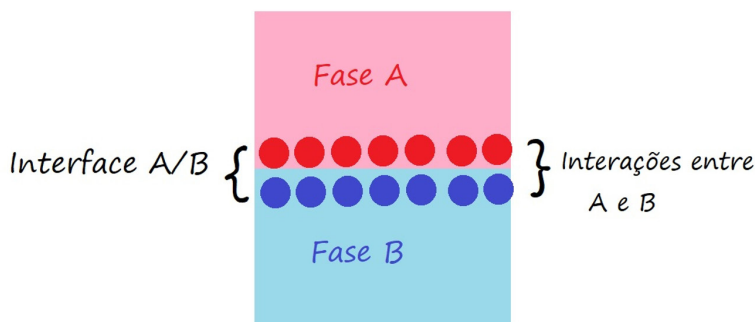


Figura 12.7 – Moléculas interagindo na interface A e B.

A princípio, as fases que constituem a interface podem estar em qualquer estado físico, exceto para a combinação gás/gás, já que gases sempre se misturam um no outro, independentemente de suas naturezas químicas. Uma interface bastante explorada é a líquido/gás, especialmente a líquido/ar ilustrada na Figura 12.8. Nesse tipo de interface, pode-se desprezar as interações repulsivas do líquido com o gás e considerar apenas as forças atrativas entre as moléculas do líquido. Uma molécula no seio do líquido interagirá com outras moléculas em todas as direções, e todas as forças de interação envolvidas estarão balanceadas entre si. Dizemos que essa molécula está em “equilíbrio mecânico”. No entanto, uma molécula na interface líquido/gás interagirá em todas as direções, exceto para “cima”, onde se encontra o ar. Isso resultará em forças desbalanceadas, com a resultante atrativa apontando para o seio da solução. Portanto, as moléculas estarão estabilizadas no seio da solução, mas desestabilizadas na superfície, resultando na energia livre de superfície (G_s), que provoca a contração da interface e uma força atrativa para dentro do seio da solução. O fator de proporcionalidade entre “ G_s ” e “ A ” é, então, a tensão superficial (γ), que é característica das interações intermoleculares de cada substância. A Tabela 12.1 mostra a tensão superficial para alguns líquidos. Observa-se que o mercúrio, por interagir por ligações metálicas, possui alta tensão superficial. A água também possui um valor alto de γ por possuir interações moleculares relativamente fortes (ligações de hidrogênio). Já compostos apolares possuem baixos valores de tensão superficial porque suas interações intermoleculares são mais fracas.

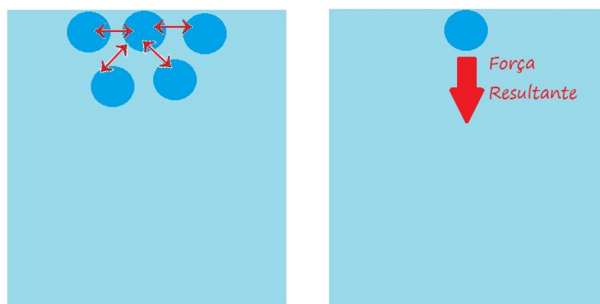


Figura 12.8 – Formação da tensão superficial.

Tabela 12.1 – Valores de tensão superficial para alguns líquidos

Substância	Tensão Superficial a 20 °C (mN/m)
Mercúrio	486,5
Água	72,8
Iodeto de metileno	67,0
Benzeno	28,9
Clorofórmio	26,7
Octano	21,6

Para compostos anfifílicos que adsorvem na interface ar-água, observa-se uma redução na tensão superficial. Essa adsorção pode ser tanto devida à difusão de compostos solúveis do seio da solução à interface, ou ao espalhamento de compostos insolúveis diretamente sobre a superfície da água. Compostos anfifílicos possuem uma região que interage favoravelmente com o ar (região hidrofóbica) e outra região que interage com a água (região hidrofílica). Portanto, a orientação esperada desse tipo de molécula na interface ar-água pode ser esquematizada como na Figura 12.9.



Figura 12.9 – Compostos anfifílicos aderidos à interface ar-água. Representação das moléculas de tensoativo adsorvidas na interface líquido-ar e líquido-líquido (água-óleo).

Na Figura 12.9 observa-se a adsorção de modo que as cadeias apolares fiquem perpendiculares à interface em contato com o ar, e as cabeças polares em contato com a água.

Esse tipo de estrutura forma uma monocamada orientada na interface. Se for formada a partir de compostos solúveis adsorvidos da subfase aquosa, chamamos de monocamada de Gibbs, e se vierem de materiais insolúveis espalhados sobre a interface, chamamos de monocamada de Langmuir. As interações moleculares na interface, especialmente aquelas entre as regiões hidrofílicas da interface e as moléculas de água subjacentes, estabilizarão a interface, reduzindo a tensão superficial e consequentemente a energia de Gibbs superficial. Isso fará com que as moléculas do seio da subfase “puxem” as moléculas interfaciais com menor intensidade. Caso se forme um menisco devido à extrapolação do volume de líquido em relação à capacidade do reci-

piente, tal menisco enfraquecerá, aumentando a tendência do líquido em derramar-se lateralmente. Langmuir chamou de *pressão superficial* (π) essa tendência em uma superfície em derramar-se lateralmente, e equivale à força exercida pela superfície pelo seu perímetro, conforme a Figura 12.10. Como a pressão superficial deve ser proporcional à redução da tensão superficial do líquido sem a molécula anfifílica, podemos definir:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (12.2)$$

onde γ_0 é a tensão superficial do líquido puro, e γ é a tensão superficial do líquido na presença do tensoativo. Quando uma molécula tensoativa está em solução aquosa, sua região polar (hidrofílica) auxilia na solubilização, ao passo que para sua região apolar (hidrofóbica), a solvatação por moléculas de água é energeticamente desfavorável, pois diminui os graus de liberdade das moléculas de água ao redor das caudas hidrofóbicas. Dessa maneira, a região hidrofóbica da molécula tende a “escapar” do contato com o meio hidrofílico para um meio mais hidrofóbico. Se a molécula de tensoativo se encontrar em solução aquosa, essa tenderá a se alocar na interface entre o meio líquido/ar ou líquido-líquido (sendo esses dois meios líquidos imiscíveis), de modo que sua cauda apolar esteja em contato com o meio mais hidrofóbico e a cabeça polar com a água. O processo de alocação das moléculas de tensoativo da solução à interface é denominado de adsorção. Tal adsorção é um processo espontâneo, ou seja, energeticamente favorável, e resulta em uma diminuição da tensão superficial.

Quanto maior a concentração da solução de tensoativos, mais moléculas ocuparão determinada área nesta interface. Tendo essa interface uma dimensão limitada, apenas um certo número de moléculas poderá se adsorver nesta. Ao adicionar novas moléculas de tensoativo ao sistema, aumenta-se a concentração de moléculas além do limite de espaço na interface. Isso faz com que essas tenham que se solubilizar no seio da solução. As caudas apolares das moléculas surfactantes que estão em solução passam a interagir umas com as outras, visto que apresentam afinidade entre si, e que se encontram em ambiente energeticamente desfavorável. As moléculas em solução tendem a se agrupar através de suas regiões hidrofóbicas, gerando estruturas organizadas, denominadas de micelas. As partes hidrofóbicas formam o centro da micela, enquanto as cabeças polares ficam em contato com o meio aquoso. A concentração a partir da qual micelas são formadas é a concentração micelar crítica (CMC). A Figura 12.10 traz a representação esquemática geral de uma micela e da variação da tensão superficial em função da concentração de tensoativo.

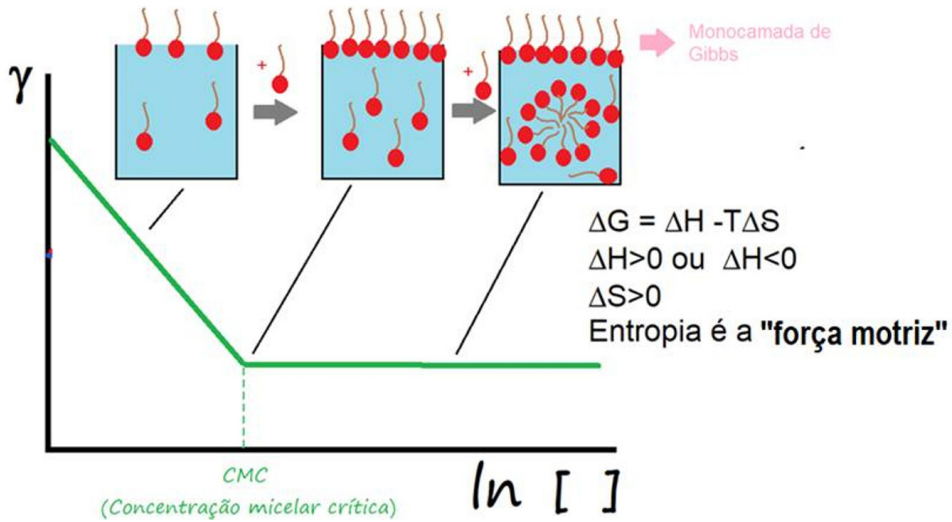


Figura 12.10 – Adsorção dos materiais na interface ar-água e formação de micela.

A adsorção de moléculas anfifílicas solúveis à interface gera uma monocamada de Gibbs, que apresenta densidade superficial máxima imediatamente antes de atingir a concentração micelar crítica. O aumento da densidade superficial de moléculas se dá pelo aumento da concentração da solução. Já as moléculas anfifílicas insolúveis se organizam de maneira similar na interface, no sentido de manter sua porção hidrofílica em contato com o meio aquoso, e sua cauda apolar exposta para o ar, formando uma monocamada de Langmuir. O aumento na densidade superficial se dá pela diminuição da área disponível por molécula, fazendo com que as moléculas interajam lateralmente. Para uma monocamada formada em uma cuba de Langmuir, consegue-se diminuir a área disponível por molécula pela movimentação das barreiras.

Para formar um filme de Langmuir, ou seja, com moléculas anfifílicas insolúveis, dissolve-se uma certa quantidade do material em solvente orgânico volátil (clorofórmio ou hexano, por exemplo), e goteja-se cuidadosamente pequenas quantidades do material sobre a superfície da água. A presença do solvente orgânico facilita o espalhamento. Caso espalhássemos diretamente a forma sólida do anfifílico sobre a água, a alta energia de ativação para romper as interações intermoleculares no estado sólido não provocaria o espalhamento sobre a superfície de forma imediata, levando a problemas experimentais. As chamadas forças adesivas (interações da região polar da molécula com as águas interfaciais), ao superarem as forças coesivas (interações intermoleculares entre as próprias moléculas), permitirão o espalhamento uniforme das moléculas sobre a interface da água. Após a evaporação do solvente, se a quantidade de material for suficientemente pequena em relação à área total disponível, um filme de espessura de apenas uma molécula será formado, dando origem aos *filmes ou monocamadas de Langmuir*.

Do ponto de vista das novas interações das moléculas de água na interface, a espontaneidade é dirigida por motivos entálpicos. Como $G = \gamma A$, para uma área fixa,

$dG = Ad\gamma$, então as novas interações intermoleculares com as regiões hidrofílicas liberarão calor entálpico, incluindo as interações iniciais com o solvente orgânico, reduzindo a tensão superficial, e, portanto, $dG < 0$. O espalhamento espontâneo normalmente é expresso pelo processo denominado “trabalho”, que, à pressão e temperatura constantes, equivale a dG . Por convenção, o chamado “trabalho de adesão” (δ_{wad}) é igual ao trabalho do processo parametrizado em relação à área fixa, e multiplicado por (-1) para resultar sempre em valores positivos quando o espalhamento ocorre espontaneamente. Assim,

$$\delta_{wad} = -\frac{dG}{A} = -d\gamma \quad (12.3)$$

Como há duas interfaces líquido/ar antes do espalhamento (do solvente orgânico e da água), devemos considerar inicialmente γ_A e γ_s , sendo γ_A a tensão superficial da água pura e γ_s a tensão superficial da solução orgânica. Após o espalhamento, essas tensões desaparecerão, originando a tensão interfacial $\gamma_{A/S}$, logo:

$$\delta_{wad} = \gamma_{A/S} - (\gamma_A + \gamma_s) \quad (12.4)$$

Para o trabalho de adesão positiva, as forças de adesão ($\gamma_{A/S}$) devem ser maiores que as forças de coesão (γ_A e γ_s).

Também podemos interpretar o espalhamento como a expansão de um gás perfeito. Da mesma forma que um gás ocupa todo o recipiente que lhe é fornecido, por razões entrópicas uma molécula anfifílica se espalhará espontaneamente por toda a área disponível. Portanto, podemos negligenciar as energias envolvidas com a adesão à água, e analisar a tendência em se espalhar por motivos puramente entrópicos. Para um gás tridimensional:

$$dG = VdP - SdT \quad (12.5)$$

Transpondo a equação para os filmes de Langmuir:

$$dG = Ad\pi - SdT \quad (12.6)$$

À temperatura constante:

$$dG = Ad\pi \quad (12.7)$$

Logo:

$$\Delta G = \int_0^\pi Ad\pi \quad (12.8)$$

Essa equação indica que ao comprimir a monocamada, a energia livre do filme aumenta, o que seria análogo a comprimir o gás. A compressão lateral usando barreiras móveis ilustrada na Figura 12.11 aumenta a pressão da monocamada, e sua energia livre, ou seja, sua capacidade em reexpandir isotermicamente. A compressão pode induzir as moléculas a interagirem lateralmente, levando a estados físicos bidimensionais mais condensados (líquido e sólido), que são denominados de forma análoga aos

estados tridimensionais da matéria. A classificação das monocamadas em diversos estados físicos, incluindo as possíveis transições de fases, é feita com base na resposta da pressão em relação à redução da área ($d\pi/dA$), o que será mais bem detalhado no item 12.4.2.

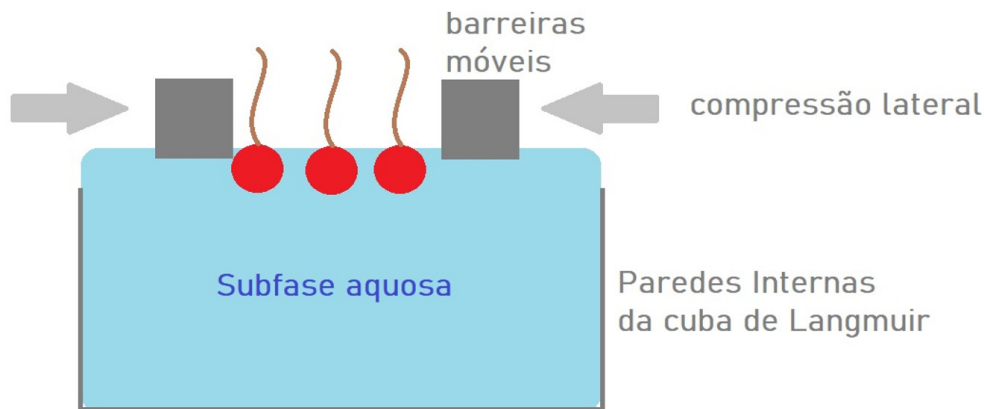


Figura 12.11 – Compressão Lateral de filmes de Langmuir.

12.4.2 INTERAÇÕES LATERAIS E FASES BIDIMENSIONAIS

A compressão de um filme de Langmuir por barreiras móveis pode ser comparada à compressão de um gás até provocar interações intermoleculares, levando à sua liquefação. Ao comprimir o filme de Langmuir, o aumento das interações laterais provoca o aumento da pressão superficial. Assim, o estado de condensação da monocamada de Langmuir pode ser classificado de acordo com os estados físicos da matéria, sólido, líquido e gasoso. Os filmes de Langmuir são, então, classificados como estado gasosos, líquido-expandido (LE), líquido-condensado (LC) e sólido, indicados na Figura 12.12. A compressão acima do estado máximo de resistência da monocamada originará o colapso da monocamada, no qual o filme forma multicamadas em direção à fase ar, ou vesículas e micelas na direção à fase aquosa.

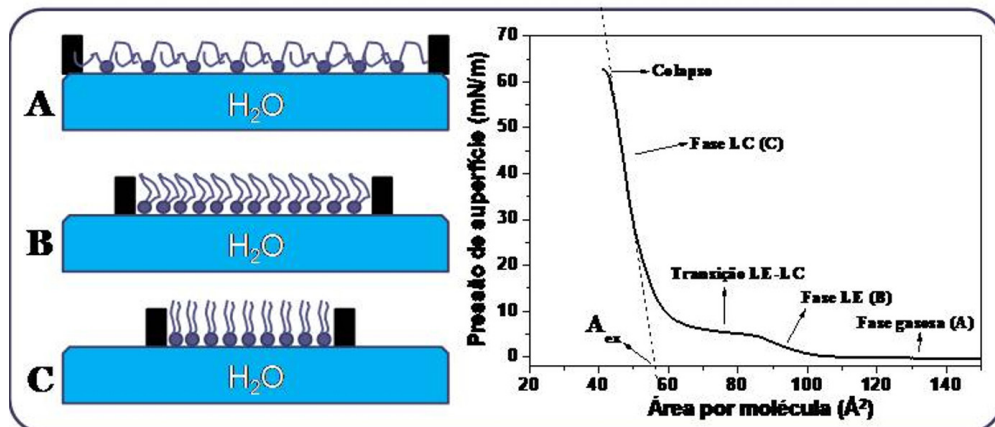


Figura 12.12 – Esquema da formação de fases bidimensionais do filme de Langmuir em diferentes posições (esquerda) e como a variação da área por molécula altera a pressão superficial (direita).

As diferentes regiões de uma isoterma superficial podem ser associadas aos diferentes estágios de compactação do filme. No exemplo da Figura 12.12, a curva $\pi \times A$ representa o comportamento superficial do fosfolípido fosfatidil colina de dipalmitoila (DPPC). Inicialmente, quando a barreira da cuba de Langmuir está completamente aberta, as moléculas estão na interface totalmente dispersas, não interagindo entre si. Esse estado bidimensional é denominado de estado gasoso ou fase gasosa. Com a compressão das barreiras, diminui a área disponível para as moléculas do filme, que passam a interagir lateralmente. Nesse estágio, atinge-se a fase líquida bidimensional, quando as moléculas começam a interagir de forma significativa. Conforme a densidade de moléculas aumenta, ocorre a formação de arranjos regulares no filme, resultando em uma estrutura compacta, denominada fase sólida. Alguns filmes apresentam a fase líquida subdividida em duas outras fases, a fase líquido-expandida (LE) e a fase líquido-condensada (LC). Essas duas fases também podem coexistir no filme, com uma transição de fase de primeira ordem (sem aumento de pressão). A subsequente compressão de um filme que já se encontra em um estado máximo de compactação causará o colapso da monocamada, quando a área disponível por molécula não suporta mais um filme lateralmente estruturado, fazendo com que as moléculas formem multicamadas desorganizadas. Para determinar o estado físico bidimensional das moléculas no filme, calcula-se o módulo de compressibilidade (C_s^{-1}) da curva $\pi \times A$, através da equação:

$$C_s^{-1} = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T \quad (12.9)$$

Do valor de C_s^{-1} verifica-se na Tabela 12.2 o estado físico correspondente, sendo que a compactação das moléculas cresce com C_s^{-1} . Da curva de C_s^{-1} em função da área por molécula, pode-se determinar as transições de fase que devem apresentar valor próximo a 0 mNm.

Tabela 12.2 – Relação de Cs^{-1} e estados físicos bidimensionais em um filme de Langmuir⁶

Faixa de Cs^{-1}	Estado Físico
$12,5 < Cs^{-1} < 50$ mN/m	Líquido-Expandido
$100 < Cs^{-1} < 250$ mN/m	Líquido-Condensado
$Cs^{-1} > 1.000$ mN/m	Sólido

Avaliando-se a isoterma de pressão superficial, podem-se estimar interações intermoleculares de equilíbrio, e o estado de agregação dos materiais que compõem o filme. Pela curva πxA , pode-se determinar a área ocupada por molécula nos diferentes estados físicos da monocamada e, principalmente, na região imediatamente anterior ao colapso. Tal valor de área é denominada área mínima, e indica a menor área que o composto pode ocupar mantendo a configuração do filme como uma monocamada.

12.4.3 ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SOLÚVEIS A PARTIR DA SUBFASE AQUOSA

Para a fabricação dos filmes de Langmuir é necessária uma molécula anfifílica insolúvel para espalhar na superfície da água. Entretanto, as monocamadas de Langmuir também podem ser utilizadas para avaliar a interação de diferentes compostos, em que um deles pode ser solúvel em água e estar dissolvido na subfase aquosa da cuba. Como tais compostos podem não apresentar atividade superficial, antes de iniciar a compressão das barreiras da cuba, é necessário assegurar de que tal sistema se encontra em equilíbrio. Para isso, determina-se a cinética de adsorção desse composto ao filme. Alguns compostos podem ter difusão rápida através da subfase e se adsorver à interface, outros têm um tempo de indução em que se difundem e precisam rearranjar as moléculas do filme para se acomodar neste. A cinética de adsorção pode ser afetada pelo tamanho da molécula, atividade superficial, e concentração. Pode também ser obtida em diferentes estados de compactação da monocamada. Por exemplo, para saber se determinada molécula adsorve no filme quando este já se encontra em elevado grau de estruturação, comprime-se o filme até um valor de pressão superficial, e então faz-se a injeção das moléculas na subfase. Uma curva de $\Delta\pi$ em função de π inicial pode ser construída, sendo $\Delta\pi$ a variação de pressão superficial causada pela adição do composto na subfase. O valor em que a curva intercepta a abcissa corresponde ao valor de pressão de exclusão. A pressão de exclusão, ou π_{ex} , indica o valor de empacotamento do filme no qual a molécula solúvel não é mais capaz de se incorporar. A Figura 12.13 ilustra esses conceitos.

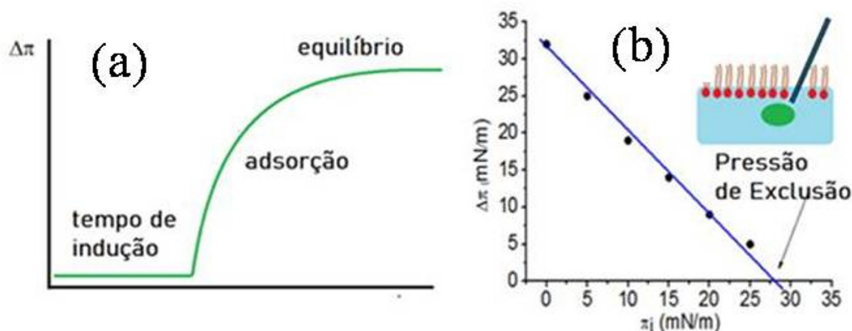


Figura 12.13 – Curva de adsorção de um composto solúvel a partir da subfase aquosa a uma monocamada de Langmuir (a); e curva que mostra a $\Delta\pi$ versus π_i (B).

12.4.4 MONOCAMADAS MISTAS

Quando se forma uma monocamada com mais de um componente insolúvel na interface ar-água, pode-se tratar de forma análoga à termodinâmica de misturas. Para um sistema termodinamicamente ideal de dois componentes, a área por molécula média (A_{12}) ocupada a uma dada pressão superficial seria calculada pelo princípio da aditividade:

$$A_{12}^0 = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (12.10)$$

Onde A_1 e A_2 são as áreas moleculares médias ocupadas pelas moléculas (1) e (2) na pressão π , e x_1 e x_2 são as respectivas frações molares. Para componentes 1 e 2 que se atraem no nível molecular, a A_{12} deve ser menor que a área teórica. Caso haja repulsão molecular, A_{12} deve ser maior. A diferença entre A_{12} (experimental) e A_{12}^0 (teórico: calculado para sistemas ideais), é chamada de área de excesso. Podemos também calcular a área de excesso (A_{exc12}) e energia de Gibbs de excesso (ΔG_{ex}) como:

$$A_{exc12} = A_{12} - A_{12}^0 \quad (12.11)$$

$$\Delta G_{exc} = \Delta_{mista} G_{exp} - \Delta_{mista} G_0 \quad (12.12)$$

Onde $\Delta_{mista} G_0$ (teórico: para sistemas ideais) pode ser calculado à pressão e temperatura constantes como:

$$\Delta_{mista} G = nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (12.13)$$

O valor de ΔG_{exc} é calculado pela seguinte equação:

$$\Delta G_{exc} = \int_0^\pi A_{12} d\pi - x_1 \int_0^\pi A_1 d\pi - x_2 \int_0^\pi A_2 d\pi \quad (12.14)$$

A pressão zero pode ser substituída por outro valor que corresponde ao estado onde os dois componentes se comportam idealmente. Portanto, na prática as variações de energia de Gibbs devidas à compressão devem ser calculadas separadamente a partir das isotermas dos componentes isolados e da mistura.

12.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE MONOCAMADAS: POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

O potencial de superfície foi a segunda grandeza física estudada para caracterizar filmes de Langmuir, após a pressão de superfície. A interface ar-água é naturalmente polarizada devido à orientação preferencial dos oxigênios voltados para o ar e dos hidrogênios para a subfase aquosa. Essa orientação resulta numa diferença de potencial negativa entre o ar e a subfase aquosa. O potencial da interface ar-água pode ser medido de duas maneiras. Na primeira, são empregados dois eletrodos, um posicionado acima da interface, capaz de ionizar o ar, e outro na subfase aquosa, como referência. Na segunda maneira, o eletrodo acima da superfície e a superfície da água formam um capacitor, sendo que o potencial de referência é dado por um eletrodo na subfase. Ao formar o filme de Langmuir, a monocamada pode ser interpretada como um capacitor: um meio isolante (monocamada) separada por dois meios condutores (ar e água). Mede-se a diferença de potencial na interface sem a monocamada (ΔV_i) e com a monocamada (ΔV_f), sendo a diferença ($\Delta V_f - \Delta V_i$) definida como o potencial de superfície (ΔV). Esse potencial depende essencialmente da distribuição de cargas na interface. Se a molécula se orientar na superfície, seu momento dipolar provocará um gradiente de carga na superfície. O potencial ΔV será proporcional à projeção do momento dipolar do anfifílico à interface ($\mu \cos \theta$), como mostra a Figura 12.14, expresso como:

$$\Delta V = \mu \cos \theta / A \epsilon_r \quad (12.15)$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica da monocamada.

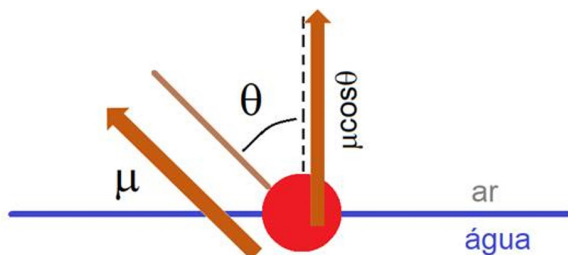


Figura 12.14 – Orientação do dipolo elétrico formado pela molécula anfifílica insolúvel na interface ar/água.

O potencial de superfície de uma monocamada pode ser considerado como originário de três contribuições dipolares na interface: da reorientação das moléculas de água devido à presença da monocamada (μ_1), da região polar do anfifílico (μ_2), e da região apolar (μ_3). As contribuições desses dipolos devem ser então somadas:

$$\Delta V = \frac{\mu_1 \cos \theta_1}{A \varepsilon_1} + \frac{\mu_2 \cos \theta_2}{A \varepsilon_2} + \frac{\mu_3 \cos \theta_3}{A \varepsilon_3} \quad (12.16)$$

Além disso, se a cabeça polar for ionizada, contraíons da subfase adsorver-se-ão a esse grupo molecular. Segundo a teoria de Gouy-Chapman-Stern, essa primeira camada de contraíons adsorvida não será suficiente para neutralizar as cargas. A neutralização será alcançada quando se aprofunda mais para dentro da subfase considerando contraíons difusos, como indicado na Figura 12.15. Esses contraíons livres “mais distantes da interface” se movem no fluido sob influência da atração elétrica do movimento térmico, em vez de estar firmemente ancorado à monocamada. É, portanto, chamada de “camada difusa”. A teoria de Gouy-Chapman prevê uma diferença de potencial entre as regiões polares ionizadas e os contraíons adsorvidos (Ψ), que deve ser somado ao potencial de superfície:

$$\Delta V = \frac{\mu_1 \cos \theta_1}{A \varepsilon_1} + \frac{\mu_2 \cos \theta_2}{A \varepsilon_2} + \frac{\mu_3 \cos \theta_3}{A \varepsilon_3} + \Psi \quad (12.17)$$

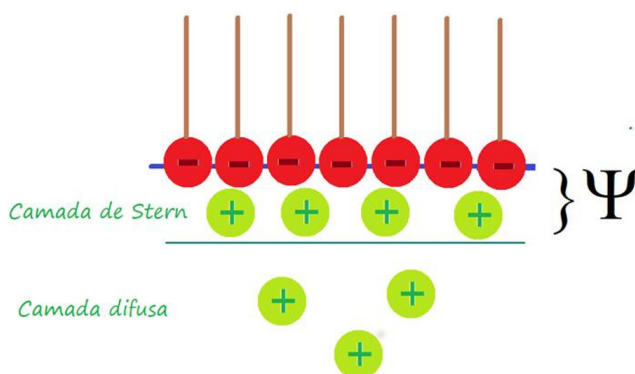


Figura 12.15 – Formação da dupla camada elétrica em interfaces segundo a teoria de Gouy-Chapman / Stern.

A compressão da monocamada por barreiras móveis originará uma isoterma ΔV -A. Os valores de ΔV tendem a aumentar com a diminuição da área, como observado na Figura 12.16, devido essencialmente à orientação dos dipolos a uma posição mais perpendicular à interface. As principais informações ocorrem nos estágios inicial e final de compressão da monocamada. O potencial de superfície tende a ser próximo de zero a altas áreas moleculares devido à falta de orientação dos dipolos, o qual só

ocorre quando atingindo uma área crítica. Nesse ponto, as interações moleculares laterais começam a orientar os dipolos dando origem a valores de potencial maiores que zero. Isso normalmente ocorre em áreas moleculares mais altas que aquelas onde ocorrem as manifestações da pressão superficial. Já em baixas áreas moleculares, a monocamada atinge a orientação máxima e o valor máximo de potencial pode ser interpretado em função da Equação (12.17).

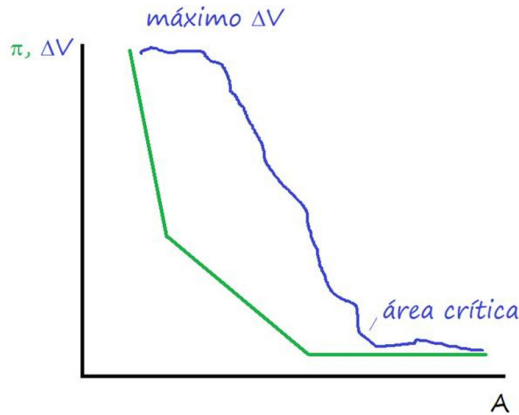


Figura 12.16 – Exemplo de isoterma ΔV -A em relação às isothermas π -A.

12.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MONOCAMADAS

O módulo compressional de superfície (C_s^{-1}) descrito nos itens anteriores é relacionado à compressibilidade da monocamada, isto é, à resposta do filme com variação de pressão quando sujeito a uma força. Esse parâmetro, muitas vezes denominado como “elasticidade no plano”, reflete o estado de compactação da monocamada uma vez que estados mais condensados são menos compressíveis. O módulo é medido de forma unidimensional e contínua, pois a monocamada é comprimida contínua e lentamente. Procura-se obter a compressibilidade mais próximo possível ao equilíbrio termodinâmico, o que não é possível em altas pressões em que a taxa de compressão é muitas vezes mais rápida do que a capacidade da monocamada em relaxar até sua menor energia livre. O valor de C_s^{-1} é, portanto, um valor dito como “estático”. Uma maneira de observar a resposta da monocamada de forma dinâmica é por meios oscilatórios, como com barreiras oscilantes ou com uma gota pendente oscilante (a monocamada deve ser formada na superfície da gota pendente). Podemos determinar o valor de E (módulo dinâmico dilatacional), com a mesma fórmula para calcular o módulo compressional:

$$E = -A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_T \quad (12.18)$$

No equilíbrio, os valores de E devem corresponder aos valores de $Cs-1$. No entanto, valores de frequência de oscilação maiores são comumente aplicados, e a resposta da monocamada ($d\pi$) devido a uma deformação aplicada (dA) deve ser mais sensível à velocidade da deformação. Além disso, como em processos dinâmicos a monocamada é submetida a vários ciclos de compressão e expansão, a possível acomodação molecular ao longo dos ciclos pode influenciar nos valores de G . A Figura 12.17 mostra um exemplo de experimento de deformação da monocamada no qual se acompanha a resposta da pressão ($\Delta\pi$) com relação à variação de área, ou amplitude, aplicada (ΔA). A área média do filme pode ser estimada e usar a Equação (12.19) para calcular E :

$$E = -A (\Delta\pi/\Delta A) \quad (12.19)$$

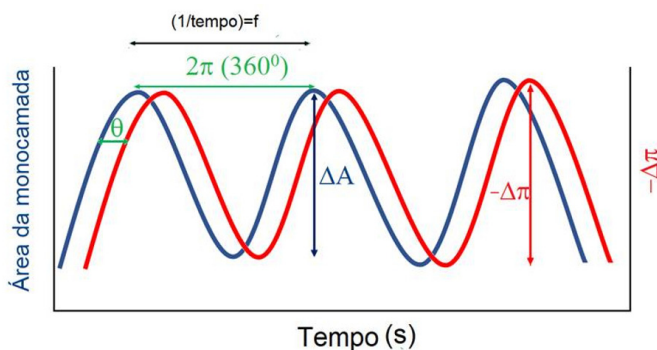


Figura 12.17 – Exemplo da deformação dilatacional de uma monocamada a uma dada frequência “ f ”. Valores típicos de ΔA costumam ser de 1% da área inicial e a frequência na ordem de 1-50 mHz.

Percebemos na Figura 12.17 um atraso na resposta da pressão em relação à alteração da área da monocamada. O tempo entre os picos é equivalente ao “comprimento de onda”, no qual um ciclo de compressão-expansão se completa. Em trigonometria, uma volta completa em um círculo corresponde ao ângulo de 2π (360°). Portanto, de forma análoga a esse sistema também oscilatório, a distância entre dois picos corresponde ao valor 2π . O tempo de atraso pode ser transformado em um ângulo, baseado na proporcionalidade em relação a 2π . Esse ângulo θ é chamado de ângulo de atraso de fase, ou simplesmente atraso de fase. Com o valor de θ , podemos interpretar o valor de E como um número complexo, conforme a Figura 12.18 e equação (12.20):

$$E = E' + iE'' = E \cos\theta + iE \sin\theta \quad (12.20)$$

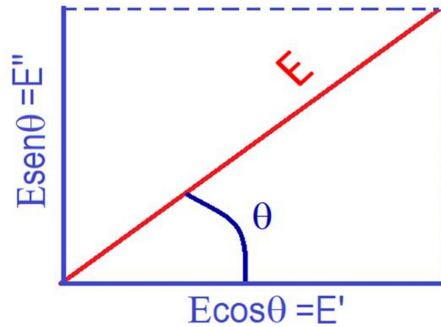


Figura 12.18 – Representação do módulo de elasticidade (E) como um número complexo.

Os módulos E' e E'' correspondem respectivamente às partes real e imaginária do módulo complexo E . A componente E' é atribuída à contribuição puramente elástica da monocamada, e corresponde ao aumento da pressão devido às interações moleculares laterais. Já a componente E'' é atribuída à contribuição viscosa da monocamada, e corresponde a fenômenos que ocorrem ao se comprimir e descomprimir a monocamada, e depende, portanto, de efeitos cinéticos. Esses fenômenos devem incluir difusão lateral das moléculas (especialmente na expansão), atrito (especialmente na compressão) e reconfiguração molecular para atingir a menor energia livre. Se houver materiais que podem adsorver à monocamada a partir da subfase, processos de adsorção e dessorção também devem ser levados em conta, e contribuem para o E'' . Como E pode ser associado a um módulo complexo, ele também pode ser chamado de módulo de viscoelasticidade dilatacional. Assim, o coeficiente de viscosidade da monocamada, η , pode ser determinado:

$$\eta = \frac{E''}{f} \quad (12.21)$$

Os parâmetros viscoelásticos podem ser determinados por meio da reologia interfacial de cisalhamento (ISR, do inglês *Interfacial Shear Rheology*). Há diversos métodos para determinar esses tipos de parâmetros. Basicamente os tipos de medição são os do tipo direto e indireto. O primeiro consiste em sistemas de medição de torque em partículas na superfície da subfase aquosa, enquanto o segundo consiste na avaliação da variação da amplitude de movimento de um pequeno material que flutua na superfície. Para as determinações indiretas, emprega-se um sistema com agulha magnetizada sob efeito de um campo magnético oscilante. Além de maior sensibilidade que os métodos que alteram dilatacionalmente a área do filme interfacial, essa técnica permite avaliar parâmetros viscoelásticos em baixas pressões de superfície, ou até com pressão nula. Deve-se observar que os valores de elasticidade obtidos com a agulha flutuante são ordens de grandeza distintos dos métodos dilatacionais, uma vez que seu estímulo é uma força magnética e sua resposta é a oscilação de uma agulha flutuante. Para os métodos dilatacionais, o estímulo é a alteração da área interfacial e a resposta é a alteração da pressão de superfície. Uma representação esquemática do sistema da agulha oscilante pode ser vista na Figura 12.19:

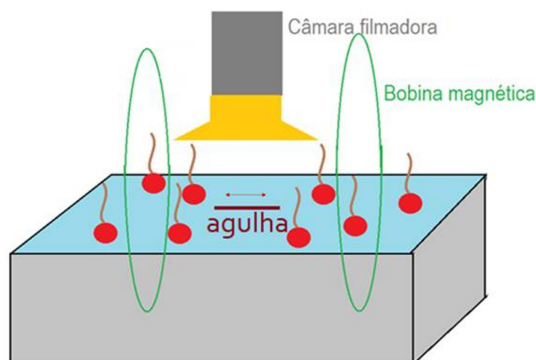


Figura 12.19 – Representação de uma cuba de Langmuir adaptada para testes reológicos por cisalhamento.

A cuba de Langmuir para esse tipo de medida é adaptada com duas bobinas de Helmholtz que produzem um campo magnético uniforme ao redor da agulha. Uma das bobinas funciona com um campo magnético constante para garantir um posicionamento da agulha paralelo ao eixo da cuba, e a outra bobina produz um campo magnético oscilante que gera uma força resultante sobre a agulha magnetizada. A agulha em questão flutua sobre a superfície aquosa devido a efeitos de tensão superficial e seu movimento é averiguado com uma câmera posicionada para filmar o deslocamento da ponta da agulha. Os valores de E' e E'' nessa técnica são calculados com base nas imagens obtidas da oscilação da agulha magnetizada. Além disso, um parâmetro relevante para a determinação exata dos parâmetros viscoelásticos em filmes de Langmuir é o número de Boussinesq, que é indicativo da contribuição relativa da subfase aquosa e da superfície nos parâmetros viscoelásticos:

$$B_0 = \frac{\eta_s \frac{V}{L_I} P_I}{\eta \frac{V}{L_s} A_s} = \frac{\eta_s}{\eta a} \quad (12.22)$$

Onde

B_0 = número de Boussinesq

η_s = viscosidade superficial

η = viscosidade da subfase

V = velocidade característica

L_I e L_s = Escalas de comprimento característico no qual a velocidade decai na interface e na subfase.

P_1 = perímetro de contato entre a prova e a subfase aquosa

A_s = Área de contato entre a prova e a subfase aquosa

a = constante (com unidade de comprimento)

Sabe-se que quando $B_0 \gg 1$ os estresses da superfície dominam, em contrapartida, quando $B_0 \ll 1$ os estresses da subfase dominam. Para aumentar a sensibilidade do método na determinação dos parâmetros viscoelásticos, o valor de B_0 deve ser o maior possível. Isso é obtido manipulando-se os valores de “a” relacionados à área de contato com a subfase e com o perímetro da prova. Em sistemas que utilizam anéis e discos para medição de parâmetros viscoelásticos, esta relação é mais difícil de ser manipulada ($A/P = D/4$, onde D é o diâmetro). Já no sistema de agulha oscilante, a relação área/perímetro pode ser muito menor, o que elevaria o valor de B_0 aumentando a sensibilidade.

12.7 MICROSCOPIA NO ÂNGULO DE BREWSTER – BREWSTER ANGLE MICROSCOPY (BAM)

A microscopia com luz visível é útil no estudo de microestrutura dos materiais. Sendo uma onda eletromagnética com oscilações de vetores elétricos e magnéticos, ortogonais e perpendiculares à direção de propagação, a luz pode ser polarizada para suprimir ou favorecer direções de vibração. O controle da polarização da luz é feito com dispositivos genericamente denominados de polarizadores. A proporção de luz polarizada refletida depende do ângulo de incidência. Em 1815, Sir David Brewster, físico escocês, mostrou que há um determinado ângulo para o qual a luz com determinada polarização não era refletida, resultando no máximo de transmissão. O ângulo para polarização completa é o denominado ângulo de Brewster, que observou que neste ângulo os raios refletidos e refratados formam um ângulo reto.

Pela lei de Snell

$$\theta_B + \theta_t = \frac{\pi}{2} \quad (12.23)$$

$$n_1 \theta_B = n_2 \cos \theta_B \quad (12.24)$$

Ou seja:

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (12.25)$$

Essa equação relaciona o ângulo de polarização e o índice de refração. Considerando o meio 1 o ar, $n_1 = 1$ e o meio 2 tem o índice de refração, $n_2 = n$, tem se:

$$\tan \theta_B = n \quad (12.26)$$

Para o vidro no ar é aproximadamente 57° e para água no ar 53° .^{7,8}

A microscopia no ângulo de Brewster oferece resolução da ordem do microm (10-6 m), correspondendo a um aumento de cerca de 1.000 vezes. É possível visualizar a monocamada em tempo real com informações sobre a morfologia mesoscópica, ou seja, entre a escala macroscópica e microscópica, além de domínios de fase condensada na coexistência de duas fases. Os domínios podem ser de formas e tamanhos diferentes a depender das propriedades das monocamadas. A visualização direta permite uma análise detalhada da arquitetura do filme e as variações sobre interações com outras moléculas. Um feixe de laser polarizado no plano paralelo é direcionado sobre a interface ar-água no ângulo de Brewster. Para filmes em subfase aquosa, ângulo de 53° , a luz não é refletida. A adição de um filme na interface ar-água altera ligeiramente o índice de refração resultando na reflexão dos filmes pela câmera que fornece imagens da interface. A microscopia no ângulo de Brewster tem a configuração experimental apresentada na Figura 12.20:

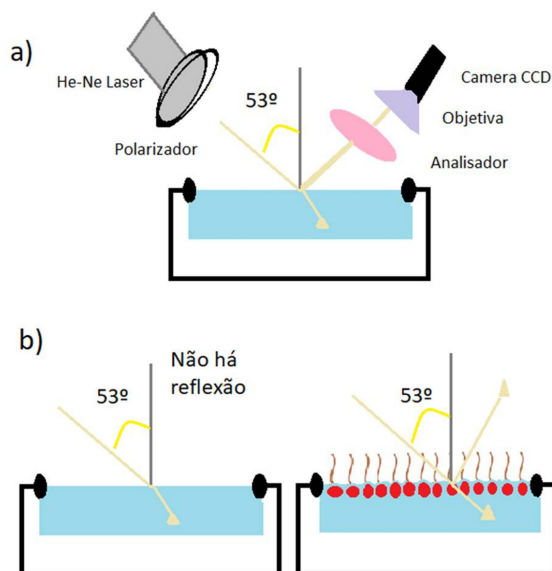


Figura 12.20 – a) Esquema da configuração da microscopia do Ângulo de Brewster; e b) Princípio do ângulo de Brewster.

Desde a introdução da técnica da BAM vários instrumentos têm sido desenvolvidos. Com a possibilidade de 25 a 35 frames por segundo e alta performance da câmera mede-se a refletividade e variações de espessura. Em geral, a imagem tem resolução de $2 \mu\text{m}$ com resolução da câmera de $0,7 \mu\text{m}/\text{pixel}$ e campo de visão de 700 a $420 \mu\text{m}$. A obtenção de imagem ocorre em tempo de real.⁹ O microscópio do ângulo de Brewster é montado sobre a cuba de Langmuir com sensor de pressão de superfície, de

maneira que as imagens podem ser correlacionadas às fases da monocamada. Porções da monocamada que sobressaem na superfície aparecem brilhantes, pois têm índice de refração diferente. Domínios de fase condensada aparecem na principal transição de fase, a transição LE/LC. Os primeiros desses domínios aparecem com a compressão seguindo mecanismo de nucleação e crescimento. Seu formato varia com a compressão e um empacotamento mais denso vai sendo obtido com preenchimento das lacunas entre os domínios. A mudança morfológica é resultante da dinâmica interfacial microscópica e forças motrizes externas.^{10,11}

A organização de um filme de Langmuir pode ser estudada por imagens de BAM, empregando uma ferramenta adicional com escala de cinza, relacionada à espessura da monocamada. Regiões mais espessas aparecem mais brilhantes. Para esse tipo de estudo os compostos com cadeias alquílicas entre C14 e C16 são preferidos, pois formam domínios com textura bem definida.⁹ Essas texturas podem ser explicadas pela geometria e ângulo de inclinação da cadeia alquílica. Outros fatores a serem considerados são área do grupo polar (cabeça), que pode ser maior que a seção transversal da cadeia alquílica (cauda), e a presença de duas cadeias na mesma molécula. As imagens BAM da Figura 12.21 e Figura 12.22 foram obtidas para o azopolímero puro HPDR-1-MA (poli(4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'-nitroazobenzeno) e para uma mistura com o politiofeno HP3-DodT (poli(3-dodeciltiofeno).

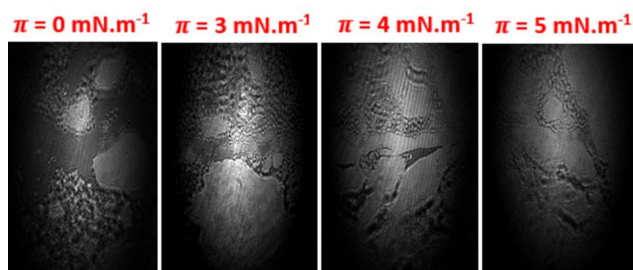


Figura 12.21 – Imagens de microscopia de ângulo de Brewster do homopolímero HPDR1-MA em $\pi = 0$ a 5 mN m^{-1} . Figura reimpressa da referência.¹²

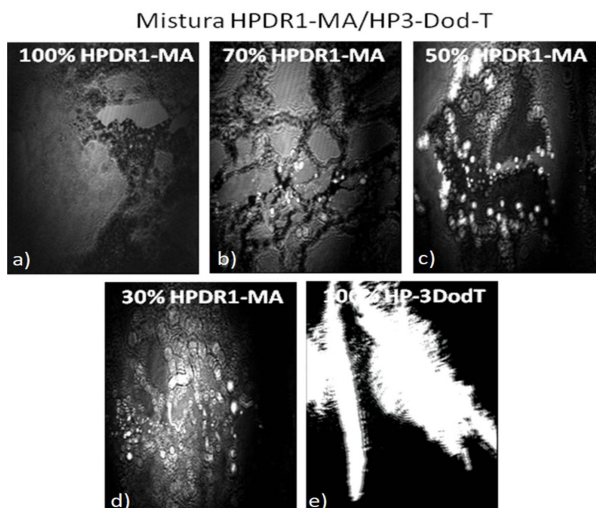


Figura 12.22 – Imagens de microscopias no ângulo de Brewster em $\pi = 5 \text{ mNm}^{-1}$. a) Homopolímeros HPDR1-MA; b) Mistura 70/30 HPDR1-MA/HP3-DodT; c) Mistura 50/50 HPDR1-MA/HP3-DodT; d) 30/70 HPDR1-MA/HP3-DodT; e) Homopolímero HP-3DodT. Figura reimpressa da referência.¹²

12.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

Espectros de absorção *in situ* para monocamadas de Langmuir são obtidos através da reflexão da radiação incidente. Para uma monocamada de Langmuir de um corante sobre a água, por exemplo, a radiação eletromagnética que incide perpendicularmente à superfície terá uma parcela absorvida, outra parcela transmitida e outra refletida. A medida da reflexão (ΔR) é aproximadamente dada por:¹³

$$\Delta R = A\sqrt{R_i} \quad (12.27)$$

Onde R_i é a refletividade da interface na ausência da monocamada, e A é a absorção da monocamada. Essa expressão é válida principalmente quando há uma baixa densidade de corante na interface. O arranjo experimental para essas medidas consiste em fibras ópticas de quartzo que guiarão a luz monocromática incidente para a interface e vão monitorar a intensidade luz refletida através de outro monocromador e de um tubo fotomultiplicador. O sinal é assim amplificado e convertido para um computador. A reflexão detectada para a incidência normal da luz sobre a superfície é atribuída somente às moléculas (de corantes, por exemplo) que possuem uma componente do momento de transição paralela à superfície. Para inferir a orientação média dos momentos de transição de moléculas na interface, é necessário monitorar a reflexão da luz polarizada que incide de forma oblíqua.¹⁴ Tal prática é adotada principalmente para cromóforos e porfirinas.

12.9 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A fluorescência é um fenômeno conhecido como emissão, pois ocorre quando o elétron que foi excitado para um estado energeticamente superior retorna para o estado fundamental, liberando energia. Para obter espectros de fluorescência na interface ar-água, fibras ópticas de quartzo podem ser utilizadas como fonte de excitação e um segundo feixe para monitorar a emissão. Monocamadas com compostos, biomoléculas,^{15,16} marcadores ou corantes fluorescentes¹⁷ exibirão suas transições de fase ao mesmo tempo em que a fluorescência é monitorada na interface ar-água. A intensidade de fluorescência exibida por essas monocamadas pode variar com a compressão. Tal variação pode ser relacionada à reorientação ou mudança de ambiente do marcador fluorescente ou à segregação de fases, com formação de dímeros ou difusão dos marcadores.

12.10 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO-REFLEXÃO COM MODULAÇÃO DA POLARIZAÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (PM-IRRAS)

A principal diferença entre a espectroscopia de absorção-reflexão na região do infravermelho com modulação da polarização (PM-IRRAS) para a espectroscopia de absorção-reflexão na região do infravermelho (IRRAS) é a capacidade que a primeira tem em aumentar a intensidade do campo eletromagnético da radiação incidente sobre a superfície de estudo. Na espectroscopia IRRAS, a onda eletromagnética (radiação eletromagnética na região do infravermelho) pode ter seu vetor campo elétrico $(|E|)$ polarizado com relação ao plano de incidência. Assim, se o vetor campo elétrico da radiação for paralelo ao plano de incidência, diz-se que a radiação tem polarização “p”. Se o vetor campo elétrico for perpendicular ao plano de incidência, a radiação tem polarização “s” (pois a palavra perpendicular em alemão é “*senkrecht*”). Para que uma molécula adsorvida na superfície de um metal, por exemplo, possa absorver a radiação eletromagnética, o campo elétrico desta radiação deve ser diferente de zero ao longo da superfície. No caso da espectroscopia IRRAS tal condição nem sempre é satisfeita; além disso, para filmes ultrafinos a aquisição de espectros com razão sinal ruído satisfatória pode levar algumas horas. Em decorrência, interferentes nas vizinhanças da amostra podem comprometer os espectros. Para solucionar tais limitações, a modulação da polarização da radiação incidente foi introduzida, dando origem à espectroscopia PM-IRRAS. Essa modulação do campo elétrico da radiação incidente (polarizações “s” e “p”) é responsável por aumentar a sensibilidade da absorção da radiação infravermelha na superfície. Assim, o sinal resultante detectado é a refletividade diferencial $(\Delta R/R)$, definida como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (12.28)$$

Onde R_p é a refletividade da polarização “p” da radiação incidente e R_s é a refletividade da polarização “s” da radiação eletromagnética incidente.

O arranjo experimental para PM-IRRAS é mostrado na Figura 12.23. O interferômetro é responsável por modular a intensidade do feixe da radiação infravermelha, que passa através de um polarizador de ZnSe e de um modulador fotoelástico de frequência fixa. Em seguida, o feixe é desviado para a amostra em um determinado ângulo de incidência e convergido para o detector. Os sinais ($R_p - R_s$) e ($R_p + R_s$) são então extraídos, filtrados e demodulados pela eletrônica do equipamento e por um amplificador para resultar no sinal do PM-IRRAS.^{18,19}

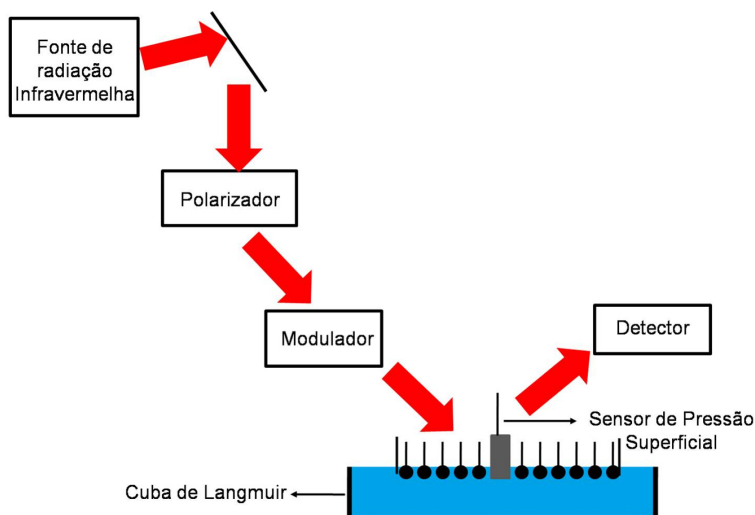


Figura 12.23 – Representação esquemática do arranjo experimental para PM-IRRAS para análise de filmes finos na interface ar-água.

As bandas do sinal do PM-IRRAS dependem da orientação do momento de dipolo de transição de um determinado grupo funcional para moléculas de filmes depositados sobre substratos dielétricos (e/ou na interface ar-água para o caso dos filmes de Langmuir). Essa dependência é chamada de **regra de seleção de superfície**, sendo explicada da seguinte maneira: para um determinado ângulo rasante de incidência da radiação, se o momento de dipolo de transição do grupo funcional estiver paralelo ao plano da superfície do substrato (ou da interface ar-água), a banda de absorção estará orientada para cima (positiva). Já para um momento de dipolo de transição perpendicular à superfície do substrato (ou da água), a banda de absorção será voltada para baixo (negativa). Assim, pode-se determinar a orientação do momento de dipolo de transição de um grupo funcional através da banda de absorção correspondente. À medida que o momento de dipolo de transição passa de paralelo (ângulo de 0° com relação à reta normal à superfície) a perpendicular (ângulo de 90° com relação à reta normal à superfície), a banda de absorção varia de um máximo negativo até atingir um máximo positivo. O estudo pode ser complementado comparando-se o espectro de PM-IRRAS do filme com os espectros de FTIR das moléculas correspondentes em

pastilhas de KBr ou em filmes mais espessos do tipo drop casting (detalhes no Capítulo 9). Lâminas de silício são recomendadas nesse último caso, pois a atribuição dos modos vibracionais é feita com maior assertividade.

Várias moléculas que formam filmes de Langmuir já tiveram espectros de PM-IRRAS estudados na interface ar-água, incluindo ácidos graxos, polímeros, fosfolípidos, enzimas e peptídeos. A razão sinal/ruído aumenta quando os espectros são obtidos em pressões superficiais mais altas. A Figura 12.24 mostra espectros para uma monocamada de Langmuir do fosfolípido DPPC em 30 mNm^{-1} . Todas as bandas positivas (voltadas para cima), indicando que os momentos de dipolo dos respectivos grupos funcionais estão paralelos ao plano da superfície ar-líquido. A banda negativa em torno de 1680 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $-\text{OH}$ das moléculas de água e surge em decorrência da diferença de refletividade da superfície ar-líquido na presença e na ausência do filme de Langmuir.²⁰

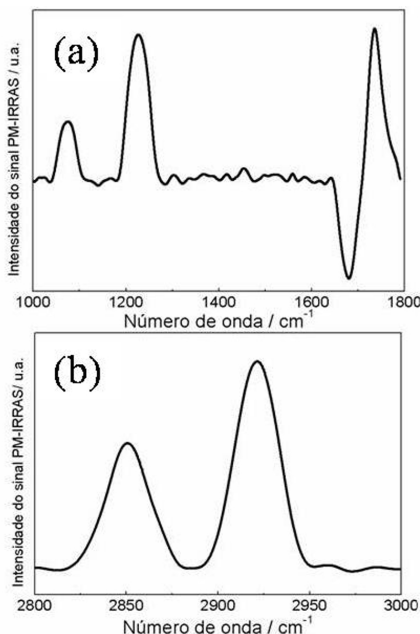


Figura 12.24 – Espectros de PM-IRRAS para a monocamada de DPPC na pressão superficial de 30 mNm^{-1} : A) região entre $1000\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ que abrange estiramentos do grupo fosfato e do grupo carbonila; B) região entre $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ que compreende os estiramentos do grupo $-\text{CH}_2$.

Além de informações sobre orientação do momento de dipolo de transição, é possível obter a partir dos espectros de PM-IRRAS comprovação de interações moleculares (ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e desidratação de grupos polares). Isso é feito a partir do deslocamento dos números de onda dos modos vibracionais, numa interpretação idêntica àquela para espectros FTIR. Também é possível estimar o grau de ordenamento das monocamadas de ácidos graxos, álcoois graxos ou fosfolípidos por meio das intensidades dos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos $-\text{CH}_2$ da(s) cadeia(s) alquílica(s). Uma queda na razão dessas intensidades é indicativa do aumento da desordem das monocamadas.

12.11 ESPECTROSCOPIA DE GERAÇÃO POR SOMA DE FREQUÊNCIAS (SFG) EM FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Outra técnica espectroscópica muito poderosa que vem sendo utilizada para investigar filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB, veja a seção 12.13 a seguir) é a espectroscopia por geração de soma de frequências (ou simplesmente espectroscopia SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*).²¹⁻²³ Ela permite obter o espectro vibracional de moléculas orientadas preferencialmente em interfaces, mas sem contribuição de moléculas com orientação “aleatória” (na verdade, centrossimétrica), tanto na interface como no volume dos materiais. Diz-se, portanto, que ela é intrinsecamente específica a interfaces. Como veremos a seguir, o espectro SFG de cadeias alquila na interface (como as de lipídios em filmes de Langmuir) é particularmente sensível ao grau de ordenamento conformacional das cadeias, ou seja, se elas estão estendidas na conformação *all trans*, ou se contêm defeitos *gauche*, que introduzem “dobras” nas cadeias. Além disso, devido à sua discriminação de moléculas orientadas na interface, é possível estudar a interação de moléculas da subfase com os filmes de Langmuir, já que as moléculas em solução no volume da subfase possuem orientação aleatória e não contribuem para o espectro SFG, enquanto as moléculas que interagem com o filme normalmente adquirem uma certa orientação preferencial. A seguir descreveremos resumidamente os conceitos básicos da técnica e ilustraremos com alguns exemplos de aplicações em filmes de Langmuir. Maiores detalhes sobre a técnica e suas aplicações em outros tipos de interfaces poliméricas podem ser encontrados no Capítulo 15.

A geração de soma de frequências (SFG) é um fenômeno ótico não linear de segunda ordem, que normalmente necessita de lasers de alta intensidade para ser observado. Assim, a espectroscopia SFG emprega dois lasers pulsados, um com frequência no visível (ω_{vis}) e outro sintonizável no infravermelho (ω_{IR}), que se sobrepõem no espaço e no tempo para gerar um pulso emitido com a soma das duas frequências: $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$. A intensidade dessa “soma de frequências” é proporcional ao produto das intensidades dos feixes incidentes e ao quadrado da susceptibilidade não linear de segunda ordem da interface, [$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})$], ou seja,

$$I(\omega_{\text{SFG}}) \propto [\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})]^2 I(\omega_{\text{vis}}) I(\omega_{\text{IR}}) \quad (12.29)$$

Um espectro SFG é obtido varrendo-se a frequência do laser infravermelho e medindo-se a intensidade do pulso gerado com a soma de frequências (“sinal SFG”), $I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{IR}})$, que é proporcional ao módulo quadrado de $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ da interface. Da teoria da ótica não linear²⁴, para meios com simetria de inversão, e, portanto o sinal SFG não é gerado no volume de gases ou líquidos, sólidos amorfos ou cristais centrossimétricos. Entretanto, quando a simetria de inversão é quebrada, como nas interfaces entre dois meios diferentes ou na superfície da água pura, o sinal SFG pode ser gerado. Ao cobrir a superfície da água com moléculas formando uma monocamada de Langmuir, além das moléculas de água na interface, as moléculas do filme também se orientam

na interface e geralmente não apresentam simetria de inversão, contribuindo assim para o espectro SFG.

A espectroscopia SFG obtém o espectro vibracional das moléculas na interface porque ao varrer a frequência ω_{IR} usando um laser sintonizável, a susceptibilidade de segunda ordem da interface apresenta ressonâncias quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface, ou seja, $[\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}})]$. Do mesmo modo que em espectroscopia infravermelho (IR) e Raman convencionais, há grupos químicos que apresentam vibrações bastante características e podem então ser distinguidos por seus espectros de vibração. Exemplos são os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 , ou as vibrações amida I, II e III em aminoácidos.²⁵ Portanto, o sinal SFG de grupos funcionais específicos desaparece do espectro se houver uma distribuição aleatória desses grupos na interface. Da mesma forma, se houver um sinal SFG apreciável é possível concluir que existem moléculas com uma orientação média na interface.²¹ A Figura 12.25 exibe possíveis regiões de uma monocamada onde pode haver simetria de inversão, ou onde a simetria é quebrada. Já as Figuras 12.26a e 12.26b ilustram como são realizadas medidas de SFG em monocamadas de Langmuir e bicamadas LB, respectivamente.

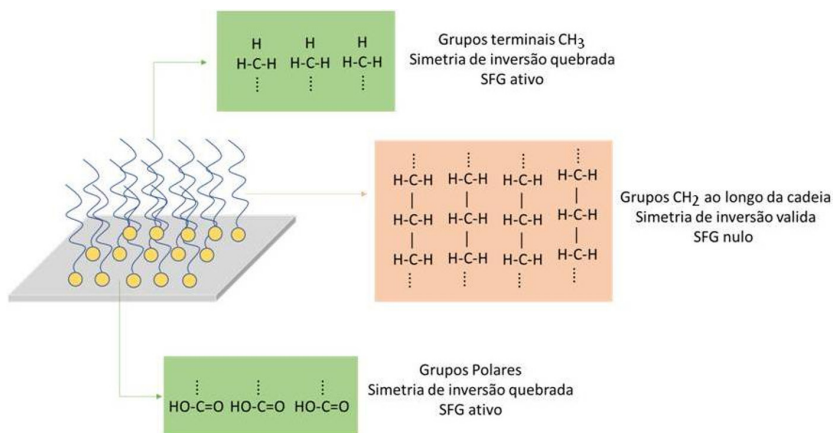


Figura 12.25 – Exemplo de grupos funcionais centrossimétricos e não centrossimétricos numa monocamada de Langmuir. Os grupos polares e CH_3 terminais podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, além de possuírem orientação média (para baixo e para cima, respectivamente). Os grupos metileno da cadeia alquílica estendida possuem simetria de inversão, logo o sinal SFG dos mesmos é anulado. Moléculas de água, fármacos ou polímeros contidos na subfase podem ou não contribuir para o espectro SFG, a depender se a interação entre estas moléculas e os grupos polares resultem em uma orientação média preferencial.

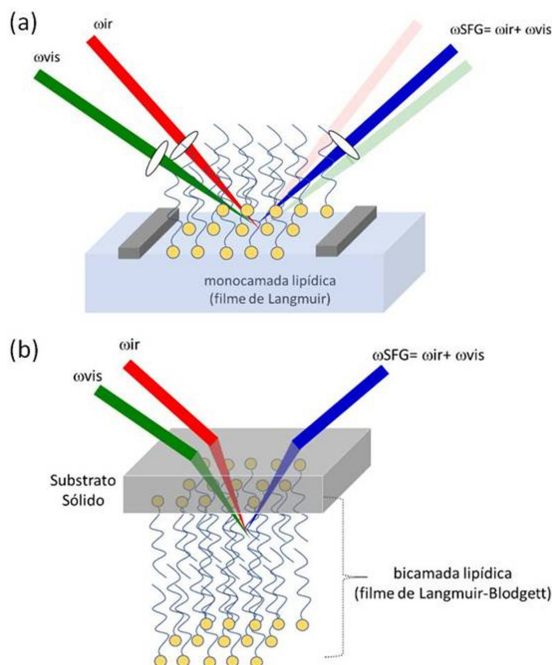


Figura 12.26 – Arranjo experimental para medidas SFG dos modelos de membrana formados por (a) filmes de Langmuir; e (b) filmes LB. As medidas em filmes de Langmuir são realizadas diretamente na interface ar/água, enquanto as medidas nos filmes LB são realizadas na interface sólido/filme com acesso à interface através do substrato que suporta a bicamada de fosfolípidios. Nesse caso, o substrato precisa ser transparente aos dois feixes (visível e IR). Note que o sinal SFG é emitido como um feixe direcional, não como a luz espalhada na espectroscopia Raman.

Uma característica da espectroscopia SFG muito útil para o estudo de filmes de Langmuir é sua capacidade de analisar qualitativamente a conformação de cadeias alquílicas.²⁶ Se uma monocamada de Langmuir é comprimida até a fase condensada, onde se sabe que as cadeias alquílicas estão na conformação *all trans* e com orientação próxima da vertical, o sinal SFG na região dos estiramentos CH é dominado pelo grupo terminal metil ($-\text{CH}_3$) onde ocorre a quebra da simetria, mesmo havendo um número bem maior de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) ao longo da cadeia hidrofóbica, pois o arranjo dos grupos CH_2 no plano da superfície e apontando em direções opostas leva ao cancelamento da sua contribuição (Figura 12.25). Quando a monocamada é expandida, conformações do tipo *gauche* aparecem ao longo das cadeias, quebrando o arranjo simétrico dos grupos CH_2 e fazendo os grupos CH_3 mais aleatoriamente distribuídos em todas as direções. Isso leva a um aumento do sinal do metileno e à redução do sinal do grupo terminal metil.²⁷ Portanto, a razão entre as intensidades das bandas CH_3 e CH_2 pode ser usada para quantificar a ordem conformacional das cadeias lipídicas.^{28,29} Mais detalhes estão descritos no Capítulo 15.

Como exemplo, mostramos na Figura 12.27 a aplicação da espectroscopia SFG ao estudo da interação entre filmes de Langmuir de DPPC (zwitteriônico) ou de DPPG

(aniônico) com o polissacarídeo catiônico quitosana, em solução na subfase de tampão fosfato (PBS).²⁹ Na Figura 12.27a está mostrada a dependência da razão entre as amplitudes dos estiramentos simétricos dos grupos CH_2 (d^+) e CH_3 (r^+) com a área molecular média para uma monocamada uniforme e expandida (quadrados pretos), que apresenta um comportamento linear. Entretanto, os filmes mais expandidos de DPPG interagindo com quitosana (círculos abertos) têm conformação média mais ordenada (menor razão d^+/r^+) do que esperado se eles fossem uniformes. Isso indica que se forma um filme não homogêneo, com regiões bem empacotadas de lipídio e outras regiões ocupadas pelo polissacarídeo (Figura 12.27b), mesmo que neste caso as imagens de BAM a altas pressões sugiram um filme homogêneo na escala micrométrica. Além disso, as vibrações da quitosana na interface não são observadas, o que indica que o polímero continua com uma conformação bastante desordenada ao adsorver na interface.

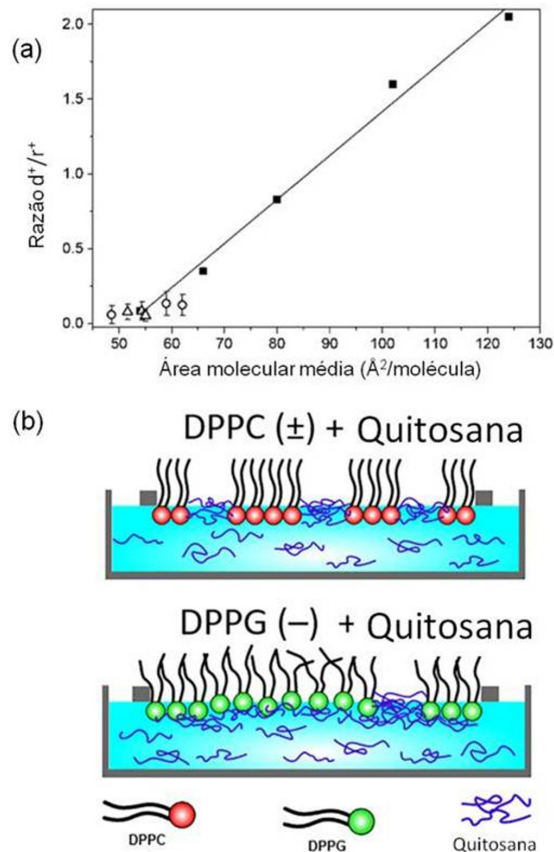


Figura 12.27 – (a) Razão das amplitudes dos estiramentos simétricos dos grupos CH_2 (d^+) e CH_3 (r^+) em função da área molecular média para uma monocamada homogênea do lipídio catiônico DOAC em função da compressão (quadrados pretos), e para filmes de DPPC (triângulos abertos) e DPPG (círculos abertos) a pressões de 30 mNm^{-3} , onde cada ponto é para o filme em tampão interagindo com um derivado de quitosana diferente; (b) Modelo da interação molecular entre derivados de quitosana e DPPC ou DPPG, a partir de imagens de BAM, isotermas de pressão superficial, e espectroscopia SFG. Figura adaptada com a autorização da referência.²⁹

A Figura 12.28 ilustra uma aplicação da espectroscopia SFG ao estudo da interação entre o polissacarídeo aniônico ι -carragena e filmes Langmuir-Blodgett (LB) de um lipídio aniônico (DHP), na presença de íons de Zn^{+2} .³⁰ Na Figura 12.28a estão as estruturas dos filmes investigados, enquanto as Figuras 12.28b e 12.28c mostram os espectros SFG dos filmes na região dos estiramentos CH e estiramentos S-O, respectivamente. No filme (A), 4 camadas LB são depositadas na presença de Zn^{+2} na subfase, resultando em camadas bem empacotadas dos lipídios e um arranjo centrosimétrico das cadeias, cujo sinal SFG é nulo (Figuras 12.28b e 12.28c). Já no filme (B), a última camada LB é transferida a partir de subfase sem Zn^{+2} , mas contendo ι -carragena. Isso resulta em um filme mais expandido e com defeitos *gauche*, pois o espectro SFG das cadeias (Figura 12.28b) não apresenta mais cancelamento e há contribuições dos grupos CH_2 (2850 cm^{-1} , devido aos defeitos *gauche*) e CH_3 (2875 cm^{-1} , devido à menor densidade da última camada). Não há contribuição dos grupos SO_3^- do polissacarídeo ao espectro do filme (B) na Figura 12.28c porque na ausência de íons Zn^{+2} não há transferência da carragena junto com o filme de lipídios, já que ambos são aniônicos e a interação entre eles é repulsiva. Em contraste, no filme (C) a última camada LB é transferida a partir de subfase contendo Zn^{+2} e também ι -carragena, resultando em uma camada mais expandida e com defeitos *gauche*, devido à interação do lipídio com a ι -carragena, mediada pelos íons de Zn^{+2} . O espectro SFG do filme (C) na Figura 12.28c mostra as vibrações do grupo SO_3^- do polissacarídeo, indicando que eles adquiriram uma orientação preferencial devido à interação eletrostática com o filme LB. O mesmo pode ser visto no espectro do filme (C) na Figura 12.28b, onde aparece uma nova contribuição em $\sim 2868\text{ cm}^{-1}$ devido aos grupos CH da carragena, cuja conformação se tornou ordenada pela interação eletrostática.

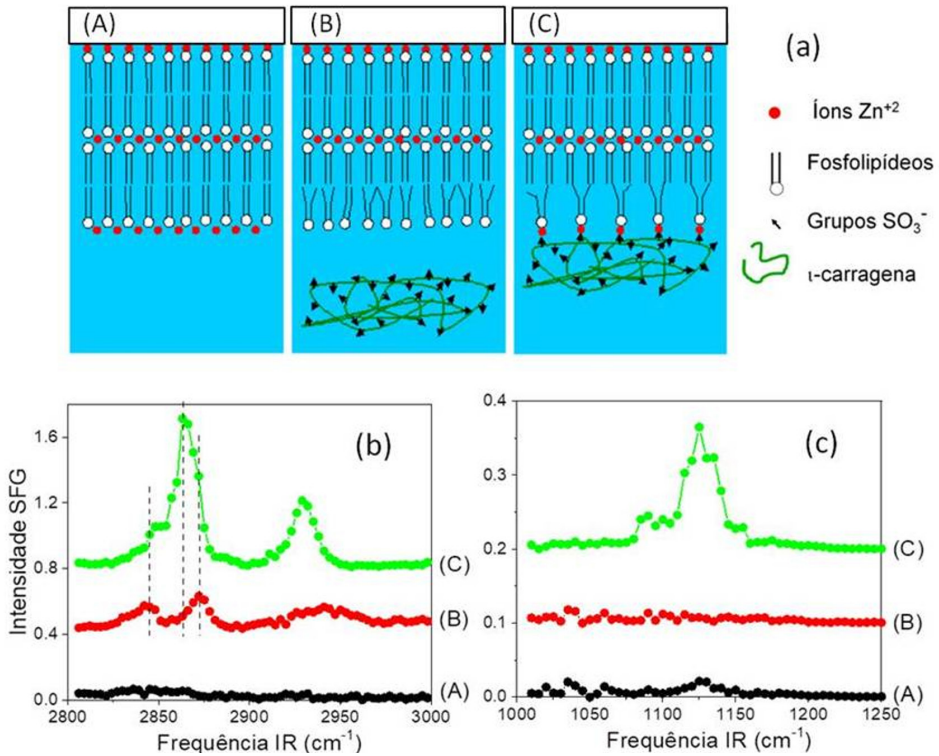


Figura 12.28 – (a) Estruturas dos filmes LB de DHP investigados: (A) 4 camadas transferidas na presença de Zn^{+2} na subfase, sem ι -carragena; (B) a última camada é transferida a partir de subfase contendo ι -carragena, mas sem íons Zn^{+2} ; (C) a última camada é transferida a partir de subfase contendo ι -carragena e íons Zn^{+2} . Espectros SFG dos filmes na região dos estiramentos CH (b) e estiramentos S-O (c). Figura adaptada com a autorização da referência.³⁰

Além de investigar a estrutura das cadeias alquila dos filmes de Langmuir ou LB, é possível sondar vibrações dos grupos polares, que podem eventualmente ter uma orientação preferencial apreciável, resultando em um espectro SFG mensurável. Por exemplo, o espectro SFG dos grupos fosfato do DPPC é sensível ao grau de hidratação dos mesmos, que pode ser alterado pela interação com contra-íons.³¹ Outra característica interessante da espectroscopia SFG é a possibilidade de verificar a estrutura secundária de proteínas imobilizadas ou interagindo com modelos de membrana, ou verificar se a proteína preserva sua estrutura nativa na interface.^{32,33} Isso é feito monitorando-se as bandas amida I, II e III, que são deslocadas em frequência quando ocorrem mudanças na estrutura secundária. O uso da espectroscopia SFG para investigar a interação entre modelos de membrana e proteínas tem grande potencial de aplicação. Pode-se, por exemplo, estudar a interação da membrana com peptídeos de interesse clínico, como os peptídeos antimicrobianos.

12.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM INCIDÊNCIA RASANTE (GIXD)

Tecnologias de espalhamento de raios X utilizando fonte de luz síncrotron podem fornecer informações importantíssimas sobre as propriedades cristalinas da monocamada e interação com moléculas dissolvidas na subfase.³⁴ Há poucos laboratórios no mundo capazes de gerar luz síncrotron, mas o Brasil possui uma das maiores e mais complexas infraestruturas para tal: o síncrotron Sirius, no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Campinas – SP). A difração de raios X em incidência rasante (GIXD) adapta a bem estabelecida difração de raios X para ser aplicada aos filmes de Langmuir.^{35,36} Esse é o principal método para identificação de fases cristalinas em monocamadas, cálculo de parâmetro de rede e determinação da cristalinidade dos filmes.³⁷ Além disso, a técnica permite o estudo da organização molecular através das dimensões da célula unitária de monocamadas, possibilitando determinar também a inclinação de moléculas em relação ao plano da interface ar-água através do perfil de densidade eletrônica ao longo da vertical, $\rho(z)$.

Para realizar esses experimentos a cuba de Langmuir é colocada num compartimento com atmosfera rica em hélio e com janelas transparentes para raios X. A luz monocromática de raios X é então ajustada para incidir na interface ar-líquido em um ângulo de incidência acima do valor de ângulo crítico para reflexão total (⁵). Uma onda evanescente então se propaga ao longo da superfície contendo a monocamada e pode ser difratada lateralmente pelas suas estruturas. A intensidade da difração lateral é monitorada por um detector sensível à posição, sendo medida em função do ângulo de espalhamento vertical α e do ângulo de espalhamento horizontal 2θ . Como em um filme de Langmuir não há periodicidade na direção vertical, a intensidade da luz difratada varia continuamente ao longo do ângulo α de detecção, produzindo a chamada linha de Bragg (*Bragg rod*), em vez de um ponto de difração como no caso de cristais 3D. A Figura 12.29 exibe a configuração experimental para as medidas de GIXD em monocamadas de Langmuir. O vetor de onda do espalhamento Q é escrito em termos de uma componente no plano da superfície Q_{xy} dependendo do ângulo de espalhamento horizontal 2θ e outra componente fora do plano Q_z que depende do ângulo vertical de espalhamento α , como ilustrado na Figura 12.29. A direção da

onda difratada no plano pode ser determinada pelo vetor $Q_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2}$, enquanto

a componente do vetor da onda fora do plano é determinada por $Q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha + \sin \alpha_i)$

. Analogamente aos sistemas 3D de cristalografia tradicional, as linhas de Bragg são então indexadas pelos índices de Miller h e k e os espaçamentos da rede são obtidos

através da relação $d_{hk} = \frac{2\pi}{Q_{xy}}$ e relacionados aos parâmetros de rede a e b para a rede

periódica bidimensional na monocamada. A partir das posições de pico fora do plano

5 Para comprimentos de onda na faixa de Raios X, o índice de refração da maioria dos materiais é ligeiramente menor que 1, de modo que ao incidir do ar com ângulos rasantes à interface, pode ocorrer o fenômeno de reflexão total interna de volta para o ar (e por isso às vezes referida como reflexão total externa).

e do perfil de intensidade das linhas de Bragg (relacionada à transformada de Fourier do perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$), informações sobre a inclinação das cadeias podem ser obtidas (o ângulo de inclinação e sua direção em relação à rede cristalográfica)^{35,36}.

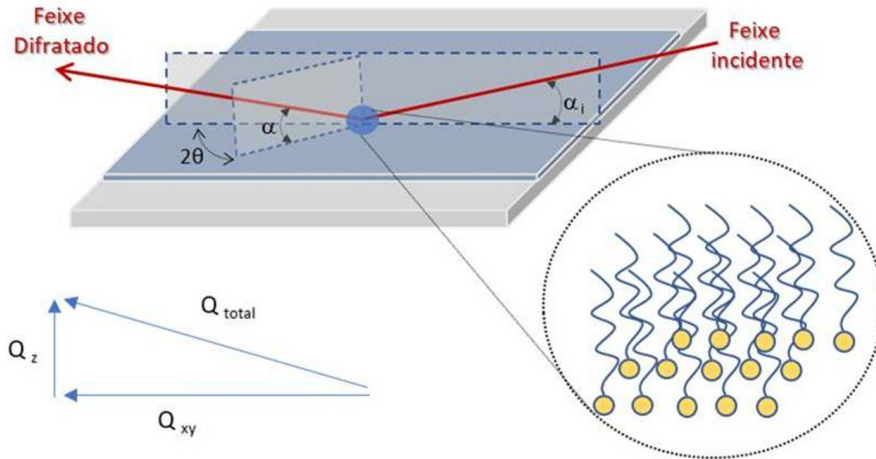


Figura 12.29 – Esquema para a medida GIXD em monocamadas de Langmuir. Os parâmetros monitorados durante o experimento são o ângulo de incidência vertical (α_i), o ângulo de espalhamento horizontal (2θ) e o ângulo de saída vertical (α). A partir desses valores, o vetor de onda no plano é determinado por $Q_{xy} \sim (4\pi / \lambda) \sin(2\theta / 2)$, enquanto o vetor de onda fora do plano é determinado por $Q_z = (2\pi / \lambda) (\sin \alpha + \sin \alpha_i)$. Desses valores são calculados os parâmetros estruturais do empacotamento da monocamada como distância entre os planos cristalográficos d e as dimensões da célula unitária a e b , de acordo com a lei de Bragg.

Ressalte-se que GIXD só pode caracterizar as fases cristalinas de filmes de Langmuir. Quando esse não for o caso, pode-se utilizar a reflectometria de raios X (XRR), na qual se mede a intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência α_i . Na região visível do espectro estamos acostumados a ver o efeito de um filme fino (espessura l da ordem do comprimento de onda λ da luz) de um material espalhado sobre uma interface, que causa interferência construtiva ou destrutiva entre a luz refletida nas interfaces superior e inferior do filme (por exemplo, as manchas coloridas devido a um filme fino de óleo sobre a água). De forma análoga, a variação do coeficiente de reflexão dos raios X em função do ângulo de incidência, $R(\alpha_i)$, ou mais comumente $R(Q_z)$, onde $Q_z = (4\pi / \lambda) \sin \alpha_i$, apresenta oscilações devido a interferências no filme de Langmuir, cuja espessura é comparável ao comprimento de onda dos raios X utilizados. Modelando-se $R(Q_z)$ em função de parâmetros que descrevem o perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$, obtêm-se informações importantes sobre a organização molecular no filme e suas interações com moléculas na subfase.³⁵

A Figura 12.30 mostra a combinação de GIXD e XRR para estudar um filme de Langmuir de ácido araquídico à temperatura ambiente sobre água pura, com medidas realizadas em função da pressão superficial do filme.^{36,38,39} Primeiramente percebe-se que o filme é cristalino, já que se observa GIXD (Figuras 12.30c e 12.30d). A partir

dos picos de difração laterais (Figura 12.30c) pode-se obter a estrutura cristalina e os parâmetros de rede, em função da pressão superficial. A XRR (Figura 12.30a) mostra claramente que os máximos e mínimos de interferência se deslocam para menores Q_z quando a pressão superficial aumenta, indicando que a espessura média do filme aumenta. A partir do perfil de densidade eletrônica $\rho(z)$ modelado (Figura 12.30b), obtêm-se parâmetros como a densidade eletrônica das cadeias, sua espessura, densidade eletrônica do grupo polar, e rugosidade da interface. Esses parâmetros podem ser usados como ponto de partida para uma modelagem mais detalhada do perfil de intensidades das linhas de Bragg (Figura 12.30d), que indica que as cadeias se inclinam na direção dos seus segundos vizinhos, com um ângulo de inclinação que diminui gradualmente de $\sim 30^\circ$ a $\sim 0^\circ$ à medida que a pressão superficial aumenta.

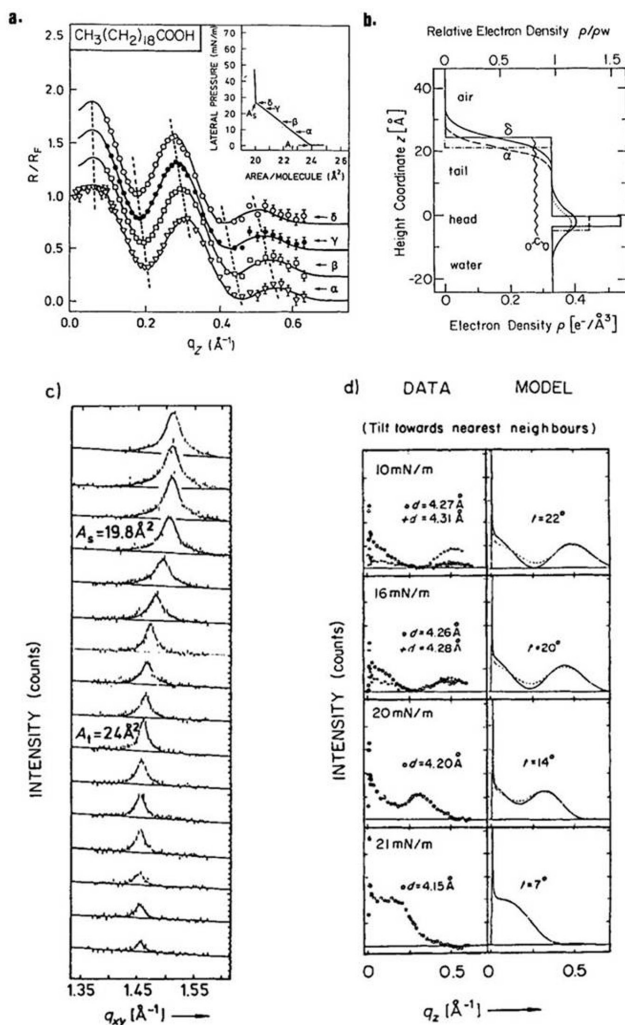


Figura 12.30 – XRR (a) e GIXD (c), (d) para uma monocamada de ácido araquídico (C19COOH) em água pura à temperatura ambiente. Em (a) a XRR é medida em função da pressão superficial ($\alpha \rightarrow \delta$, no inserto), e (b) ilustra o perfil de densidade eletrônica utilizado para modelar a medida de XRR. A GIXD lateral é mostrada em (c), enquanto (d) mostra o perfil de intensidades das linhas de Bragg. Figura adaptada com a autorização das referências.^{38,39}

12.13 TRANSFERÊNCIA DE FILMES DE LANGMUIR PARA SUPORTES SÓLIDOS: LANGMUIR-BLODGETT E LANGMUIR-SCHAEFER

12.13.1 FUNDAMENTOS

As moléculas anfifílicas têm propriedades que permitem transferência dos filmes monomoleculares na interface ar-água sobre substratos sólidos. Com o sistema de barreiras móveis mantendo a pressão superficial constante, a monocamada pode ser transferida. Pode ser pelo método vertical, denominado Langmuir-Blodgett, em que o substrato passa verticalmente pela monocamada, ou pela deposição horizontal, chamada Langmuir-Schaefer, em que o substrato toca horizontalmente a monocamada. Combinando a deposição vertical e horizontal tem-se a formação de filmes Langmuir-Blodgett-Schaefer com a primeira camada sendo depositada pela técnica Langmuir-Blodgett e a segunda deposição por Langmuir-Schaefer. Essas são técnicas versáteis que permitem fabricar filmes com controle da espessura e da organização das moléculas.^{40,41}

Os filmes obtidos por deposição vertical são os filmes Langmuir-Blodgett em homenagem ao pioneirismo de Katherine Blodgett pelo desenvolvimento da técnica de deposição sequencial, publicada em 1934. Especialmente após a primeira conferência internacional de filmes Langmuir-Blodgett, a técnica vem sendo usada em diferentes áreas de pesquisa com potencial reconhecido no final do século XX.^{42,43} Langmuir-Schaefer também é um termo em homenagem ao primeiro trabalho de deposição horizontal ao Schaefer e seu mentor, devido ao sucesso na deposição horizontal de proteínas, pepsina e urease, em 1938.⁴⁴ É na Cuba de Langmuir, também denominada de balança de filmes de Langmuir, onde ocorre a transferência dos filmes “flutuantes” para o substrato, como apresentado na Figura.^{12.31} O equipamento tem um braço com mecanismo automático que permite movimentar com velocidade controlada o substrato e um sistema que permite avaliar e controlar o estado da monocamada pela isoterma de pressão de superfície. Para os filmes LB a cuba de Langmuir contém um poço que permite a imersão e acomodação do substrato. Há variações de cubas com dois compartimentos, que permitem a transferência alternada de dois materiais diferentes.

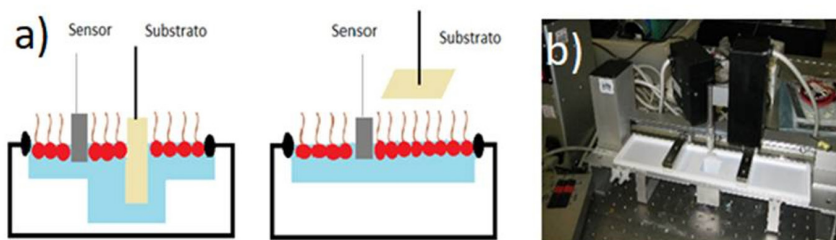


Figura 12.31 – Cubas de Langmuir. a) Esquema com alavanca (dipper) para deposição Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer; e b) Fotografia da cuba de Langmuir.

O primeiro passo para o preparo desses filmes é a obtenção de homogeneidade e estabilidade para os filmes de Langmuir (vide filmes de Langmuir). Avaliar o nível de empacotamento das moléculas a partir do comportamento da isoterma de pressão de superfície em temperatura constante é uma etapa essencial.⁴⁵ Para a transferência Langmuir-Blodgett é necessário que as moléculas estejam verticalmente orientadas e mantenham a orientação, ou seja, na fase sólida, durante a transferência. Com tal transferência há uma tendência de decréscimo da pressão superficial que precisa então ser mantida com o sistema de controle da cuba de Langmuir. A relação entre a variação da área da monocamada e a área depositada é denominada como taxa de transferência (Barlow).

$$\tau = \frac{\text{variação da área da monocamada}}{\text{área do substrato recoberta}} \quad (12.29)$$

A taxa de deposição é um diagnóstico da deposição⁴⁶ e indica a qualidade da transferência. A taxa igual a 1 indica que a monocamada transferida tem a mesma área por molécula ocupada na interface ar-água. Considerando monocamadas estáveis e sem reorganização significativa durante o processo, valores entre 0,95 e 1,05 designam transferências bem-sucedidas. Para diversas transferências, valores semelhantes são decorrentes de adequada organização da monocamada a cada processo e valores significativamente diferentes indicam que o filme tem baixa qualidade. Monocamadas rígidas são mais difíceis de transferir. Uma camada é depositada a cada emersão e imersão do substrato. Na emersão, a monocamada depositada tem o grupo polar voltado ao substrato enquanto na imersão são as cadeias hidrofóbicas (cauda) que estão junto ao substrato. Podemos ter diferentes arquiteturas dos filmes LB, como mostrado na Figura 12.32, obtidas com diferentes processos de deposição.⁴⁶ Os filmes tipo Y são os mais comuns, com as moléculas organizadas com a configuração cabeça-cabeça, cauda-cauda. Quando depositados sobre substratos hidrofílicos, a primeira deposição ocorre com a retirada do substrato da subfase e as seguintes com sucessivas entradas e retiradas do substrato. Nos filmes LB tipo X e Z a deposição ocorre apenas na imersão (X) ou emersão (Z).⁴⁰ A espessura depende do número de camadas depositadas e das dimensões das moléculas que formam o filme.⁴⁵

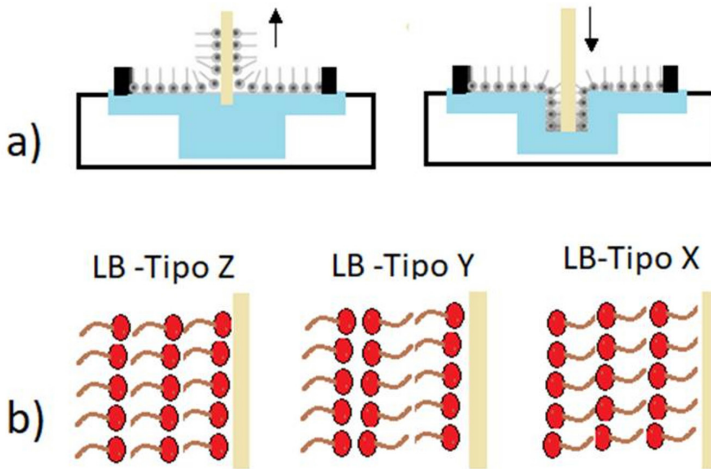


Figura 12.32 – Esquema para formação de filmes LB com diferentes arquiteturas e propriedades.

No método Langmuir-Schaefer, ilustrado na Figura 12.33, não há um controle efetivo da quantidade de material depositado no substrato. Também não se determina se toda superfície é realmente recoberta quando em contato com a água. Para esses filmes é importante usar uma rede para evitar que gotas de águas não sejam transferidas junto com a monocamada. Quando isso ocorre, a área dessa gota é recoberta também com uma camada de moléculas anfifílicas e, se a gota evapora lentamente, essas moléculas permanecem no substrato. Uma alternativa ao uso da rede é empregar um jato de gás inerte para secar o filme. A deposição por Langmuir-Schaefer é pouca utilizada, com exceção da deposição de proteínas.

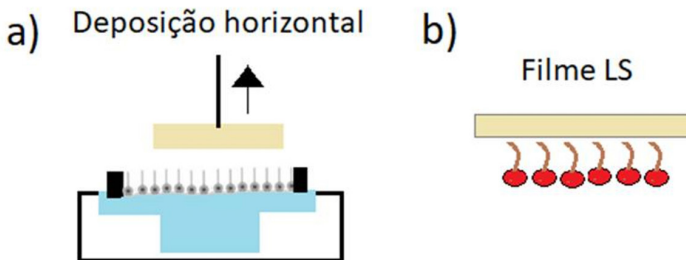


Figura 12.33 – Representação esquemática da deposição horizontal de filmes Langmuir-Schaefer.

12.14 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES LANGMUIR-BLODGETT

Um fator importante para obter filmes de qualidade é a adesão da primeira camada ao substrato, crucial para as demais deposições. Isso depende do material a ser depositado, do substrato, do tempo de deposição e secagem. Os materiais a serem depositados devem combinar várias propriedades, como solubilidade em solvente or-

gânico, estabilidade como filmes de Langmuir, orientação e compactação adequada.⁴⁵ Moléculas anfifílicas são ideais para deposição de filmes LB (vide filmes de Langmuir). Quando têm longas cadeias podem ser empregadas como adjuvantes, ou seja, permitem a deposição conjunta com moléculas não anfifílicas.⁴⁷ Materiais dissolvidos na subfase podem também ser incorporados nos filmes sólidos devido a interações ou reações químicas entre as espécies dissolvidas e o grupo polar das moléculas da monocamada.⁴⁵ Substratos altamente hidrofóbicos ou hidrofílicos são ideais para os filmes LB, incluindo vidros, metais, polímeros, a mica, grafite e o quartzo. A escolha dependerá do filme desejado e da técnica de caracterização. Para filmes tipo Y, o substrato deve ser hidrofílico e posicionados dentro da subfase, e para tipo X, hidrofóbico e posicionado acima da monocamada. Para caracterização, quartzo é usado para estudo por espectroscopia UV-Vis, mica para microscopias, CaF_2 e metais para espectroscopias no infravermelho – transmitância e refletância, respectivamente.⁴⁵ Sabe-se que as interações entre o grupo polar e o substrato tendem a ser bem diferentes daquelas entre a superfície da água (subfase) e do grupo polar, o que pode causar mudanças estruturais. Nesse sentido, o controle da velocidade de deposição pode auxiliar na transferência.⁴⁸

Além dos fatores destacados, a temperatura, a composição e pH da subfase e a pressão de superfície podem ser alterados para assegurar a reprodutibilidade dos filmes LB.⁴⁵ Esses filmes podem ser investigados quanto a várias propriedades, como espessura, orientação molecular e empacotamento, cobertura e topologia da superfície, composição química e propriedades óticas e elétricas por diversas técnicas como UV-Vis, FTIR, AFM, PM-IRRAS. Por apresentarem construção com organização em nível molecular e possibilidade de diferentes arquiteturas, os filmes LB podem ser usados em sensores de gás, biossensores, dispositivos óticos não lineares e piezoelétricos.^{40,49}

Para estudar filmes LB na escala nanoscópica, podem-se empregar microscopias de varredura de sonda, como a microscopia de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscopy, cujo funcionamento é ilustrado na Figura 12.³⁴ Propriedades de filmes LB que podem ser estudadas incluem adesão, lubrificação, corrosão, além da formação de biomembranas.⁵⁰ Em AFM, uma sonda (tip) faz uma varredura superficial da amostra e a atração gera deflexões enviadas ao detector e convertidas por softwares em uma imagem topográfica. A medida das forças entre a sonda e a amostra por deflexão da sonda é realizada com um feixe de laser incidindo sobre a haste flexível (cantiléver) onde está a sonda que interage com a amostra deslocada sobre a superfície com auxílio de scanner piezoelétrico. Quando há irregularidades na amostra, o cantiléver se move desviando a luz do laser para o fotodetector. As mudanças na saída do fotodetector são usadas para ajustar, na direção z, o deslocamento da cerâmica piezoelétrica (escâner) de forma a manter a deflexão constante a cada ponto (x,y). Com a varredura em função dessas coordenadas forma-se a imagem tridimensional. Existem vários modos de funcionamento de AFM, relacionados com a força da interação sonda-amostra e como é aferida. Ao aproximar-se da amostra a sonda será atraída por forças como as de Van der Waals. Essas aumentam até uma determinada aproximação em que as forças repulsivas resultantes dos orbitais eletrônicos dos áto-

mos tornam-se predominantes. Devido a essas regiões de contato e não contato, tem-se AFM de contato, AFM de não contato e AFM de contato intermitente.^{51,52}

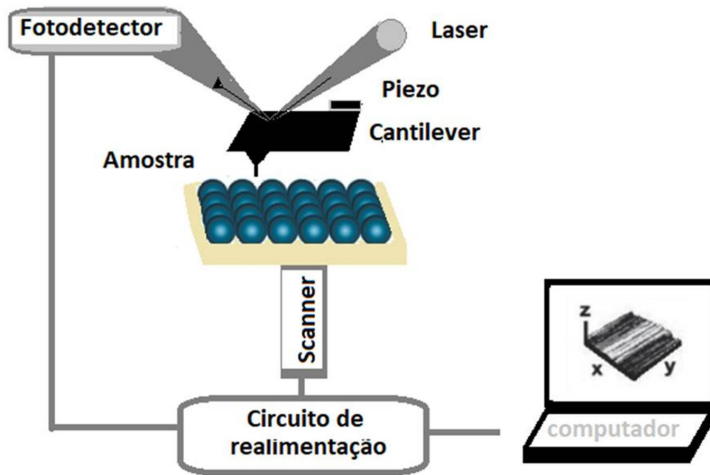


Figura 12.34 – Componentes básicos para obter imagens de AFM.

Para obter imagens AFM em filmes LB, a deposição deve ser feita em substrato plano, limpo, não corrosivo e inerte. AFM pode varrer qualquer tipo de material, assim metais, semimetals, semicondutores e não condutores podem ser usados. Substratos de LB frequentemente usados para AFM são mica, silício e vidro, especialmente a mica que apresenta maior homogeneidade, ou seja, é menos rugosa.⁵⁰ A escolha do substrato é relevante uma vez que as moléculas no filme podem ser direcionadas por forças de adesão. Os estudos de AFM permitem determinar a espessura do filme LB com alta precisão, normalmente revelando um aumento da rugosidade com o número de camadas depositadas.⁵³ Servem, também, para verificar a formação de grãos na transferência e deposição não homogênea.⁵⁴ Com AFM, observou-se a distribuição específica de proteínas,⁵⁵ e foram investigadas propriedades mecânicas que dependem do empacotamento e temperatura do preparo da monocamada,⁵⁶ entre outras características.^{57,58}

Há um modo de funcionamento do AFM que permite determinar as propriedades nanomecânicas de um filme LB. Trata-se da espectroscopia de força atômica, em que se mede a força de interação entre a sonda e a amostra em função da distância entre elas. A sonda pode ser funcionalizada para estudar interações intermoleculares, e a amostra pode ser colocada num recipiente com líquido. Nesse último caso, pode-se determinar forças de solvatação de líquidos, forças de entropia no estiramento de polímeros ou desdobramento de proteínas. Por exemplo, a técnica pode ser usada em bicamadas lipídicas que simulam uma membrana celular, com o objetivo de estimar a força necessária para romper a membrana.⁵⁹ Imagens de AFM e medidas de força podem ser combinadas para fornecer um mapa da biomembrana ou superfície celular.⁶⁰ Mais informações a respeito dessa técnica estão no Capítulo 15.

12.15 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de moléculas adsorvidas na interface na forma de filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett auxilia na compreensão e na identificação de interações moleculares presentes nos sistemas investigados, com o auxílio das técnicas de caracterização descritas. Dessa forma, o entendimento adquirido no nível molecular pode colaborar para a interpretação de mecanismos de interação bem como para o aperfeiçoamento de algum processo já empregado, por exemplo, no uso de biomoléculas em membranas biológicas, em sensores e em biossensores. Tais descobertas trazem, portanto, contribuições importantes não só para os campos da Química e da Física de interfaces, mas também para as áreas das biociências, nanomateriais e nanodispositivos.

12.16 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Defina o que são agentes anfifílicos, e explique a ação deles do ponto de vista molecular e termodinâmico em interfaces.

Questão 2

Explique como filmes de Langmuir podem ser usados como modelos de membranas.

Questão 3

Pelo artigo, explique como Benjamin Franklyn forneceu os primeiros relatos de um filme de Langmuir.

Questão 4

Das substâncias a seguir, todas no estado líquido, mediu-se a tensão da interface líquido-ar:

Sustância	Tensão Superficial a 20 oC (mN/m)
Mercúrio	465,0
Água	72,8
Acetona	23,7
Hexano	18,4
Etanol	22,3

Explique a diferença entre os valores encontrados de tensão superficial.

Questão 5

Explique como o efeito Marangoni facilita a transferência de monocamadas de Langmuir para suportes sólidos na forma de filmes de Langmuir-Blodgett.

Questão 6

A microscopia com luz com particular polarização em um determinado ângulo de incidência é perfeitamente transmitida, não tendo reflexão e denominada microscopia no ângulo de Brewster. Explique essa homenagem ao físico escocês David Brewster

Questão 7

Considerando filmes de Langmuir em subfase aquosa qual o ângulo de polarização, o ângulo de Brewster utilizado na microscopia?

Questão 8

Quais as vantagens do uso da microscopia do ângulo de Brewster para os filmes de Langmuir?

Questão 9

As moléculas anfífilas têm propriedades que permitem transferência dos filmes monomoleculares na interface ar-água sobre substratos sólidos. Explique a diferença da deposição pelo método Langmuir-Blodgett e Langmuir-Schaefer.

Questão 10

Para filmes Langmuir-Blodgett explique o significado da taxa de deposição.

Questão 11

Cite a característica do substrato e explique o processo de deposição para os filmes de Langmuir-Blodgett tipo X e tipo Y.

Questão 12

Quais fatores podem ser investigados na formação dos filmes de Langmuir-Blodgett

Questão 13

Para estudar filmes LB na escala nanoscópica, a microscopia de força atômica pode ser utilizada. Para o uso dessa caracterização o filme LB deve ser obtido em quais substratos?

REFERÊNCIAS

1. Maget-Dana, R.; Harnois, I.; Ptak, M.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1989, 981, 309.
2. Pockels, A.; *Nature* 1891, 46, 437.
3. Pockels, A.; *Nature* 1891, 46, 418.
4. Langmuir, I.; *Journal of the American Chemical Society* 1917, 39, 1848.
5. Blodgett, K. B.; *Journal of the American Chemical Society* 1934, 56, 495.

6. Davis, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press, 1963.
7. Mannheimer, W. A. *Microscopia dos Materiais -Uma introdução*; E- papers: Rio de Janeiro, 2002.
8. Young, M. *Optica e Lasers*; EdUSP, 1998.
9. Vollhardt, D.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2014, 19.
10. Daeear, W.; Mahadeo, M.; Prenner, E. J.; *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 2017, 1859.
11. Hidalgo, A. A.; Caetano, W.; Tabak, M.; Oliveira, O. N.; *Biophysical Chemistry* 2004, 109.
12. Ceridório, L. F. *Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos*, Universidade de São Paulo, 2011.
13. Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H.; *The Journal of Chemical Physics* 1983, 79, 3701.
14. Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H.; *The Journal of Chemical Physics* 1986, 85.
15. Paudyal, S.; Sharma, S. K.; da Silva, R. L. C. G.; Mintz, K. J.; Liyanage, P. Y.; Al-Youbi, A. O.; Bashammakh, A. S.; El-Shahawi, M. S.; Leblanc, R. M.; *Journal of Colloid and Interface Science* 2020, 564, 254.
16. Crawford, N. F.; Micic, M.; Orbulescu, J.; Weissbart, D.; Leblanc, R. M.; *Journal of Colloid and Interface Science* 2015, 453.
17. Vaidyanathan, S.; Patterson, L. K.; Moebius, D.; Gruniger, H. R.; *The Journal of Physical Chemistry* 1985, 89.
18. Blaudez, D.; Turllet, J.-M.; Dufourcq, J.; Bard, D.; Buffeteau, T.; Desbat, B.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 1996, 92, 525.
19. Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turllet, J. M.; *Applied Spectroscopy* 1991, 45, 380.
20. Blaudez, D.; Buffeteau, T.; Cornut, J. C.; Desbat, B.; Escafre, N.; Pezolet, M.; Turllet, J. M.; *Applied Spectroscopy* 1993, 47, 869.
21. Lambert, A. G.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J.; *Applied Spectroscopy Reviews* 2005, 40.
22. Miranda, P. B.; Shen, Y. R.; *Journal of Physical Chemistry B* 1999, 103, 3292.
23. Shen, Y. R. *Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy*; Cambridge University Press, 2016
24. Boyd, R. *Nonlinear Optics*; 3rd ed.; Academic Press, 2008.
25. Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications.*; VCH: Weinheim, 1995.

26. Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R.; *Physical Review Letters* 1987, 59.
27. Miranda, P. B.; Pflumio, V.; Saijo, H.; Shen, Y. R.; *Thin Solid Films* 1998, 327–329.
28. Volpati, D.; Aoki, P. H. B.; Alessio, P.; Pavinatto, F. J.; Miranda, P. B.; Constantino, C. J. L.; Oliveira, O. N.; *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, 207.
29. de Oliveira Pedro, R.; Pereira, A. R.; Oliveira, O. N.; Miranda, P. B.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2020, 192.
30. Nobre, T. M.; Silva, H. D. S. E.; Furriel, R. P. M.; a. Leone, F.; Miranda, P. B.; Zaniquelli, M. E. D.; *Journal of Physical Chemistry B* 2009, 113, 7491.
31. Casillas-Ituarte, N. N.; Chen, X.; Castada, H.; Allen, H. C.; *The Journal of Physical Chemistry B* 2010, 114.
32. Liu, Y.; Jasensky, J.; Chen, Z.; *Langmuir* 2012, 28.
33. Fu, L.; Wang, Z.; Yan, E. C. Y.; *International Journal of Molecular Sciences* 2011, 12.
34. Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Helm, C. A.; Laxhuber, L. A.; Möhwald, H.; *Physical Review Letters* 1987, 58.
35. Kjaer, K.; *Physica B: Condensed Matter* 1994, 198.
36. Als-Nielsen, J.; Jacquemain, D.; Kjaer, K.; Leveiller, F.; Lahav, M.; Leiserowitz, L.; *Physics Reports* 1994, 246.
37. Stefaniu, C.; Brezesinski, G.; Möhwald, H. *Advances in Colloid and Interface Science* 2014, 208, 197–213.
38. Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Helm, C. A., Tippman-Krayer, P., & Möhwald, H. (1989). *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8), 3200-3206.
39. Tippmann-Krayer, P., & Möhwald, H. (1991). *Langmuir*, 7(10), 2303-2306.
40. Da Roz, A. L.; Leite, F. de L.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N. de *Nanoestruturas - Princípios e aplicações*; Elsevier, Brasil, 2016.
41. Monteiro, W. A. *Neutron Scattering*; IntechOpen.; Rijeka - Croatia, 2016.
42. Blodgett, K. B.; *Langmuir*, I.; *Physical Review* 1937, 51.
43. *Langmuir-Blodgett Films*; Barlow, W. A., Ed.; Elsevier, 1980.
44. Lvov, Y.; Helmuth, M. *Architecture Interfacing Molecular Assemblies and Immobilization Biotechnology*; Headquarters ed.: New York, EUA, 2000.
45. *Langmuir-Blodgett films*; Roberts, G., Ed.; Plenum Press.
46. Schwartz, D. K.; *Surface Science Reports* 1997, 27, 245.

47. HUSSAIN, S. A.; BHATTACHARJE, D.; *Modern Physics Letters B* 2009, 23, 3437.
48. Ulman, A. *An introduction to ultrathin from Langmuir-Blodgett to Self Assembled*; Academic P.; London, UK, 1991.
49. Ferreira, M.; Caetano, W.; Itri, R.; Tabak, M.; Oliveira, O. N.; *Quimica Nova* 2005, 28, 502.
50. Derose, J. A.; Leblanc, R. M.; *Surface Science Reports* 1995, 22, 73.
51. Da Roz, A. L.; Leite, F. de L.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N. de *Técnicas de caracterização -Princípios e Aplicações -Coleção Nanociência e Nanotecnologia*; Elsevier, 2016.
52. Toma, H. E. *Nanotecnologia Molecular -Materiais e Dispositivos; 1a Edition.*; Bluscher, 2016.
53. Constantino, C. J. L.; Dhanabalan, A.; Cotta, M. A.; Pereira-da-Silva, M. A.; Curvelo, A. A. S.; Oliveira, J.; *Holzforchung* 2000, 54, 55.
54. Chi, L. F.; Fuchs, H.; Johnston, R. R.; Ringsdorf, H.; *Thin Solid Films* 1994, 242, 151.
55. Fujiwara, I.; Ohnishi, M.; Seto, J. 1992, 2219.
56. Oishi, Y.; Umeda, T.; Kuramori, M.; Suehiro, K.; *Langmuir* 2002, 18, 945.
57. Srivastava, S.; Basu, J. K.; Sprung, M.; Wang, J.; *The Journal of Chemical Physics* 2009, 130.
58. Bourdieu, L.; Ronsin, O.; Chatenay, D.; *Science* 1993, 259.
59. Garcia-Manyes, S.; Domènech, Ò.; Sanz, F.; Montero, M. T.; Hernandez-Borrell, J.; *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes* 2007, 1768, 1190.
60. Jena, B. P.; Hiorber, H. J. . *Force Microscopy -Applications in Biology and Medicine*; Wiley -Liss, 2006.

SOBRE OS AUTORES



Adriano Lopes de Souza: Professor Adjunto da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) campus de Araras. Bacharel em Química (2002) pela Universidade de São Paulo (USP), Mestre (2005) e Doutor (2010) em Físico-Química pela USP. Realizou estágio de Pós-Doutoramento (2010-2015) no Instituto de Física de São Carlos da USP (IFSC -USP). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Físico-Química e Físico-Química Inorgânica, atuando principalmente nos seguintes temas: filmes automontados, processo sol-gel, monocamadas de Langmuir, filmes de Langmuir-Blodgett,

fotocromismo e polioxometalatos do tipo Keggin.



Diogo Volpati: Licenciatura em Física pela FCT-UNESP de Presidente Prudente-SP, com mestrado e doutorado em Ciência & Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT-UNESP. Durante a pós-graduação realizou estágios na University of Windsor (Canada) na área de espectroscopia vibracional e eletrônica. Pós-doutorados no IFSC-USP (Brasil), na Durham University (Inglaterra) (BEPE/FAPESP e na Mittuniversitetet (Suécia). Experiência empresarial na Sol Voltaics AB com filmes formados a partir de coloides contendo nanofios III-V de semicondutores inorgânicos. Atualmente,

é pesquisador na Lund University – SE trabalhando com desenvolvimento de nanotubos para transfecção celular. Interessado em pesquisa interdisciplinar focada em superfícies e interfaces, nanofabricação e suas consequências no desempenho final de dispositivos como fotovoltaicos, biossensores, sistemas miméticos etc.



Luciano Caseli: Professor Associado da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), lecionando na área de Físico-Química e Química Geral. Bacharel (1998), Licenciado (1998), Mestre (2001) e Doutor (2005) em Química pela Universidade de São Paulo (USP), atuando na área de Físico-Química de Coloides e Superfícies. Pós-Doutorado no Instituto de Física de São Carlos – USP (2005-2008), atuando na área de Física da Matéria Condensada e Nanomateriais. Realizou estágios internacionais de pesquisa durante o doutorado na Universidade de Miami (2004) e Universidade Nacional de Córdoba (2003). Especialista nas áreas de Físico-Química de Superfícies, Coloides e Biofísica, sua área de pesquisa envolve a interação de substâncias bioativas com modelos de biomembranas e a fabricação de dispositivos nanoestruturados por meio das técnicas de Langmuir e Langmuir-Blodgett.



Lucinéia Ferreira Ceridório: Professora Adjunta da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), no Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Departamento de Química, Licenciada em Química (2000) pela Universidade Federal de São Carlos, Mestre em Interunidades Química, Física e Ciência de Materiais (2004), Doutora em Ciências (2011) pela Universidade de São Paulo (IFSC -USP). Pós-Doutorado em Físico-Química de Superfícies. (2012-2013). Sua área de pesquisa envolve estudo em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett e o ensino de nanociência e nanotecnologia. Revisora de periódicos na área de Ensino de Ciências e Química de Coloides e Interfaces. Orientadora no Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciência e Matemática (PECMA-UNIFESP).



Paulo Barbeitas Miranda: Professor Associado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC -USP). Bacharel em Física (1991) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1991). Mestre (1994) e Doutor (1998) em Física pela University of California – Berkeley, onde trabalhou com espectroscopia não linear de interfaces. Realizou pós-doutoramento na University of California – Santa Barbara, onde trabalhou com espectroscopia ultrarrápida de polímeros conjugados. Foi contratado como Professor Doutor no IFSC-USP em 2003, onde tornou-se Professor Associado em 2015. Vem atuando principalmente em físico-química de interfaces, utilizando espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces (adsorção de polieletrólitos, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, monocamadas automontadas, eletrocatalise e interação de água e óleo com minerais).



Thatyane Morimoto Nobre: Graduação em Química com Habilitação em Química Tecnológica pela Universidade de São Paulo-FFCLRP (2002). Doutorado no Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides (FFCLRP-USP) (2007) estudando a interação entre carragenanas (e outros polissacarídeos) e substâncias anfifílicas. Essa área de interesse se expandiu em seu Pós- Doutorado no Grupo de Biofísica Molecular do Instituto de Física de São Carlos- USP (2010), com o estudo da Interação de Lectinas com Sistemas Biomiméticos de Membrana. Pesquisadora Visitante no Department of Molecular and Cell Biology, University of California, Berkeley, (2013) empregando modelos de membrana para avaliar o fenômeno de super-resistência em bactérias Gram-negativas e a correlação entre a estrutura da membrana externa com a susceptibilidade de tais bactérias. Pesquisadora no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos-USP através do Programa de Atração de Jovens Talentos do Exterior ao Brasil (2016). Atualmente atua como consultora científica em projetos desenvolvidos nas áreas de pesquisa citadas.



Osvaldo N. Oliveira Jr. é professor titular do Instituto de Física de São Carlos, USP, doutor pela University of Wales, Bangor, Reino Unido, e Doutor Honoris Causa da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. É membro da Academia Brasileira de Ciências e da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, e editor executivo da revista ACS Applied Materials & Interfaces. Suas principais áreas de atuação são em filmes orgânicos nanoestruturados, e processamento de línguas naturais.

CAPÍTULO 13

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM LASER DE PULSOS ULTRACURTOS

Cleber Renato Mendonça,¹ Gustavo Foresto Brito de Almeida,² Sabrina Nicoleti Carvalho dos Santos,¹ Kelly Tasso de Paula,¹ Nathália Beretta Tomazio,³ Adriano José Galvani Otuka,¹ Leonardo de Boni¹

13.1 INTRODUÇÃO

O processamento de materiais com laser de pulsos ultracurtos tem despertado enorme atenção devido à sua alta precisão e resolução na produção de estruturas tridimensionais microscópicas que podem ser volumetricamente confinadas, causando ainda danos colaterais pouco significativos.^{1,2} Tais métodos vêm se tornando bastante difundidos graças ao aumento da disponibilidade de sistemas laser de pulsos ultracurtos, os quais oferecem ainda enorme gama de parâmetros para o controle do processamento, como alteração a duração de pulso, distintos comprimentos de ondas, controle na taxa de repetição do laser e distintas faixas de energia de pulso.¹ Assim,

1 Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

2 Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG

3 Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

pulsos ultracurtos vêm sendo amplamente utilizados no processamento avançado de materiais, visando diversas aplicações tecnológicas.¹⁻⁸ Basicamente, no processamento de materiais a laser, um feixe laser é focalizado de forma a se produzir altas intensidades luminosas. Particularmente, quando pulsos laser ultracurtos são utilizados, as intensidades são altas o bastante para que ocorram interações não lineares da luz com a matéria⁹, que levam a alterações no material alvo. A natureza não linear da excitação confina espacialmente a mudança induzida no material ao volume focal. Este confinamento espacial, combinado com varredura do feixe laser ou a movimentação da amostra, torna possível a fabricação de microestruturas geometricamente complexas, permitindo, por exemplo, a produção desde guias de ondas em materiais especiais, até estruturas tridimensionais complexas^{1,2,10}.

No que se refere ao processamento de materiais com pulsos ultracurtos, diferentes metodologias podem ser utilizadas, dependendo do tipo de resultado que se deseja alcançar. Por exemplo, laser de pulsos ultracurtos podem ser utilizados para ocasionar a ablação de material, ou seja, produzir uma remoção controlada de material, operando como um tipo de usinagem a laser.² Nessa mesma direção, a técnica pode levar à modificação das propriedades estruturais dos materiais, alterando, por exemplo, seu índice de refração.¹ Geralmente, esse tipo de técnica é denominado de microfabricação (*micromachining* em inglês) com pulsos ultracurtos, por permitir resolução micrométrica ou submicrométrica, ou escrita direta a laser (*direct laser writing* em inglês). A utilização de lasers pulsados permite ainda uma outra abordagem, denominada de transferência direta a laser (do inglês *laser induced forward transfer*).¹¹ Nesse processo, que também se trata de um método de escrita direta a laser, a irradiação de um substrato contendo um filme com um dado material (doador) causa uma ejeção precisa do mesmo para um outro substrato (aceitador), o qual está posicionado muito próximo ao doador. A transferência direta a laser de pulsos ultracurtos tem permitido a confecção desde contatos para sensores até microelementos ópticos.

Além do uso de pulsos de laser ultracurtos para ablação, modificação ou transferência de materiais, há ainda uma outra metodologia que possibilita a construção de estruturas tridimensionais. Essa abordagem, chamada de polimerização por absorção multifotônica,^{4,12} propicia resolução em escala nanométrica, permitindo a produção de estruturas complexas. A absorção multifotônica induz, via uma excitação não linear de um fotoiniciador, a polimerização de uma resina numa região espacial extremamente pequena. Além disso, ao selecionar diferentes fotopolímeros e fotoiniciadores, pode-se incorporar materiais dopantes na formulação da resina, incluindo corantes, metais e cerâmicas, controlando assim as propriedades físicas da estrutura final.^{2,4,8,13}

Técnicas de processamento de materiais com pulsos ultracurtos vem sendo exploradas em diferentes tipos de materiais, desde vidros e cristais até compostos orgânicos e poliméricos.^{1,4-6} Particularmente, polímeros são materiais que têm despertado grande interesse em diferentes áreas do conhecimento, visando aplicações que vão desde a eletrônica até biomedicina, passando por óptica e fotônica.^{2,4,5} Esses materiais oferecem também grande flexibilidade para a otimização de suas propriedades físicas através da manipulação de sua estrutura.

Neste capítulo, nos concentramos na utilização de lasers de pulsos ultracurtos no processamento de materiais poliméricos. Especificamente, serão apresentados aspectos fundamentais e experimentais a respeito das técnicas de microfabricação, transferência direta a laser e polimerização por absorção de dois fótons, bem como exemplos de aplicações implementadas com estas metodologias em sistemas poliméricos.

13.2 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS COM PULSOS LASER

13.2.1 FUNDAMENTOS BÁSICOS DA ABLAÇÃO E MODIFICAÇÃO

O processamento de polímeros com pulsos laser é amplamente empregado em diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologia dada a sua capacidade de produzir estruturas nano e micrométricas, tanto na superfície quanto no volume desses materiais.¹ Essa técnica se baseia na quebra óptica, fenômeno esse que recebe o nome devido à produção de danos estruturais permanentes causados pela deposição de energia do campo óptico (campo eletromagnético) que gera uma elevada densidade de elétrons excitados, os quais transferem energia para a rede do material. O resultado do processamento a laser pulsado de materiais é altamente dependente de parâmetros experimentais como, por exemplo, energia, duração do pulso, taxa de repetição do laser e comprimento de onda do laser (energia do fóton), abertura numérica da lente convergente e a velocidade de varredura. Mas, também apresenta relação direta com as propriedades ópticas e térmicas dos materiais, tais características ditam a resposta do meio quando irradiados com pulsos lasers.

Grande parte do destaque e relevância da técnica de processamento de materiais a laser pulsado, especialmente com pulsos curtos da ordem de centenas de femtossegundos (10^{-15}),¹⁴ se dá pela sua excelente seletividade espacial que é garantida principalmente por dois fatores. O primeiro diz respeito à escala temporal com que a energia do campo óptico é depositada no material, que é muitas ordens de grandeza menor que os tempos característicos de relaxação desta energia para a rede atômica e dos processos de termalização. Devido à curta duração dos pulsos, a energia do pulso é transferida para a configuração eletrônica do material, deixando os elétrons altamente aquecidos, enquanto a rede atômica do material permanece inalterada. Um tempo depois que o pulso deixa de interagir com o material é quando os elétrons fortemente excitados começam a transferir a energia acumulada para os íons, dando início ao processo de termalização e difusão do calor em um cenário de condições extremas e fora de equilíbrio termodinâmico.

O segundo fator é devido ao fato de que processos ópticos não lineares se tornam significativos para os mecanismos de absorção de luz nesses regimes de altas intensidades frequentemente alcançadas em pulsos curtos. Na absorção linear, ilustrada na Figura 13.1(a), um elétron é promovido de um estado fundamental para um estado excitado pela absorção única de um fóton, que deve possuir energia $\hbar\omega$ maior ou

igual a energia do *gap*, E_g , entre os estados. Diferentemente no regime linear, a absorção não linear envolve a ação combinada de fótons, os quais, individualmente, têm energia menor que a E_g . A ionização não linear ocorre majoritariamente por meio de três mecanismos. Na ionização multifotônica, representada na Figura 13.1(b), um único elétron da banda de valência absorve simultaneamente um número de fótons até ser transferido para a banda de condução. Tal ionização multifotônica só é permitida se a soma de todos os fótons participando no processo for igual ou maior que a energia do *gap*. Um outro mecanismo de fotoionização não linear possível é via o processo de tunelamento, que ocorre devido à distorção do potencial atômico induzido pela alta intensidade de campo elétrico do pulso laser, conforme ilustrado na Figura 13.1(c). Estudados por Keldysh¹⁵ no início dos anos 1960 logo após a demonstração do laser, os processos de absorção multifotônica e ionização por tunelamento foram demonstrados ser manifestações do mesmo fenômeno de interação luz-matéria em regimes distintos de intensidade e comprimento de onda do laser (energia do fóton).

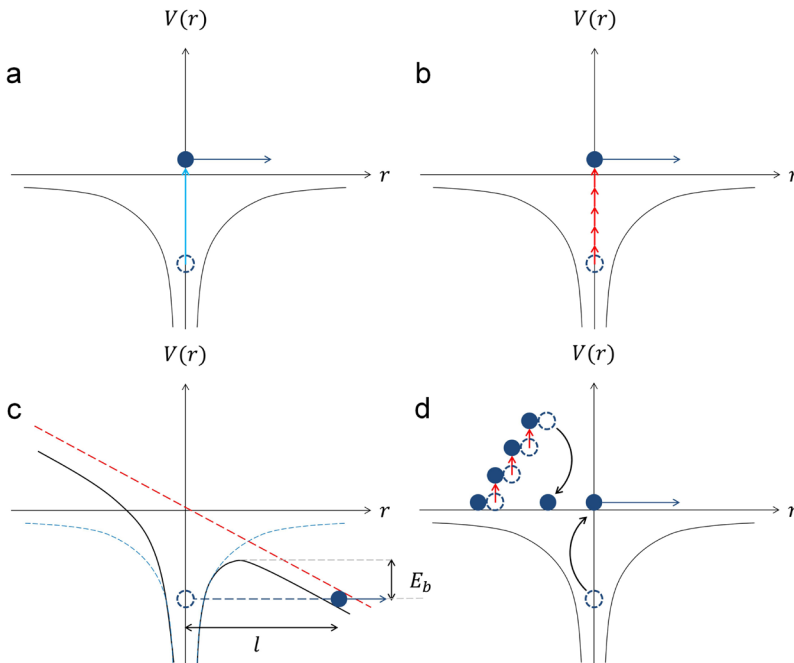


Figura 13.1 – Representações esquemáticas dos processos de (a) absorção linear e não lineares de ionização; (b) multifotônica; (c) por tunelamento; e (d) avalanche. Figura adaptada da referência.¹⁶

O parâmetro de Keldysh, γ_K , surge de um tratamento semiclássico da interação luz-matéria e é utilizado para descrever a excitação de um elétron, via tunelamento, do seu estado ligado em um potencial atômico distorcido por um campo elétrico estático.¹⁷ Nesse contexto, é estimado o tempo que o elétron leva para atravessar a barreira de potencial e comparado com o período de oscilação do campo eletromagnético da radiação incidente. Para que o campo elétrico que deforma o potencial ao qual o

elétron está ligado seja tratado como estático, o tempo de tunelamento do elétron deve ser menor que o período de oscilação da luz laser. O tempo de tunelamento, t_{tun} , é estimado pela razão da largura da barreira de potencial pela velocidade do elétron no interior dela. A Figura 13.1(c) ilustra este cenário para um potencial distorcido por uma onda eletromagnética de intensidade I e frequência angular ω_0 , formando uma barreira de potencial de comprimento l e energia de ligação E_b . Sendo o parâmetro de Keldysh calculado pela razão da frequência angular do campo de radiação e a “frequência” de tunelamento $\Omega_{\text{tun}} = l/t_{\text{tun}}$, temos

$$\gamma_K = \frac{\omega_0}{\Omega_{\text{tun}}} = \frac{\omega_0}{e} \sqrt{\frac{m_e \epsilon_0 c n E_b}{I}} \quad (13.1)$$

em que, e e m_e são, respectivamente, a carga e massa do elétron, n é o índice de refração linear do meio, ϵ_0 e c são, respectivamente, a permeabilidade elétrica e a velocidade da luz no vácuo.

Para o cenário representado da Figura 13.1(b), no qual o campo óptico oscila muito rapidamente, de tal forma que o elétron não tenha tempo o suficiente para tunelar a barreira de potencial distorcida, o parâmetro de Keldysh $\gamma_K \gg 1$. Em oposição, quando o parâmetro de Keldysh é $\gamma_K \ll 1$, tem-se o cenário da Figura 13.1(c), no qual o campo óptico oscila muito lentamente comparado com o tempo de tunelamento do elétron, de tal maneira que ele possa ser tratado como um campo estático em primeira aproximação. Para as condições experimentais em que o parâmetro de Keldysh associado não admite valores extremos ($\gg 1$ ou $\ll 1$), tem-se considerado que se $\gamma_K > 1,5$ trata-se de um processo dominado pela ionização multifotônica, enquanto para $\gamma_K < 1,5$ o fenômeno de tunelamento quântico é predominante. Contudo, esse limiar foi determinado experimentalmente, para átomos de Hg, de tal forma que, para $\gamma_K < 0,5$ o processo de ionização assume caráter de tunelamento dominante frente a de absorção multifotônica¹⁸.

Na Figura 13.1(d), é apresentado o processo de ionização não linear, denominado ionização por avalanche devido à elevada densidade de elétrons excitados que o mecanismo é capaz de produzir mesmo durante a curta duração dos pulsos lasers. Partindo de um elétron na banda de condução do material, este absorve linearmente subsequentes fótons aumentando sua energia a um valor igual ou maior que a E_g . Esse elétron, agora altamente excitado, é capaz de promover um elétron no topo da banda de valência através da transferência de energia por colisão. Nesse processo, chamado ionização por impacto,^{19,20} a energia é transferida do elétron mais energético para o menos energético durante a colisão, resultando nos dois elétrons no fundo da banda de condução e tendo como resultado líquido a promoção de um elétron da banda de

valência para a banda de condução. Esse processo se repete continuamente enquanto o pulso estiver interagindo com a amostra, mas, agora, com um número crescente de pares de elétrons que promoverão outros dois elétrons para a banda de condução. Por isso esse processo se chama ionização por avalanche, em que o mecanismo se repete enquanto o pulso laser estiver presente na amostra fazendo com que a população de elétrons na banda de condução cresça exponencialmente. Para que todo o mecanismo de ionização por avalanche aconteça, é necessária a presença de um elétron semente já na banda de condução. No caso de pulsos ultracurtos, esse elétron semente pode ser produzido via absorção multifotônica ou via níveis eletrônicos próximos à banda de condução gerados devido à presença e defeitos. Com a elevada densidade de elétrons excitados pela ionização por avalanche, há a formação de plasma, o qual é opaco para a frequência do laser incidente, fazendo com que a absorção de energia do campo óptico aumente significativamente.

O resultado do processamento de materiais com pulsos laser pode ser classificado entre ablação e dano, dependendo se a fluência do laser pulsado for superior à fluência de limiar de dano ou do limiar de ablação do material. O processo de ablação ocorre na superfície e tem como principal característica a remoção de material numa escala temporal de centenas de nanossegundos.²¹ A complexidade dos mecanismos envolvidos na ablação é devida às condições altamente fora do equilíbrio atingidas, dentre elas cita-se a explosão Coulombiana, ejeção e vaporização de material. Parte da energia do campo óptico depositada no material, que é convertida em calor e não utilizada na remoção de material, se difunde para as vizinhanças do volume focal irradiado causando alterações estruturais no meio, o que recebe o nome de dano. Essa zona de calor afetada é mínima quando utilizados pulsos ultracurtos, garantindo a ablação uma alta seletividade espacial. Isso se dá porque, uma vez que o pulso deixa o material antes mesmo do processo de ablação se iniciar, uma quantidade significativa da energia depositada pelo campo óptico é gasta na remoção de material e apenas uma pequena parte restante acaba difundindo para a rede.

O dano produzido em materiais irradiados com pulsos laser se manifesta na forma de alterações estruturais da rede que acarretam modificações das propriedades eletro-ópticas na região afetada. Diferentemente da ablação que é sempre na superfície do material, danos podem ocorrer em regiões volumétricas do meio se este for transparente para a radiação utilizada.²² Isso porque nesse caso, o processo é governado pela absorção não linear, que tem dependência com a intensidade do laser e se dá somente no volume focal. A capacidade de alterar a estrutura de materiais com seletividade espacial volumétrica abre um leque de possibilidades e permite a microfabricação de estruturas tridimensionais com aplicações nas diversas frentes de dispositivos fotônicos.

13.2.2 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Conforme discutido na seção de fundamentos de ablação e modificação, são diversos os parâmetros que influenciam o resultado do processamento de polímeros com laser de pulsos curtos. Desde as características dos pulsos laser, passando pelas propriedades ópticas e térmicas do material a ser processado e até as configurações dos arranjos experimentais. São dois os arranjos mais utilizados para o processamento de materiais a laser e eles se diferenciam principalmente na forma em que o feixe é varrido na amostra. No primeiro deles, exibido na Figura 13.2(a), o laser focalizado por uma lente ou objetiva de microscópio é mantido fixo, enquanto a amostra montada sob um estágio de translação motorizado e controlado por computador faz sua movimentação com relação ao laser produzindo as modificações nas regiões desejadas. Já no segundo, mostrado na Figura 13.2(b), a amostra permanece fixa e o feixe que é movimentado pela amostra através da deflexão de espelhos galvanométricos controlados pelo computador. Outras diferenças entre esses arranjos são referentes à área de alcance e à velocidade da varredura a laser. Para uma mesma objetiva de microscópio, a configuração experimental com o estágio de translação possibilita varrer o feixe pela amostra numa área de acordo com o deslocamento permitido em cada eixo motorizado, da ordem de até dezenas de centímetros. Ao passo que a configuração que faz uso dos espelhos galvanométricos está limitada no máximo ao campo de visão da objetiva usada para focalizar os pulsos laser. Em contrapartida, dentro das áreas de varreduras de cada arranjo, a deflexão do feixe pela movimentação dos espelhos é capaz e deslocar o feixe na amostra com velocidades consideravelmente maiores quando comparada à versão motorizada. Isso porque pequenas deflexões dos espelhos produzem grandes deslocamentos da posição do feixe no seu plano focal. Em ambos os arranjos experimentais apresentados é possível acompanhar o processamento em tempo real adicionando uma iluminação de fundo e uma câmera CCD. Uma outra adição frequentemente incorporada nos experimentos é um obturador mecânico que bloqueia o feixe para impedir a produção de dano em certas regiões, permitindo a microfabricação com padrões complexos.

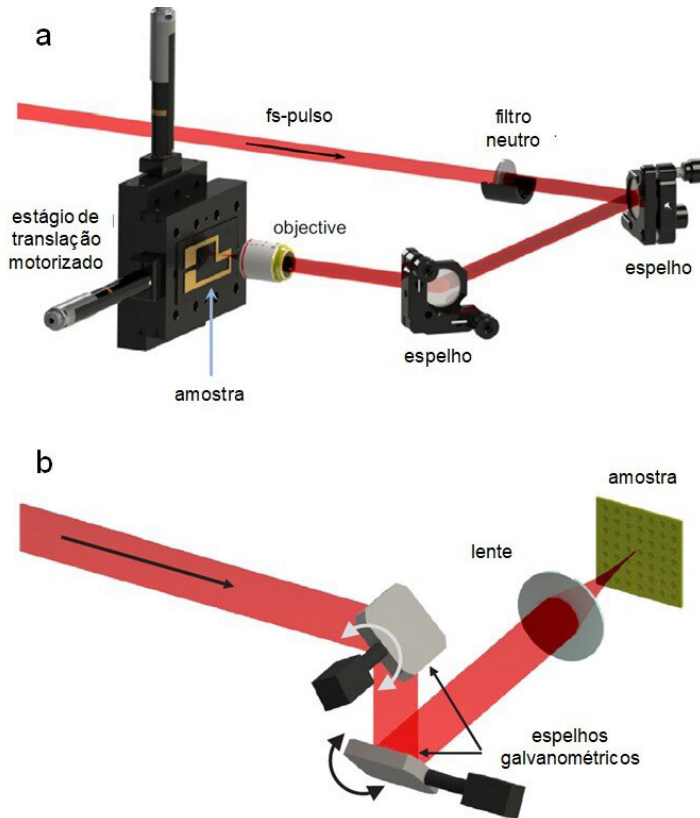


Figura 13.2 – Ilustrações das configurações experimentais de processamento experimental baseadas em (a) estágios de translação motorizados, figura adaptada com a autorização da referência,²³ e (b) espelhos galvanométricos, figura adaptada com a autorização da referência.²⁴

Os principais parâmetros experimentais para o processamento de polímeros com pulsos laser são a energia (E), a duração temporal (τ), o comprimento de onda central (λ), a taxa de repetição (f) do laser de excitação, a abertura numérica (AN) da lente ou objetiva e a velocidade de varredura (v) do feixe. A combinação desses parâmetros determina aspectos importantes do resultado das estruturas produzidas. Como os processos ópticos mais importantes para o processo de microfabricação são não lineares, a intensidade (I) de campo elétrico é um fator determinante. A intensidade óptica diz respeito à concentração espacial e temporal de energia. Ela é diretamente proporcional à energia do pulso e inversamente proporcional à sua duração temporal e à área irradiada, essa última, dada por πw_0^2 , sendo w_0 a cintura do feixe laser no foco, a qual tem dependência inversa com a AN empregada na focalização e é calculada por:²⁵

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi AN} \sqrt{n^2 - AN^2} \quad (13.2)$$

em que, n é o índice de refração linear do meio.

Outro fator importante para a microfabricação é o número de pulsos que atingem o material por área e este pode ser controlado combinando à velocidade de varredura com a taxa de repetição do laser.²⁶ A dependência da fluência de limiar em função do número de pulsos é conhecida como o fenômeno de incubação e dependendo do comprimento de onda e do material ela pode variar de algumas dezenas até centenas de vezes.²⁷ Portanto, combinar os parâmetros v e f corretamente é fundamental e pode ser a diferença entre produzir uma modificação estrutural ou uma ablação.

Dependendo se o processo de ablação ou modificação no material requer elevada seletividade espacial, é recomendado que se minimize efeitos térmicos para que a zona de calor afetada ao redor da região irradiada seja eliminada ou a menor possível. A utilização de pulsos curtos já age de forma a diminuir o aquecimento local, mas parâmetros experimentais podem ser escolhidos para suprimir ainda mais esse efeito. Sendo que os tempos típicos de difusão de calor para fora do volume focal é da ordem de alguns μs ,⁷ o processo de microfabricação pode ser classificado em repetitivo e acumulativo dependendo da taxa de repetição do laser. Se o intervalo entre pulsos subsequentes que atingem a amostra for muito maior que o seu tempo típico de difusão, cada pulso encontra o material nas mesmas condições pois há tempo suficiente para que o equilíbrio térmico seja estabelecido até a chegada do próximo pulso. Sob essas condições o processamento é dito repetitivo. Caso a taxa de repetição seja alta o suficiente para que o intervalo entre pulsos seja da ordem ou menor que esse tempo característico de difusão térmica, cada pulso encontra o material ainda excitado pelo pulso antecessor. Logo, energia térmica se acumula na amostra com os sucessivos pulsos, caracterizando um regime acumulativo.⁷

13.2.3 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

Nesta seção serão abordados alguns trabalhos resultantes dos processos de ablação e modificação a laser com pulsos de femtossegundos em materiais poliméricos, com aplicações em áreas de óptica, eletrônica e biomédica.

A ablação a laser é um processo em que ocorre a remoção de material local quando um feixe de laser é focalizado na superfície de um substrato. Esse processo ocorre quando o material absorve energia suficiente para ser fundido ou vaporizado. Nas Figuras 13.3(a), 13.3(b) e 13.3(c), são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microporos produzidos em uma superfície de membrana de látex de borracha natural (LBN) com diferentes densidades. O látex é um biopolímero extraído da seringueira (*Hevea brasiliensis*), sendo a principal fonte comercial de borracha natural brasileira.²³ Esse material apresenta propriedades biológicas relevantes e tem sido extensivamente investigado em sistema de entrega de drogas, próteses e enxertos ósseos.²³ Os microporos foram produzidos em uma área de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ com diferentes densidades de poros utilizando um laser de Ti:safira que fornece pulsos 150-fs centralizado em 775 nm a uma taxa de 1 kHz. Como pode ser observado na Figura 13.3(a), os poros foram obtidos de maneira controlada e apresentaram poucos

defeitos (rebarbas nas adjacências), enquanto a área não irradiada permaneceu intacta. A energia empregada na produção dos microporos foi de 185 μJ por pulso e 100 pulsos por poro, permitindo a produção de poros com raios de aproximadamente 50 μm . Esse sistema de membranas LBN contendo microporos demonstrou sucesso em experimentos de entrega controlada do medicamento Ciprofloxacino, sendo a quantidade final de droga liberada pela membrana expressa em função da densidade da microporosidade produzida nela. Observou-se também que a liberação de droga possui duas dinâmicas com características antagônicas. A primeira, na qual a maior parte da droga é liberada de forma rápida e dependente da densidade de poros produzida. Já a segunda, na qual o restante de droga é liberado de forma lenta e equivalente em todas as amostras. Maiores detalhes deste estudo podem ser encontrados na Referência [23].

No segundo exemplo tem-se filmes compósitos de poli (ácido láctico) (PLA) funcionalizado com grafeno submetidos ao processamento a laser de femtossegundos. O PLA é um polímero biodegradável e biocompatível com diversas aplicações incluindo biossensores. Materiais à base de grafeno são voltados para a produção de dispositivos eletrônicos devido às excelentes propriedades elétricas do grafeno.6 Nesse estudo, foram projetados microeletrodos interdigitados (MEI) para aplicações de sensores em filmes compósitos de PLA/grafeno, como mostrado na Figura 13.3(d). As trilhas foram produzidas utilizando velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$ e energias de pulso variando de 8 a 28 nJ, as quais permitiram obter trilhas com larguras que variaram de 3 a 9 μm com um laser Ti:safira, centrado em 800 nm e com pulsos de 50 fs a 5 MHz de taxa de repetição. Dois grupos de MEI foram fabricados, o primeiro grupo composto de 5, 10, 15 e 20 trilhas com separações de 5 μm , e um segundo grupo de 10 trilhas com separações de 5, 10, 15 e 20 μm entre si. Ambos os grupos apresentaram trilhas com 100 μm de comprimento e 5 μm de largura. Na região destacada do MEI na Figura 13.3(d), está mostrada a imagem de MEV da vista superior das microestruturas com separação de 5 μm . Após o processo de microfabricação a laser, os MEI foram utilizados como língua eletrônica para a detecção de diferentes tipos de substâncias que incluem: água (H_2O) e soluções de 1 mM de cloreto de sódio (NaCl) (salgado), sucrose (doce) e ácido clorídrico (HCl) (azedo). Os dois grupos de MEI produzidos detectaram de maneira fácil e eficiente as soluções analisadas. Além disso, o MEI poderia facilmente diferenciar salgados e doces abaixo do limite humano, com uma concentração de 10 mM para esses sabores. Mais informações podem ser encontradas na Referência [6].

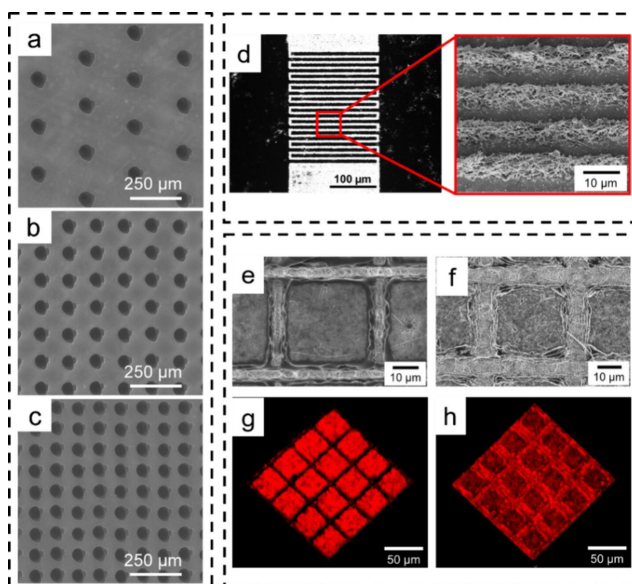


Figura 13.3 – Imagens de MEV de membranas NRL micro perfuradas com laser de femtossegundos com (a) 2.000; (b) 6.000; e (c) 10.000 poros/cm². Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.²³ Imagem de microscopia óptica de um (d) MEI de PLA/grafeno com 20 trilhas e no destaque a imagem de MEV da vista superior de trilhas microestruturada com distância de 5 µm entre si. Figura adaptada/reimpressa com a autorização da referência.⁶ Vista superior obtida por MEV dos micropilares de nanofibras PA6/MoS₂ obtido com laser de f_s utilizando as abordagens (e) A1; e (f) A2. Imagens de microscopia de fluorescência confocal das superfícies das membranas de PA6/MoS₂ quando excitado a 639 nm utilizando as abordagens (g) A1; e (h) A2. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.²⁸

A combinação de membranas de nanofibras eletrofiada de poliamida (PA6) modificada com dissulfeto de molibdênio (MoS₂) também foi submetida à ablação a laser de femtossegundos.²⁸ Foram utilizadas duas abordagens para a fabricação de micro padrões na superfície das membranas de PA6/MoS₂. A primeira consistiu em modificar as nanofibras PA6 com MoS₂, seguida pela microfabricação a laser (A1); a segunda abordagem foi produzir as microestruturas na membrana de nanofibras PA6 com pulsos laser e após esse procedimento modificar as nanofibras PA6 com o MoS₂ (A2). Dessa forma para as duas abordagens A1 e A2, foram produzidas matrizes de pilares com micro quadrados de 4 µm de altura, periodicidade de 40 µm e separação entre os pilares de 6,3 e 7,8 µm com energia de pulso de 5 nJ e com velocidade de varredura de 50 µm/s. Nas Figuras 13.3(e) e 13.3(f), são mostradas as imagens de MEV das microestruturas produzidas com as abordagens A1 e A2 respectivamente. Nas imagens, observa-se que a abordagem A1 apresentou uma melhor resolução comparado com a abordagem A2. O MoS₂ é um semicondutor *bandgap* indireto na forma de bulk e típico da família dos dicalcogênios.²⁸ À medida que a sua espessura diminui, ele torna-se um semicondutor *bandgap* direto e isso leva a um aumento da fotoluminescência. Nas Figuras 13.3(g) e 13.3(h), são exibidas imagens de microscopia de fluorescência confocal das superfícies microestruturadas pelas abordagens A1 e A2, respectivamente,

utilizando uma fonte de excitação a laser em 639 nm. Nas imagens, é possível observar que o MoS_2 está completamente distribuído na superfície da membrana nanofibrasas. Este trabalho demonstra a capacidade que a técnica de microfabricação a laser possui de produzir padrões controlados na superfície com MoS_2 luminescente com grande potencial para as áreas da eletrônica e biomédicas, e mais detalhes podem ser conferidos na Referência [28].

Além da ablação, o processamento de materiais a laser pode ocasionar uma modificação tanto na estrutura quanto nas propriedades ópticas e eletrônicas do polímero em estudo. Nas Figuras 13.4(a), 13.4(b) e 13.4(c), são exibidas imagens de guias de onda de fibroína da seda. A fibroína-da-seda é um biomaterial polimérico natural, extraída do bicho-da-seda e tem sido utilizado em aplicações como óptica, fotônica, eletrônica e optoeletrônica.²⁹

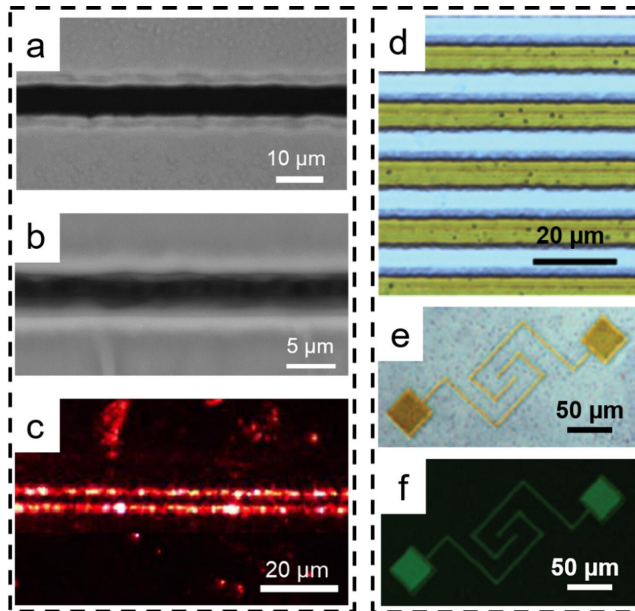


Figura 13.4 – Microestruturas fabricadas via pulsos laser de femtossegundos. Imagens de guias de onda de fibroína da seda por (a) microscopia óptica; e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV); (c) Guia de onda de fibroína da seda acoplado com laser em 632,8 nm, evidenciando a propagação da luz nas bordas densificadas. Figuras adaptadas/reimpresas com a autorização da referência;²⁹ (d) Ilustração da região microestruturada com coloração amarelada representando o PPV no filme de PTHH de coloração esverdeada; (e) Ilustração de um micro capacitor PPV por conversão a laser de femtossegundos; e (f) ilustração da fluorescência do micro capacitor quando excitado em 450-490 nm. Figuras adaptadas/reimpresas com a autorização da referência.⁷

Os materiais à base de seda apresentam característica como biocompatibilidade, transparência nas regiões do visível e do infravermelho próximo (NIR) e sua estrutura química pode ser facilmente modificada. Essas características tornam a fibroína da seda bastante apropriada para a construção de dispositivos ópticos, que incluem cris-

tais fotônicos, estruturas plasmônica e guias de onda.²⁹ Neste trabalho, foi explorada a fabricação de guias de ondas planares e curvos por meio da técnica de escrita direta a laser de femtossegundos (sigla em inglês *fs-DLW*) usando um laser de Ti:safira centrado em 790 nm com duração de pulso de 50 fs e taxa de repetição de 5 MHz. Linhas microestruturadas foram produzidas no filme com energias do pulso de 16 a 34 nJ e velocidades de varredura de 50, 100, 400 $\mu\text{m/s}$, gerando linhas com larguras de 3 a 6 μm . Na Figura 13.4(a), é mostrada uma imagem de microscopia óptica com vista de topo de um guia de onda produzido com energia de 20 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$. Já na Figura 13.4(b), é apresentada uma imagem de MEV de um guia de onda obtido com energia de 26 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$. A partir da Figura 13.4(b), em um regime de energia mais elevada, observa-se uma remoção de material na região central e uma protuberância nas bordas do guia de onda (coloração cinza claro), imagens essas obtidas por microscopia de força atômica, apresentadas na Referência [29]. Esse comportamento está relacionado com o perfil Gaussiano do feixe laser, que pode levar ao deslocamento de material do centro para as bordas dos guias como resultado do estresse mecânico no filme devido ao aquecimento, fusão e posterior solidificação (densificação) do material.

A qualidade óptica desse guia de onda de fibroína foi verificada quando submetido a um sistema de acoplamento de luz. A Figura 13.4(c) exibe uma imagem de vista superior obtida por uma câmera CCD de um guia de onda acoplado por um feixe de laser HeNe (632,8 nm). É possível observar que a luz foi propagada nas bordas do guia de onda devido à densificação do material nestas, e esta densificação é responsável pelo aumento do índice de refração possibilitando a propagação da luz nas bordas. Em contrapartida, a região central demonstrou uma diminuição do índice de refração devido à remoção de material. Esse resultado indica uma nova abordagem de fabricação de guias de onda em fibroína da seda através da *fs-DLW* visando aplicações ópticas e biomédicas.

O processamento a laser de femtossegundos foi demonstrado como ferramenta de conversão de regiões previamente selecionadas de filmes de poli (cloreto de tetrahidrotiofeno) (PTHT) para o poli (p-fenileno vinileno) (PPV) como indicado pela Referência [7]. O PPV é um copolímero que possui excelente propriedade de eletroluminescência e condutividade,⁷ que são interessantes para aplicações em eletrônica, optoeletrônica e fotônica. As microestruturas no filme de PTHT foram produzidas por um laser de Ti:safira com pulsos de 50 fs, centralizados em 790 nm e com uma taxa de repetição de 5 MHz. As energias de pulsos utilizadas foram de 15 e 35 nJ com velocidades de varredura variando entre 5 e 100 $\mu\text{m/s}$. A Figura 13.4(d) apresenta as microestruturas produzidas pela *fs-DLW*. Nessa, a região de coloração esverdeada é específica do filme de PTHT, e as microestruturas que apresentam coloração amarelada são regiões que foram irradiadas com pulsos laser de femtossegundos, indicando o processo de conversão para o PPV. Esse processo de conversão de PTHT em PPV foi verificado a partir de medidas de caracterizações espectroscópicas, como absorção, fluorescência e de espectroscopia Raman, que podem ser verificadas no trabalho da Referência [7]. A capacidade da técnica *fs-DLW* para a conversão do PPV foi demonstrada na produção de um micro capacitor de PPV, como mostrado na Figura 13.4(e).

Dessa forma, esse dispositivo apresenta fluorescência quando submetido a uma fonte de excitação na região de 450-490 nm, como exibido na Figura 13.4(f).

13.3 TRANSFERÊNCIA DIRETA INDUZIDA A LASER (LIFT)

13.3.1 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Diversos processos e técnicas envolvendo a microfabricação foram e vêm sendo desenvolvidos devido às várias vantagens oferecidas em um amplo campo de aplicações, desde a eletrônica e dispositivos ópticos até medicina. Técnicas envolvendo impressão são adequadas para produção em massa podendo ser operadas em diversos tipos de substratos, como vidros, polímeros, materiais biocompatíveis e substratos flexíveis, tornando-as compatíveis com linhas de produção, como as do tipo *roll-to-roll*, por exemplo. Porém, técnicas de impressão, como fotolitografia, deposição química por vapor, deposição por feixe de elétrons, pulverização catódica, e oxidação térmica, contam com a utilização de elementos, como máscaras, rolos, telas, salas limpas e vácuo para que alcancem o padrão desejado. Os resultados da utilização desses elementos apresentam alto custo de produção desde a primeira unidade, sendo impraticáveis para prototipagem, pedidos de baixo volume e produção de um único material funcional.

Devido à sua enorme flexibilidade, processos utilizando laser têm sido amplamente aplicados, principalmente para remoção seletiva de material por meio de processos de ablação, comumente usados para corte e perfuração a laser, assim como estruturação de superfícies. No contexto, técnicas de transferência direta a laser ganharam destaque, se tornando importantes alternativas de impressão aos processos mencionados na geração de padrões atingindo alta qualidade, resolução, e velocidade de processamento.

Permitindo a impressão localizada de quase qualquer tipo material, a técnica de transferência direta induzida por laser (LIFT) é capaz de imprimir em uma única etapa, microestruturas em diversos tipos de substratos. A transferência direta induzida por laser foi demonstrada pela primeira vez em 1986 por Bohandy,³⁰ descrevendo a deposição de cobre em um substrato de silício usando um único pulso de laser de alta potência. Em seguida, foi desenvolvido o mecanismo do processo LIFT, e desde então, muitos trabalhos e processos alternativos baseados em LIFT foram desenvolvidos para vários tipos de materiais, principalmente concentrados em aumentar a qualidade, reduzir o tamanho das estruturas, e transferir materiais mais complexos.

Na técnica de gravação direta a laser, um filme fino composto de um material a ser depositado (o doador) é revestido sobre um substrato transparente (o portador) e colocado em proximidade ou em contato com um substrato não revestido (o receptor). Um feixe de laser pulsado é focalizado na interface portador-doador, iniciando os processos de ablação no filme do doador, o que resulta na deposição de diversos ma-

teriais sem a necessidade de fotomáscaras e salas limpas, que pode ser realizado em condições ambientes. De acordo com o modelo proposto, a ejeção do material é iniciada pela absorção do pulso de laser resultando em aquecimento e estresse acumulado no filme doador. A espessura da camada doadora excede a profundidade de penetração do pulso de laser incidente e um gradiente de temperatura é estabelecido. Nesse momento, o plasma com alta temperatura e alta pressão é formado na interface e, ao mesmo tempo, a superfície livre do filme é fundida. Assim, o filme é empurrado para fora da superfície pela pressão de plasma gerada na interface entre o filme doador e o substrato transparente em direção ao substrato aceitador.

A viabilidade da técnica foi amplamente comprovada em diversos tipos de materiais incluindo estruturas ópticas, polímeros, biomateriais, grafeno, nanotubos de carbono, ácido desoxirribonucleico (DNA) e tintas. A técnica pode ser utilizada para imprimir materiais sensíveis sem alteração de suas propriedades, sem utilização de solventes, sem necessidade de fotomáscaras e configuração de vácuo em uma série de aplicações, que vão desde a fabricação de dispositivos eletrônicos e sensores até a engenharia de tecidos para medicina regenerativa.

Para processamento de materiais utilizando laser pulsado, alguns regimes de duração de pulso são comumente usados, definidos como duração de pulso longo (ms, μ s e ns), curto (ps), e ultracurto (fs). Durações de pulso longo, no geral, geram uma zona de calor e aquecimento expressivo, uma vez que a duração do pulso é maior que o tempo de termalização da maioria dos materiais. Nessa área, propriedades do material, como propriedades ópticas, elétricas e estruturais podem mudar permanentemente. Devido ao dano térmico da alta transferência de calor, micro rachaduras podem se formar no material doador, diminuindo a qualidade do material transferido como representado na Figura 13.5(a). Duração de pulsos curtos e ultracurtos proporcionam melhores resultados, com efeitos de aquecimentos locais e rachaduras menores, como representado na Figura 13.5(b), adequados para a produção de micro e nanofabricação de alta precisão.

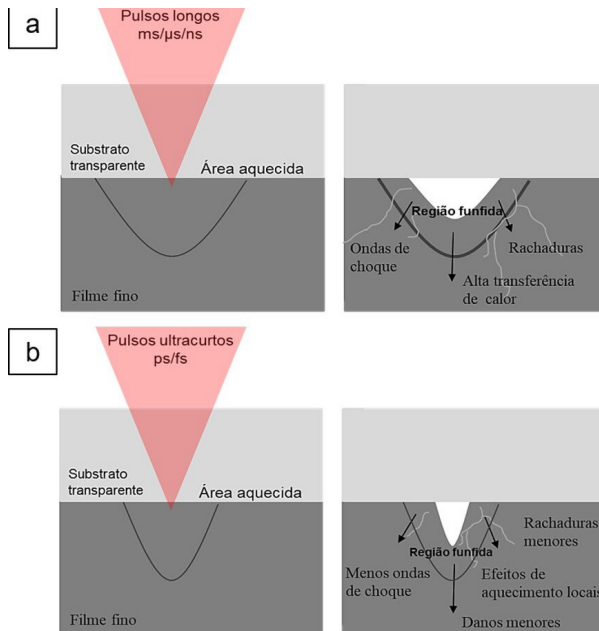


Figura 13.5 – Comparação esquemática do processamento de materiais utilizando laser pulsado: a) pulsos longos; e b) pulsos ultracurtos.

13.3.2 SETUP EXPERIMENTAL

Para os experimentos da técnica LIFT, no geral, o material doador é colocado próximo ou em contato com o substrato receptor, ambos posicionados em uma placa perpendicular à propagação do laser. Estágios de translação e/ou espelhos de varredura galvanométrica são controlados por computador, e fornecem o movimento rápido e a precisão necessária para gerar padrões de alta resolução a partir do processo de transferência a laser. O feixe laser é focalizado por uma objetiva de microscópio na interface entre o doador e o substrato transparente, e sob a ação do laser, uma fração do material é transferida (depositada) para o substrato receptor. A escolha da objetiva é importante, pois determina o volume focal permitindo o controle do tamanho e da forma das microestruturas depositadas. O processo de microfabricação é então monitorado em tempo real com o auxílio de uma câmera CCD e iluminação de fundo. Para alteração da energia do pulso, um conjunto de elementos ópticos podem ser usados, como a combinação de uma lâmina de meia onda e um polarizador respectivamente ao sentido de propagação do feixe. Os experimentos podem ser realizados de forma simples, em temperatura e pressão ambientes. A Figura 13.6 apresenta os componentes básicos de um sistema LIFT. Uma vez que o processo de impressão LIFT ocorre sem a necessidade de sala limpa ou vácuo, ele contribui muito para a simplicidade e compatibilidade da técnica com uma ampla variedade de materiais e substratos.

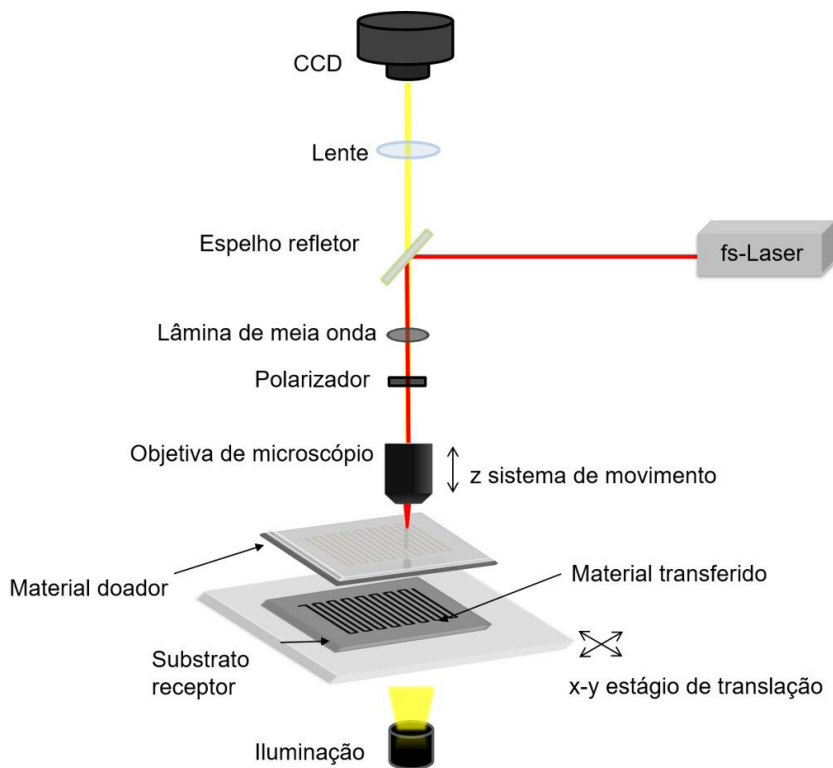


Figura 13.6 – Representação esquemática de um sistema LIFT usando laser de femtossegundos. Figura adaptada da referência.³¹

13.3.3 EXEMPLOS DE APLICAÇÕES

Como já abordado anteriormente, o processo LIFT é uma técnica de impressão direta de etapa única que oferece a capacidade de realizar microestruturas com a deposição controlada e localizada de quase qualquer material. A técnica vem se mostrando adequada para a deposição de materiais mais sensíveis à temperatura, como polímeros, sem alteração de suas propriedades estruturais originais. A Figura 13.7(a) apresenta uma ilustração do aparato experimental utilizado para a produção de estruturas de PPV (poli p-fenileno vinileno),³² na qual os componentes são alinhados verticalmente de forma a direcionar a irradiação posterior do substrato doador em direção ao receptor (lâmina de vidro convencional), colocada em contato com o filme de PPV. A deposição foi realizada em um sistema de laser Ti:safira que fornece pulsos de 50 fs, centrado em 800 nm, operando com taxa de repetição de 5 MHz, utilizando uma energia de 10 nJ e velocidade de varredura de 100 $\mu\text{m/s}$.³² As microestruturas de PPV foram depositadas em eletrodos de ouro, como ilustrado na Figura 13.7(b), com resolução lateral da ordem de 5,0 μm e espessura da ordem de 100 nm verificado por AFM (Figura 13.7(d)), sem perda ou dano de sua estrutura e propriedades originais,

conforme confirmado por Raman, espectroscopia de fluorescência e impedância elétrica, esta com condutividade de aproximadamente 40 pSm^{-1} .³² Como observado na Figura 13.7(c), na imagem de microscopia óptica, a deposição contínua de linhas com ausência de deposição de material nas bordas, sem depressões centrais, revela a viabilidade do procedimento para impressão com qualidade óptica adequada para aplicações em microdispositivos eletroluminescentes.³²

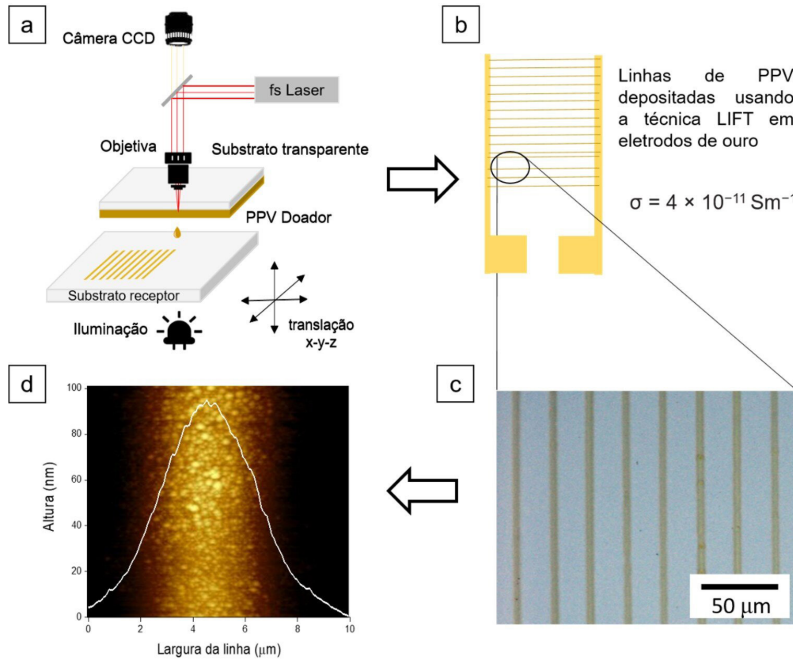


Figura 13.7 – (a) Aparato experimental do processamento LIFT utilizado para estruturas de PPV; (b) Representação ilustrativa de linhas de PPV depositadas em um eletrodo de ouro; (c) Imagem de microscopia óptica de microestruturas de PPV depositadas por LIFT utilizando energia de pulso de 20 nJ; e (d) Imagem de AFM de uma microestrutura depositada por LIFT utilizando energia de pulso de 20 nJ. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.³²

Vale destacar aqui o uso de laser de pulsos de femtossegundos no processo LIFT (fs-LIFT), que oferece vantagens em termos de menor tamanho de deposição e material intacto, devido aos efeitos térmicos reduzidos e ao dano colateral minimizado resultante da interação não linear luz-matéria. Filmes compostos à base de fibroína da seda e óxido de grafeno/óxido de grafeno reduzido (fibroína GO/rGO) foram usados para fabricação de microestruturas depositadas em substratos de vidro utilizando o processamento fs-LIFT.³³ O trabalho apresenta um método eficiente de uma única etapa para padronizar e ao mesmo tempo reduzir o óxido de grafeno funcionalizado em fibroína da seda, oferecendo à fibroína, um biopolímero natural com excelente biocompatibilidade, estabilidade química e propriedades mecânicas, melhor condutividade elétrica de forma controlada e localizada.³³ O processo consiste em um substrato transparente revestido com o filme doador de fibroína GO/rGO colocado em

contato a um substrato receptor, conforme mostrado esquematicamente na Figura 13.8(a). O material doador é aquecido ao absorver energia suficiente do laser, sendo ejetado e depositado no substrato receptor, conforme mostrado no detalhe da Figura 13.8(a).³³ Micropadrões do compósito fibroína GO/rGO foram depositados com largura de linhas da ordem de $1\ \mu\text{m}$ e $180\ \text{nm}$ de espessura, como apresentado na imagem de MEV da Figura 13.8(b) e AFM da Figura 13.8(c), respectivamente.³³ Posteriormente, áreas de $1\ \text{mm}^2$ do material foram depositadas entre eletrodos de ouro como ilustrado na Figura 13.8(d). Assim, a redução do óxido de grafeno induzida por laser foi determinada por espectroscopia Raman e posteriormente confirmada por um aumento na condutividade elétrica. A abordagem apresentada abre novas oportunidades para o desenvolvimento de compósitos poliméricos para dispositivos eletrônicos, incluindo, por exemplo, sensores, capacitores e LEDs.³³

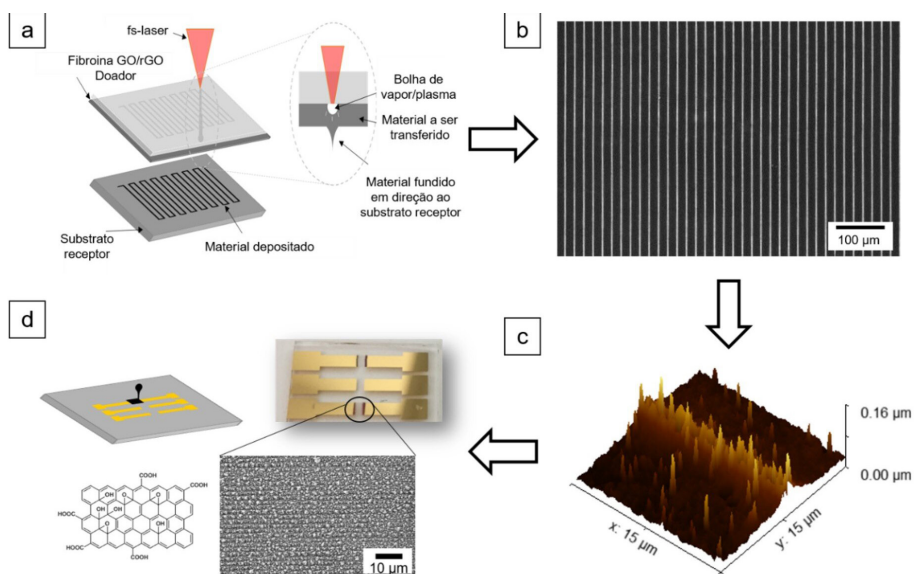


Figura 13.8 – (a) Representação experimental do processamento LIFT utilizado para deposição de estruturas de fibroína da seda funcionalizada com GO/rGO; (b) Imagem de MEV de microestruturas de fibroína da seda funcionalizada com GO/rGO depositadas por LIFT utilizando energia de pulso de $36\ \text{nJ}$; (c) Imagem 3D de AFM de uma microestrutura de fibroína da seda funcionalizada com GO depositada por LIFT utilizando energia de pulso de $36\ \text{nJ}$; e (d) Representação da deposição de fibroína da seda funcionalizada com GO entre eletrodos de ouro e respectiva imagem de MEV da estrutura depositada. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência.³³

O processo de ejeção está relacionado a diferentes fenômenos, e outros tipos de deposições de materiais poliméricos também podem ser observadas. Micro semiesferas de fibroína podem ser depositadas quando o feixe de laser de femtossegundos é focalizado na interface entre o filme fino de fibroína doador e o substrato transparente.³⁴ Como representado na Figura 13.9(a), e já citado anteriormente, a ejeção é resultado da absorção do pulso de laser e do aquecimento e estresse acumulado na camada doadora.³⁴ A superfície livre do filme é fundida, e o filme derretido é empurrado para

fora da superfície pela pressão de plasma, como apresentado na região destacada da Figura 13.9(a) pela imagem de MEV das micro semiesferas de fibroína da seda depositadas. ³⁴ Com o aumento da energia do pulso do laser, o diâmetro das estruturas aumenta, como mostrado nas imagens de MEV da Figura 13.9(b), variando de aproximadamente 2 μm a 7 μm . ³⁴ Com a utilização da técnica AFM, foi possível observar que a altura das semiesferas também aumenta com o aumento da energia variando de 0,8 μm para energia de pulso de 28 nJ a 1,7 μm para energia de pulso de 50 nJ. ³⁴ A qualidade das semiesferas produzidas mostra-se promissora quando comparada a padrões comerciais e estruturas de proteínas biocompatíveis relatadas recentemente e produzidas por outras técnicas mais convencionais. Na imagem 3D de AFM da Figura 13.9(c), é apresentada a boa qualidade do perfil vertical, este com rugosidade superficial de 2 nm. ³⁴ Além disso, ao adicionar complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, foi demonstrada a impressão por LIFT de semiesferas luminescentes com resolução da ordem de 2 μm e sem degradação do material. ³⁴ O uso do processamento usando a técnica LIFT fornece um método fácil para impressão de micro semiesferas bem definidas de fibroína da seda pura e funcionalizada, que abre oportunidades significantes para aplicações ópticas e biomédicas ³⁴.

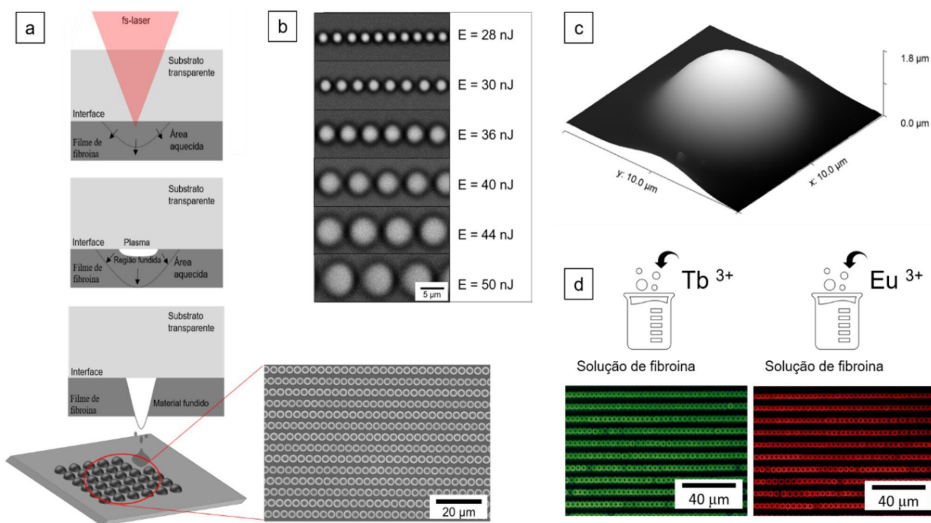


Figura 13.9 – (a) Representação esquemática dos estágios do mecanismo de ejeção LIFT, e imagem de MEV das micro semiesferas de fibroína da seda depositadas por LIFT na região destacada; (b) Imagens de MEV das semiesferas de fibroína da seda produzidas por fs-LIFT mostrando a evolução da morfologia com o aumento da energia do pulso; (c) Imagem 3D de AFM de uma micro semiesfera de fibroína da seda depositada por LIFT utilizando energia de pulso de 50 nJ; e (d) Imagem de microscopia de fluorescência de semiesferas de fibroína da seda funcionalizadas com complexos $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ depositadas utilizando fs-LIFT. Figuras adaptadas/reimpressas com a autorização da referência. ³⁴

13.4 FOTOPOLIMERIZAÇÃO

13.4.1 ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A absorção de dois fótons (A2F) é um fenômeno da óptica não linear previsto teoricamente por Maria Göppert-Mayer em sua tese de doutorado em 1931.³⁵ Usando princípios da Mecânica Quântica, Göppert-Mayer calculou a probabilidade de promover uma transição eletrônica a partir da absorção simultânea de dois fótons. Essa probabilidade se mostrou muito baixa para o fenômeno ser observado com as fontes de luz disponíveis naquela época. Em 1961, Kaiser e Garrett reportaram a detecção do sinal de fluorescência emitido por um cristal de $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{+2}$ quando excitado via A2F.³⁶ Essa foi a primeira evidência experimental do fenômeno de A2F, observado trinta anos após sua descrição teórica graças à invenção do laser em 1960. O desenvolvimento de lasers pulsados de Ti:safira na década de 1980 contribuiu fortemente para impulsionar a pesquisa de processos de absorção multi-fotônica.³⁷ Desde então, esses processos têm sido amplamente estudados devido ao seu grande potencial tecnológico e à sua importância para estudos fundamentais. Por exemplo, a espectroscopia por A2F torna possível medir propriedades de estados eletrônicos moleculares não acessíveis com as técnicas de espectroscopia tradicionais.¹³ Além disso, a natureza não linear da A2F a torna atrativa para uma grande variedade de aplicações, como armazenamento óptico tridimensional,³⁸ terapia fotodinâmica,³⁹ e microscopia⁴⁰ e microfabricação de alta resolução.³

A Figura 13.10(a) ilustra um processo em que uma transição eletrônica ocorre pela absorção de um fóton, normalmente observada em intensidades de luz usuais. Em contrapartida, a absorção multifotônica se refere ao processo no qual uma transição eletrônica é induzida agora pela absorção de dois ou mais fótons simultaneamente.⁴ Para o processo ocorrer, a soma da energia dos fótons envolvidos na transição deve ser igual ou superior à diferença de energia da transição. Em particular, no processo de A2F, dois fótons são absorvidos simultaneamente para promover uma transição eletrônica entre dois estados de energia do material. Quando esses fótons têm a mesma energia, como ilustrado na Figura 13.10(b), o processo de A2F é dito degenerado. A A2F também pode ocorrer para fótons com energias diferentes, desde que a soma de suas energias individuais seja igual à diferença de energia da transição eletrônica.

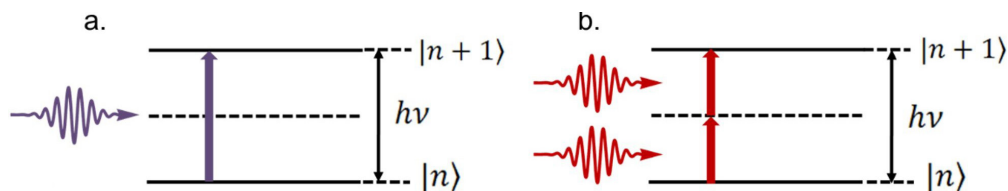


Figura 13.10 – Diagrama de energia representando a absorção de (a) um; e de (b) dois fótons para promover a transição eletrônica entre os estados quânticos $|n\rangle$ e $|n+1\rangle$. Figura adaptada da referência.⁴¹

A A2F é um fenômeno óptico que pode acontecer na presença de altas intensidades de luz, isto é, quando o campo elétrico da luz que interage com o material tem amplitude próxima ao do campo elétrico interatômico ($E_{\text{int}} \approx 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$).⁹ Nesse regime, o campo eletromagnético induzido no material passa a responder de forma não linear com o campo aplicado, produzindo efeitos não usuais, como geração de luz em outras frequências e a absorção de luz em frequências para as quais o material é transparente no regime de baixas intensidades.⁹ Na presença de campos eletromagnéticos intensos, o coeficiente de absorção do material se torna dependente da intensidade da luz, conforme mostra a Equação (13.3):¹³

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (13.3)$$

Na qual, α_0 e β são os coeficientes de absorção linear e de absorção de dois fótons, respectivamente, e I é a intensidade da luz incidente no material. O coeficiente β está diretamente associado com a seção de choque de A2F (σ_{A2F}) por:¹³

$$\beta = \frac{N\sigma_{\text{A2F}}}{h\nu}, \quad (13.4)$$

Na qual, N , h e ν são, respectivamente, a concentração de absorvedores no material (por exemplo, átomos, moléculas etc.), a constante de Planck e a frequência da luz incidente. A seção de choque da maior parte das moléculas é da ordem de $10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ photon}^{-1}$ ou 1 GM, sendo essa unidade concebida em homenagem à Maria Göppert-Mayer.¹³

Ao se propagar por um material, a luz tem sua intensidade atenuada de acordo com a Lei de Beer-Lambert.⁴² Para frequências fora do espectro de absorção linear do material ($\alpha_0 = 0$), a taxa com a qual a intensidade da luz é atenuada ao longo de sua propagação é descrita pela Equação (13.5):⁴²

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\beta I^2(z). \quad (13.5)$$

Como mostrado na Equação (13.5), a taxa de atenuação de luz induzida apenas por A2F depende de forma quadrática com a sua intensidade. Essa dependência não linear com a intensidade da luz incidente, combinada à baixa seção de choque de A2F da maioria dos materiais, torna possível o confinamento espacial da A2F através do uso de lasers de alta intensidade, por exemplo, os lasers pulsados de Ti:safira, fortemente focalizados.³⁷ Uma comparação entre a atenuação de luz produzida por absorção de um e de dois fótons é mostrada na Figura 13.11. No caso da absorção linear, a intensidade do feixe é exponencialmente atenuada ao longo de sua propagação, enquanto no caso da A2F, a atenuação é confinada ao volume focal do feixe.

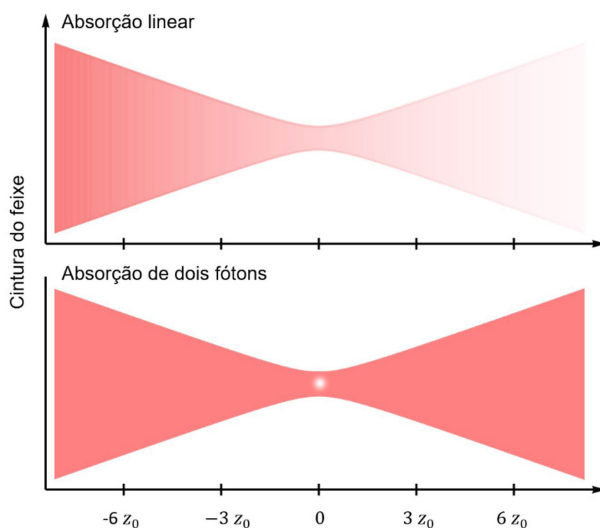


Figura 13.11 – Diferença entre a atenuação de um feixe laser focalizado induzida pela absorção de um (acima) e de dois fótons (abaixo). A cor branca indica a atenuação do feixe. O eixo horizontal é dado em unidades do parâmetro confocal (z_0), que é a distância contada a partir do plano focal para a qual a cintura do feixe cresce por um fator de $\sqrt{2}$. Figura adaptada da referência.⁴¹

Para uma descrição mais completa do fenômeno de A2F e de seu potencial de aplicações, recomendamos ao leitor as Referências [9] e [43].

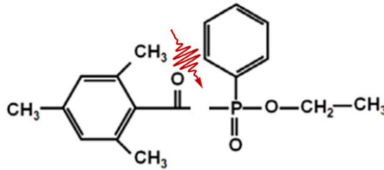
13.4.2 FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A fotopolimerização consiste no uso da luz como fonte de energia para promover a conversão de pequenas moléculas em macromoléculas de alto peso molecular, através de reações de polimerização.^{4,44} As amostras utilizadas para a fotopolimerização por absorção de dois fótons (FA2F) são predominantemente compostas por dois componentes principais: monômeros e o fotoiniciador. Os monômeros são moléculas de baixo peso molecular, precursoras do polímero, e o fotoiniciador é o composto sensível à luz responsável por iniciar a reação de polimerização quando excitado via A2F. O sucesso da FA2F depende fortemente da escolha do fotoiniciador, para o qual características como alta seção de choque de A2F, alta eficiência quântica de iniciação (razão entre o número de radicais formados e o número de fótons absorvidos) e alta solubilidade são desejáveis.⁴

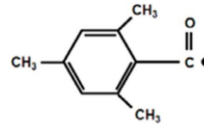
Dentre os tipos de reação de fotopolimerização utilizados para a fabricação por FA2F, destaca-se a fotopolimerização por radicais livres.⁴³ Esse processo se dá em quatro etapas principais, sendo elas a formação de radicais, iniciação, propagação e terminação. As etapas que precedem a terminação estão ilustradas na Figura 13.12. Primeiro, a interação das moléculas do fotoiniciador com a luz dá origem a radicais livres. Na etapa de iniciação, esses radicais reagem com as moléculas dos monômeros,

quebrando suas ligações insaturadas e criando centros ativos. Na próxima etapa, chamada de propagação, os centros ativos reagem com novas moléculas dos monômeros, aumentando o tamanho da cadeia molecular. Por fim, após a formação de macromoléculas a partir da sucessão de centenas ou milhares de monômeros, se dá a etapa de terminação, na qual a reação dos centros ativos com novas moléculas dos monômeros é suprimida. O resultado da fotopolimerização por formação de radicais é um polímero com alto entrecruzamento de macromoléculas.

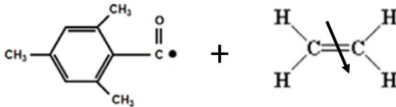
a. Absorção de luz pelo fotoiniciador



b. Formação de radicais livres



c. Reação dos radicais livres com os monômeros



d. Formação de centros ativos

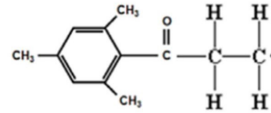


Figura 13.12 – Etapas principais do processo de fotopolimerização por formação de radicais, exemplificadas com as moléculas de etileno (C_2H_4) e do fotoiniciador *ethyl-2,4,6-trimethylbenzoyl phenyl phosphinate*. Figura adaptada da referência⁴¹

A natureza não linear do processo de A2F torna possível restringir a reação de polimerização ao volume focal de um feixe laser de alta intensidade, o que se traduz em alta resolução espacial, ideal para a fabricação de micro/nanodispositivos.⁴ Além disso, um ganho adicional de resolução pode ser atingido na fabricação devido à presença de um limiar de polimerização na FA2F.⁴⁴ Esse limiar representa uma intensidade mínima de luz abaixo da qual a taxa de polimerização não é alta o suficiente para se produzir uma estrutura sólida. Assim, ajustando a intensidade de luz para um nível ligeiramente superior ao do limiar de polimerização, pode-se restringir o processo de fotopolimerização a um volume ainda menor, e até mesmo produzir estruturas com detalhes submicrométricos. Sistemas comerciais de fabricação baseados em FA2F permitem fabricar estruturas com grau de detalhamento de, no mínimo, 200 nm. Já os sistemas de fabricação por FA2F presentes nos laboratórios de pesquisa podem alcançar resolução abaixo de 100 nm.^{45,46}

13.4.3 FABRICAÇÃO VIA FOTOPOLIMERIZAÇÃO POR ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

A técnica de fabricação baseada na FA2F é uma ferramenta poderosa para produzir micro/nanoestruturas tridimensionais de alta resolução e com geometrias arbitrá-

rias.⁴ Além disso, sua flexibilidade de materiais permite customizar as propriedades físicas, químicas e biológicas das estruturas fabricadas a partir da modificação dos componentes da resina polimérica ou da incorporação, via processos de dopagem e recobrimento, de uma grande variedade de materiais.¹³ Por exemplo, a rigidez da estrutura pode ser controlada mudando-se a proporção dos monômeros na resina polimérica. Outros exemplos da flexibilidade de materiais da técnica de fabricação via FA2F são a incorporação de corantes orgânicos para produzir microestruturas emisoras de luz⁸ e a fabricação de microagulhas para a entrega controlada de fármacos, as quais apresentam baixo risco de infecção devido à incorporação de um composto antimicrobiano.⁴⁷

Nessa técnica, um laser pulsado de alta intensidade é fortemente focalizado no volume da resina polimérica com auxílio de uma objetiva de microscópio.⁴ As resinas poliméricas são transparentes ao comprimento de onda do laser, de forma que a fotopolimerização fica restrita à A2F, garantindo assim o confinamento espacial da excitação. Em condições de exposição adequadas, o feixe laser focalizado dá origem a um volume polimerizado com dimensões submicrométricas (*voxel* – pequeno volume tridimensional, solidificado apenas ao redor do foco). A partir da varredura controlada do feixe laser ao longo da resina polimérica, os *voxels* vão sendo sobrepostos para criar micro/nanoestruturas tridimensionais de alta complexidade, incluindo aquelas contendo partes móveis. Exemplos de estruturas fabricadas via FA2F são mostradas na Figura 13.13.

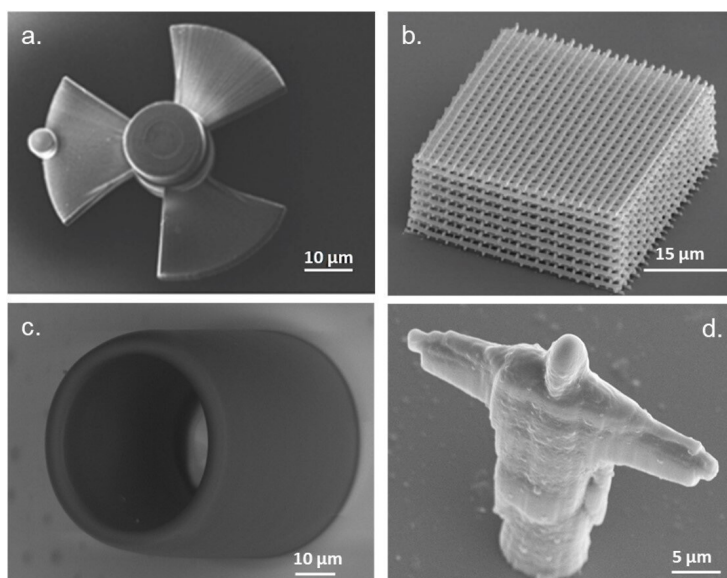


Figura 13.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de microestruturas fabricadas via fotopolimerização por absorção de dois fótons. (a) micro-turbina manipulável contendo nanopartículas de Fe_3O_4 , figura adaptada/reimpresa com a autorização da referência;⁴⁸ (b) cristal fotônico. Figura reimpressa com a autorização da referência;⁴⁹ (c) microrressonador óptico, figura adaptada com a autorização da referência;¹⁰ e (d) representação do Cristo Redentor, figura reimpressa com a autorização da referência.⁵⁰

Técnicas de fabricação via FA2F requerem o uso de lasers pulsados com altas intensidades de pico, da ordem de 100 GW/cm^2 , que podem ser facilmente alcançadas com lasers de duração temporal de femtossegundos (fs). Um dos lasers de fs mais usados para a FA2F é o oscilador laser de Ti:safira.⁵¹ Seu meio ativo é um cristal de safira (Al_2O_3) dopado com íons de Titânio (Ti^{3+}), que é bombeado por um laser de Nd:YVO_4 de emissão contínua (CW laser) centrado em 532 nm. A larga banda de ganho dos íons de Titânio, combinada ao mecanismo de travamento de modos do sistema laser de Ti:safira, permite produzir pulsos com duração temporal da ordem de femtossegundos (10^{-15} s). Por exemplo, a duração temporal do oscilador laser de Ti:safira usado para a FA2F no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) pode chegar a 20 fs. Esses pulsos têm cerca de 4,5 nJ de energia e 0,2 MW de potência de pico, e quando focalizados numa área de $1 \mu\text{m}$ de diâmetro (usando objetivas de microscópio), podem atingir uma intensidade de pico de até 60 TW/cm^2 . É interessante mencionar que o nível de potência (0,2 MW) alcançado por um pulso do oscilador laser de Ti:safira é apenas três ordens de magnitude mais baixa do que a potência produzida por uma turbina das maiores usinas hidrelétricas do mundo, como a hidrelétrica de Itaipu (Brasil e Paraguai) e a Três Gargantas (China).

Outro componente essencial para a FA2F são as lentes objetivas de microscópio, responsáveis pela focalização do feixe na amostra. Além disso, são essas lentes que influenciam diretamente no tamanho do *voxel*, que por sua vez, influencia na resolução espacial e na qualidade final das microestruturas fabricadas. Algumas especificações dessas objetivas, como AN e distância de trabalho (do inglês, *work distance – w.d.*), são importantes para a escolha do dispositivo.

A abertura numérica é um valor originalmente definido por Abbe para objetivas de microscópio e é dada pela expressão:

$$\text{AN} = n \cdot \sin(\theta) \quad (13.6)$$

em que, n representa o índice de refração linear do meio entre a lente e o objeto, e θ o ângulo de abertura da lente. Normalmente, as objetivas utilizadas em experimentos de FA2F possuem pequenas distâncias de trabalho, que é definida como a distância entre a parte frontal da lente até a superfície do objeto, como ilustrado na Figura 13.14.

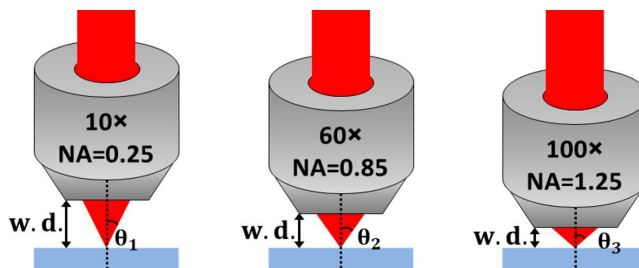


Figura 13.14 – Ilustração de lentes objetivas com diferentes aberturas numéricas. Figura adaptada da referência.⁴⁴

A sobreposição de diversos elementos de volume (*voxels*) permite a produção de estruturas com as mais diversas geometrias. O tamanho desses elementos de volume está diretamente relacionado com o tamanho da região focal que pode ser alcançada pelo sistema, dado pelo limite de difração, que por sua vez, dependente da objetiva e do comprimento de onda da excitação utilizada.

Assumindo que o perfil de intensidade do feixe utilizado nesse experimento seja idealmente gaussiano, podemos assumir que a imagem do feixe focalizado também segue um perfil gaussiano. Dessa forma, para um feixe gaussiano definimos o diâmetro desse feixe como sendo aquele para o qual a intensidade de luz cai para 13,5% do valor no centro⁵² (razão de $1/e^2$). O raio da cintura (w_0) de um feixe gaussiano no plano focal é dado aproximadamente por⁵²:

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w} \quad (13.7)$$

em que, λ é o comprimento de onda do laser, f é a distância focal da lente, e w é o raio do feixe na entrada da lente. Uma vez que é possível obter AN a partir da Equação (13.6), o foco do sistema óptico é dado por:

$$f = \frac{w}{NA} \sqrt{1 - AN^2} \quad (13.8)$$

Dessa forma, a relação matemática entre as Equações (13.7) e (13.8) permite a obtenção da expressão para o raio mínimo do feixe no plano focal:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi NA} \sqrt{1 - AN^2} \quad (13.9)$$

Note que a Equação (13.9) não define necessariamente o menor tamanho da região fotopolimerizada, mas sim o menor tamanho da região focal da objetiva para a focalização de um feixe gaussiano.

A título de exemplo, a Figura 13.15 ilustra o aparato experimental para a microfabricação via FA2P montado no Grupo de Fotônica do IFSC-USP. O feixe proveniente de um oscilador laser de Ti:safira é direcionado a um par de espelhos móveis, responsáveis pela varredura do feixe no plano transversal da amostra. Ele é focalizado no volume da resina polimérica a partir de uma objetiva de microscópio. A resina é posicionada sobre um estágio de translação vertical, o qual, em conjunto com os espelhos móveis, permite varrer o feixe laser tridimensionalmente. O ajuste de intensidade do laser é feito através de uma lâmina de meia-onda e um polarizador. Um obturador mecânico é adicionado à montagem para controlar a exposição do feixe na resina e assim evitar traçados de polimerização indesejados que configuram defeitos de fabri-

ção. O controle da abertura/fechamento do obturador, assim como do movimento dos espelhos móveis e do estágio de translação vertical, é realizado por meio de um único programa de computador. Todo o processo é monitorado em tempo real com auxílio de um sistema de iluminação formado por um LED e uma câmera CCD. Ao fim da microfabricação, o substrato com as microestruturas passa por um processo de lavagem em uma solução de etanol durante 20 minutos para a remoção da resina não polimerizada.

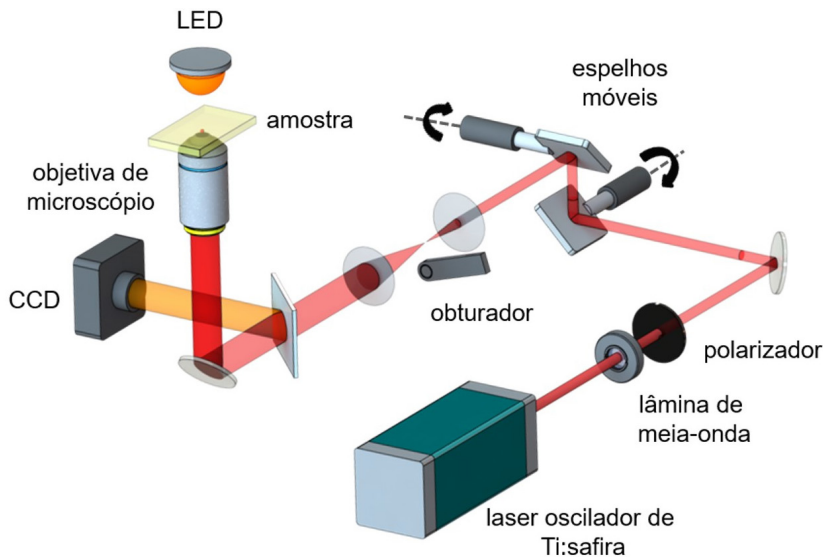


Figura 13.15 – Montagem experimental utilizada para a fabricação via FA2F no laboratório do Grupo de Fotônica do IFSC-USP, destacando os principais componentes do sistema. Figura adaptada da referência.⁴¹

13.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram discutidos aspectos fundamentais, teóricos e experimentais de algumas técnicas de processamento a laser, as quais têm sido bastante utilizadas na modificação, estruturação e transferência de diversos materiais tecnológicos. Essas técnicas podem ser classificadas como ferramentas de microfabricação subtrativa, as quais envolvem a remoção ou dano do material processado, como é o caso da ablação a laser, ou aditiva, que permite que o dispositivo seja construído camada a camada, como é o caso da técnica de fotopolimerização via absorção de dois fótons. Do ponto de vista experimental, o comprimento de onda utilizado, a taxa de repetição do laser, velocidade de varredura do feixe e elementos ópticos, como objetivas de microscópio, são fatores cruciais para o sucesso na confecção de dispositivos através das técnicas de microfabricação a laser. O LIFT, outra técnica aqui abordada, permite uma transferência seletiva de materiais de interesse, o que possibilita a confecção de dispositivos com características específicas, de acordo com a aplicação desejada. Essas diferentes

ferramentas de processamento a laser vêm sendo empregadas na confecção de dispositivos nos mais diversos setores tecnológicos, como óptica, fotônica, microeletrônica, microfluídica e biologia. Essa grande demanda de aplicações está associada ao conjunto único de vantagens que essas técnicas possuem, entre elas, facilidade de processamento, diversidade de formas confeccionadas, alta reprodutibilidade e alta resolução dos dispositivos fabricados.

13.6 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Considerando o caso de uma absorção não linear, para uma intensidade fixa, o que faria a ionização multifotônica mais provável do que a ionização por tunelamento?

Questão 2

Qual a escala temporal para que o processo de estruturação com pulsos ultracurtos aconteça?

Questão 3

Pretende-se fazer o processamento de um dado material, o qual tem energia de *gap* de 2,3 eV, utilizando-se um laser que opera em 400 nm e com uma taxa de repetição de 5 MHz. Quantos fótons estarão envolvidos nesse processo de microfabricação? Nessa situação, será possível obter um processo de microfabricação volumetricamente confinado? Como ficaria a situação se um laser operando em 1.030 nm fosse utilizado?

Questão 4

Com um laser de Ti:safira que opera em 775 nm, pretende-se produzir ranhuras em um material polimérico com índice de refração igual a 1,5. Para isso, dispõe-se de três objetivas de microscópio com aberturas numéricas (AN) de 0,25, 0,4 e 0,6. Tendo em vista que se deseja obter ranhuras com largura da ordem de 2 μm , qual objetiva deve ser utilizada?

Questão 5

Quais as razões que levam o processo de fotopolimerização por absorção de dois fótons a permitir que as estruturas fabricadas tenham dimensões inferiores ao limite de difração do próprio laser utilizado?

Questão 6

Em 1.000 nm, um fotoiniciador apresenta uma seção de choque de absorção de dois fótons de $1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$ e um coeficiente de absorção linear desprezível. Qual será a mudança no coeficiente de absorção para esse comprimento de onda se uma solução contendo $19,8 \times 10^{20} \text{ moléculas/cm}^3$ deste fotoiniciador for submetida a uma excitação com intensidade 1 GW/cm^2 ?

REFERÊNCIAS

1. Gattass, R. R.; Mazur, E.; *Nat. Photonics* 2008, 2, 219.
2. Correa, D. S.; Cardoso, M. R.; Tribuzi, V.; Misoguti, L.; Mendonca, C. R.; *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2012, 18, 176.
3. Satoshi, K.; Hong-Bo, S.; Tomokazu, T.; Kenji, T.; *Nature* 2001, 412, 697.
4. LaFratta, C. N.; Fourkas, J. T.; Baldacchini, T.; Farrer, R. A.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2007, 46, 6238.
5. Ostendorf, A.; Chichkov, B. N.; *Photonics Spectra* 2006, 40, 72.
6. Paula, K. T.; Gaál, G.; Almeida, G. F. B.; Andrade, M. B.; Facure, M. H. M.; Correa, D. S.; Riul, A.; Rodrigues, V.; Mendonça, C. R.; *Opt. Laser Technol.* 2018, 101, 74.
7. Avila, O. I.; Almeida, J. M. P.; Henrique, F. R.; Fonseca, R. D.; Almeida, G. F. B.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R.; *J. Mater. Chem. C* 2017, 5, 3579.
8. Otuka, A.; Tribuzi, V.; Correa, D.; Mendonça, C.; *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 1803.
9. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*; 3rd ed.; Academic Press: Burlington, 2008.
10. Tomazio, N. B.; Otuka, A. J. G.; Almeida, G. F. B.; Roselló-Mechó, X.; Andrés, M. V.; Mendonça, C. R.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2017, 55, 569.
11. Serra, P.; Piqué, A.; *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1.
12. Maruo, S.; Ikuta, K.; Korogi, H.; *J. Microelectromechanical Syst.* 2003, 12, 533.
13. Correa, D. S.; De Boni, L.; Otuka, A. J. G.; Tribuzi, V.; Mendonça, C. R.; *Polymerization* 2012, 334.
14. Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; von Alvensleben, F.; Tünnermann, A.; *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1996, 63, 109.
15. Keldysh, L. V *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*; 1965; Vol. 20.
16. Almeida, G. F. B. *Femtosecond laser writing of nonlinear waveguides in Gorilla Glass and L-threonine organic crystals*, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo: São Carlos, 2018.
17. Wegener, M. In *Extreme Nonlinear Optics*; Springer-Verlag, 2005; pp. 93–112.
18. Ilkov, F. A.; Decker, J. E.; Chin, S. L.; *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 1992, 25, 4005.
19. Stuart, B.; Feit, M.; Herman, S.; Rubenchik, A.; Shore, B.; Perry, M.; *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1996, 53, 1749.
20. Schaffer, C. B.; Brodeur, A.; Mazur, E.; *Meas. Sci. Technol.* 2001, 12, 1784.

21. König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A.; *Opt. Express* 2005, 13, 10597.
22. Mendonca, C. R.; Cerami, L. R.; Shih, T.; Tilghman, R. W.; Baldacchini, T.; Mazur, E.; *Opt. Express* 2008, 16, 200.
23. Almeida, G. F. B.; Cardoso, M. R.; Zancanela, D. C.; Bernardes, L. L.; Norberto, A. M. Q.; Barros, N. R.; Paulino, C. G.; Chagas, A. L. D.; Herculano, R. D.; Mendonça, C. R.; *Appl. Surf. Sci.* 2020, 506, 144762.
24. Manzoli, A.; De Almeida, G. F. B.; Filho, J. A.; Mattoso, L. H. C.; Riul, A.; Mendonca, C. R.; Correa, D. S.; *Opt. Laser Technol.* 2015, 69, 148.
25. Saleh, B. E. A.; Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics*; Wiley Series in Pure and Applied Optics; John Wiley & Sons, Inc.: New York, USA, 1991.
26. De Rossi, W.; Machado, L. M.; Vieira, N. D.; Samad, R. E. In *Physics Procedia*; Elsevier B.V., 2012; Vol. 39, pp. 642–649.
27. Baudach, S.; Bonse, J.; Krüger, J.; Kautek, W.; *Appl. Surf. Sci.* 2000, 154, 555.
28. Paula, K. T.; Mercante, L. A.; Schneider, R.; Correa, D. S.; Mendonca, C. R.; *Photonics* 2019, 6, 5.
29. Santos, M. V.; Santos, S. N. C.; Martins, R. J.; Almeida, J. M. P.; Paula, K. T.; Almeida, G. F. B.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019, 30, 16843.
30. Bohandy, J.; Kim, B. F.; Adrian, F. J.; *J. Appl. Phys.* 1986, 60, 1538.
31. Paula, K. T. *Femtosecond laser processing of graphene-based materials*, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
32. Almeida, J. M. P.; Avila, O. I.; Andrade, M. B.; Stefanelo, J. C.; Otuka, A. J. G.; Paula, K. T.; Balogh, D. T.; Mendonça, C. R.; *Polym. Int.* 2019, 68, 160.
33. Paula, K. T.; Santos, M. V.; Facure, M. H. M.; Andrade, M. B.; Araújo, F. L.; Correa, D. S.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *Opt. Mater. (Amst.)* 2020, 99, 109540.
34. Santos, M. V.; Paula, K. T.; De Andrade, M. B.; Gomes, E. M.; Marques, L. F.; Ribeiro, S. J. L.; Mendonça, C. R.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 50033.
35. Göppert-Mayer, M.; *Ann. der Phys.* 2009, 18, 466.
36. Kaiser, W.; Garrett, C. G. B.; *Phys. Rev. Lett.* 1961, 7, 229.
37. Samad, R.; Courrol, L.; Baldochi, S.; Vieir, N.; *Coherence Ultrashort Pulse Laser Emiss.* 2010, 663.
38. Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M.; *Science (80-.)*. 1989, 245, 843.
39. Fisher, A. M. R.; Murphree, A. L.; Gomer, C. J.; *Lasers Surg. Med.* 1995, 17, 2.
40. Gu, M.; *Opt. Lett.* 1996, 21, 988.

41. Tomazio, N. B. Direct laser writing of high-Q polymeric microresonators for Photonics, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.
42. Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L.; *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009, 48, 3244.
43. Correa, D. S. Absorção de multi-fótons em polímeros e resinas poliméricas: espectroscopia não linear e microfabricação, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
44. Otuka, A. J. G. Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono: processamento a laser, caracterização e aplicações, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
45. Emons, M.; Obata, K.; Binhammer, T.; Ovsianikov, A.; Chichkov, B.; Morgner, U.; *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 942.
46. Haske, W.; Chen, V.; Hales, J.; Dong, W.; Barlow, S.; Marder, S.; Perry, J.; *Opt. Express* 2007, 15, 3426.
47. Gittard, S. D.; Ovsianikov, A.; Akar, H.; Chichkov, B.; Monteiro-Riviere, N. A.; Staflieni, S.; Chisholm, B.; Shin, C. C.; Shih, C. M.; Lin, S. J.; Su, Y. Y.; Narayan, R. J.; *Adv. Eng. Mater.* 2010, 12, 77.
48. Tian, Y.; Shao, X.; *J. Nanomater.* 2016, 2016, 4.
49. Ovsianikov, A.; Gaidukeviciute, A.; Chichkov, B. N.; Oubaha, M.; MacCraith, B. D.; Sakellari, I.; Giakoumaki, A.; Gray, D.; Vamvakaki, M.; Farsari, M.; Fotakis, C.; *Laser Chem.* 2008, 2008, 7.
50. Tomazio, N. B.; Romero, A. L. S.; Mendonca, C. R.; *Rev. Bras. Ensino Fis.* 2018, 40, e1307.
51. Fragnito, H. L.; Brito Cruz, C. H. Fenômenos Ultrarápidos : Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e Suas Aplicações; UNICAMP: Instituto de Física: Campinas, 2000.
52. Zilio, S. C. Desenho e Fabricação Óptica; 2007.

SOBRE OS AUTORES



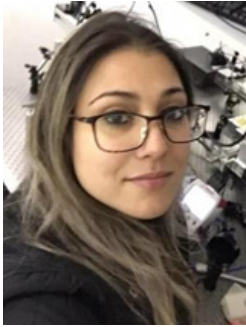
Cleber Renato Mendonça recebeu seu doutorado em Física em 2000 pela Universidade de São Paulo (USP). Em 2001 ele trabalhou como pós-doutorado no *The College of Optics and Photonics* (CREOL), EUA. Ingressou como docente no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP em 2001, onde atualmente é Professor Titular. Em 2003, juntamente com os professores Sergio C. Zílio e Máximo Siu Li fundou o Grupo de Fotônica do IFSC. De 2005 a 2007, ele trabalhou em micro-fabricação com pulsos ultracurtos e dinâmica ultrarrápida como pesquisador visitante na Universidade Harvard. Ele recebeu o prêmio ICO/ICTP Gallieno Denardo em 2010 e foi designado membro sênior da OSA em 2013. Seus interesses atuais de pesquisa são processos ópticos não lineares e microfabricação com pulsos laser femtossegundos.



Gustavo Foresto Brito de Almeida recebeu o título de Doutor em Ciências em 2018 pela Universidade de São Paulo (USP) onde estudou a escrita de guias onda com pulsos ultracurtos e suas propriedades ópticas não lineares sob a orientação do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça no Grupo de Fotônica do Instituto de Física de São Carlos. Atuou como pesquisador de pós-doutorado por mais um ano na mesma instituição, e atualmente é professor assistente no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Seus interesses de pesquisa são óptica não linear, microfabricação de materiais com pulsos laser de femtossegundos e suas aplicações.

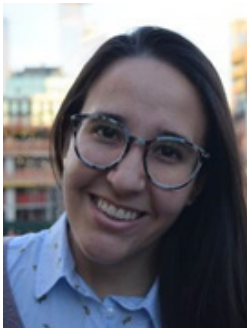


Sabrina Nicoleti Carvalho dos Santos possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Campus Rio Claro (2012). Mestrado em Ciências (2015) no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) na Universidade de São Paulo sob a orientação da Profa. Dra. Débora Gonçalves no Grupo de Polímeros onde realizou a caracterização estrutural e de superfície de materiais poliméricos naturais (madeira) em função do tratamento térmico e por meio da degradação por um fungo. Doutorado em Ciências (2019) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo sob a orientação do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça no Grupo de Fotônica onde investigou as não linearidades ópticas de terceira-ordem e a produção de guias de ondas tridimensionais utilizando a técnica de microfabricação a laser de femtossegundos em vidros boratos dopados com terras-raras. Seus interesses de pesquisa incluem microfabricação com pulsos ultracurtos em materiais e óptica não linear.



Kelly Tasso de Paula possui bacharelado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Rio Claro (2013). Mestrado em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP) (2016) onde desenvolveu pesquisas no Laboratório de Novos Materiais e atuou na área de caracterização óptica de materiais preparados pelo processo sol-gel dopados com azocorantes. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (2020) onde desenvolveu pesquisa na área de óptica não linear

utilizando a técnica de microfabricação com pulsos ultracurtos para estudar as condições de processamento em materiais.



Nathália Beretta Tomazio formou-se em Bacharelado em Física com habilitação em Óptica e Fotônica pela Universidade de São Paulo (2013), e fez Mestrado (2016) e Doutorado (2020) na mesma instituição, sob supervisão do Prof. Cleber R. Mendonça do Grupo de Fotônica (IFSC-USP). Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo e o desenvolvimento de estruturas fotônicas poliméricas fabricadas através de escrita direta a laser via fotopolimerização por dois fótons. Em particular, Nathália trabalhou com microrressonadores poliméricos que suportam modos de galeria, buscando melhorias de fator de qualidade e estudando processos ópticos em microrressonadores incorporados com diferentes materiais para viabilizar aplicações dessas estruturas em Fotônica. Atualmente, Nathália é pesquisadora de pós-doutorado, trabalhando junto ao Prof. Gustavo S. Wiederhecker no Laboratório de Dispositivos Fotônicos – UNICAMP, onde estuda efeitos ópticos não lineares em estruturas fotônicas integradas em chip. Seus interesses de pesquisa incluem fabricação de estruturas fotônicas por técnicas de escrita a laser, micro/nanodispositivos fotônicos e óptica não linear.



Adriano José Galvani Otuka formou-se em Física, na modalidade Bacharelado, pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – campus Rio Claro/SP (2010). Cursou seu Mestrado (2012) e Doutorado (2016) em Ciências na Universidade de São Paulo – campus São Carlos/SP, junto ao Grupo de Fotônica, sob supervisão do Prof. Dr. Cleber R. Mendonça. Durante seu Doutorado, visitou o laboratório do Prof. John T. Fourkas, na Universidade de Maryland – campus College Park – MD – EUA (2015), onde trabalhou com técnicas avançadas de fotopolimerização a laser. Atualmente,

Adriano continua como pesquisador pós-doutor no Grupo de Fotônica – IFSC-USP, desenvolvendo pesquisas nas áreas de microfabricação a laser, combinando as técnicas de escrita direta a laser e polimerização via absorção de dois fótons. Seus interesses de pesquisa incluem fabricação e caracterização de microdispositivos

seletivamente funcionalizados, visando aplicações em óptica, fotônica e biologia. Além disso, tem trabalhado na investigação de novos materiais para experimentos de fotopolimerização.



Leonardo de Boni formou-se em Bacharelado em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1998) e Licenciatura em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2001). Fez seu Mestrado (2000) e Doutorado (2004) no Instituto de Física de São Carlos na Universidade de São Paulo sob supervisão do Prof. Sérgio Carlos Zílio. Em seu doutorado, suas atividades de pesquisa tinham como foco o estudo de absorções multifotônicas e de estados excitados em compostos azoaromáticos, bem como o entendimento da dinâmica temporal ultrarrápida de fotoisomerização dos mesmos. Além

disso, desenvolveu uma nova variante da técnica de Varredura-Z com pulsos de luz branca, a qual vem sendo utilizada no entendimento das não linearidades populacionais de moléculas orgânicas. Teve um Pós-doutoramento (2005-2007) no Instituto de Física de São Carlos sob a supervisão do Prof. Cleber R. Mendonça. Em 2007 até 2009, fez um Pós-Doutorado no Departamento de Química da Universidade Central da Flórida sob a supervisão do Prof. Florêncio E. Hernandez. Atualmente, Leonardo é Prof. Dr. no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, onde estuda e desenvolve estudos em óptica não lineares e dinâmica ultrarrápida de compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos. Seus interesses de pesquisa incluem o desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas não lineares resolvidas ou não no tempo para o estudo dos efeitos não lineares e suas dinâmicas em novos materiais fotônicos. Além disso, paralelamente, desenvolve estudos em laser aleatórios.

CAPÍTULO 14

MÉTODO SOL-GEL PARA POLÍMEROS

Alan dos Santos da Silva e João Henrique Zimnoch dos Santos¹

14.1 UM BREVE HISTÓRICO SOBRE A CIÊNCIA SOL-GEL

Em 1846, durante investigações sobre os ácidos bórico e silícico, Ebelmen¹ sintetizou o primeiro alcóxido de silício, partindo de SiCl_4 , e devido à exposição deste alcóxido ao ar atmosférico, observou um fenômeno que conheceríamos mais tarde como gelificação. Esse estudo trouxe aspectos importantes sobre o desenvolvimento da ciência sol-gel. Porém, essa ciência e suas potencialidades foram deixadas de lado por muito tempo.

A partir de 1930 a ciência sol-gel começou a ser investigada para a produção de novos materiais. Pouco se sabia sobre os géis formados e diferentes teorias sobre sua natureza foram propostas. Em 1938, Hurd² sistematizou as diferentes teorias, as confrontou com observações experimentais e propôs mecanismos de formação baseados em condensação, tendo grande impacto na aceitação do modelo fibrilar, segundo o qual a estrutura de rede do *gel* consistiria de um esqueleto polimérico de ácido silícico e uma fase líquida contínua – aprisionada na sua estrutura.

O aprimoramento do conhecimento sobre o processo sol-gel envolvendo alcóxidos metálicos despertou o interesse da indústria cerâmica, devido ao controle das

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

propriedades dos materiais produzidos. No entanto, mesmo diante de inúmeras aplicações da ciência sol-gel, e possibilidades de produção de tecnologias complexas, o marco para a difusão desta ciência está associado à produção de monolitos.^{3,4} A possibilidade de produzir vidro a baixas temperaturas e, conseqüentemente baixos custos, levou a indústria a investir intensamente nessa expectativa. Entretanto, concluiu-se a inviabilidade dessa abordagem para a produção de vidro – principalmente peças grandes, visto a necessidade de meses de secagem para que o monolito não apresente imperfeições, como rachaduras. Porém a difusão e releitura do conhecimento dessa ciência possibilitou novas propostas, possibilidades e desenvolvimento a diversas áreas, sendo aplicada atualmente em polímeros, isolantes térmicos (inclusive os utilizados pela Nasa), sensores, nanofármacos, entre tanto outros materiais.

Até aqui, pudemos entender um pouco do contexto histórico no qual a ciência sol-gel está inserida. A partir deste ponto, buscaremos compreender, através de suas particularidades, o que faz dessa uma ciência tão difundida, renovada e impactante, mesmo após tanto tempo. Essa compreensão será construída utilizando-se como área-exemplo a tecnologia de polímeros com foco em nanotecnologia.

14.2 MÉTODOS SOL-GEL

14.2.1 DEFINIÇÃO DE SOL E GEL

O processo sol-gel é compreendido como a transição de um sistema em fase sol para a fase gel, porém o que significa cada fase? Pois bem, as definições de *solegel* possuem muitas variações, e uma excelente e profunda discussão sobre isso foi levantada por Innocenzi.⁵ De uma forma mais simples, sol pode ser compreendido como uma suspensão coloidal, onde partículas (~1-1.000 nm) estão dispersas em uma fase líquida. O termo gel representa uma rede sólida, porosa e contínua que engloba e ao mesmo tempo é rodeada por uma fase líquida contínua. A Figura 14.1 a seguir ilustra uma das tantas compreensões de *sol* e *gel* e sua transição.

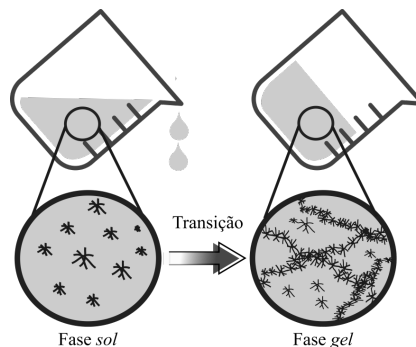


Figura 14.1 – Transição entre fases sol e gel. A transição para fase gel ou apenas gelificação, pode ser facilmente identificada ao inclinar o reator e verificar que o material não escorre, ou escorre muito lentamente, devido à elevada viscosidade do gel.

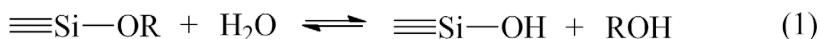
Conforme ilustrado pela Figura 14.1, é possível identificar a mudança da fase sol para a fase *gel* pela simples inclinação do recipiente onde a reação está ocorrendo, pois ao fazer isto, é possível verificar que a solução não escorre mais, indicando o enrijecimento da mesma, devido à formação das redes interconectadas. É importante notar que o que verificamos visualmente é a gelificação tardia do material, pois o momento exato de início da gelificação, também chamado de tempo de gelificação não é uma propriedade macroscópica e sendo assim, não pode ser verificada visualmente. A identificação do tempo de gelificação se dá através de técnicas instrumentais.

Além dessa etapa, o processo sol-gel envolve outras seguintes, como envelhecimento, secagem e, em alguns casos, pós-tratamentos. De acordo com o tipo de material ou aplicação-alvo, a aplicação dessas etapas é necessária. Essas informações podem ser encontradas, com riqueza de detalhes, na obra de Brinker e Scherer.⁶

14.2.2 MÉTODO SOL-GEL HIDROLÍTICO CONVENCIONAL: PARTINDO DE ALCÓXIDOS

Desde de Ebelmen¹ inúmeros estudos buscaram compreender o que seria o material gelatinoso descrito por ele, e o que levaria à sua formação. Esses estudos estabeleceram duas reações extremamente importantes no processo sol-gel: hidrólise e condensação. De forma bem introdutória o que ocorre no processo sol-gel convencional é a hidrólise do precursor alcóxido e a policondensação destas unidades hidrolisadas, produzindo grandes cadeias poliméricas através das ligações $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ (Figura 14.2).

Hidrólise



Esterificação

Condensação de álcool



Alcoólise

Condensação de água



Hidrólise

Figura 14.2 – Etapas reacionais envolvidas no processo sol-gel baseado em hidrólise de alcóxidos.

Fazendo um paralelo com o estudo de Ebelmen, o que foi observado ao deixar o alcóxido em contato com o ar atmosférico, foi a hidrólise do mesmo pela umidade do ar, a transição para a fase gel devido às reações de condensação, gerando um material com aspecto gelatinoso, e por fim, após determinado período, a densificação da rede e a produção de um material sólido. Atualmente, sabemos que o alcóxido preparado por Ebelmen se tratava do Tetraetoxisilano (TEOS), um dos mais versáteis e utilizados alcóxidos de silício (Figura 14.3).

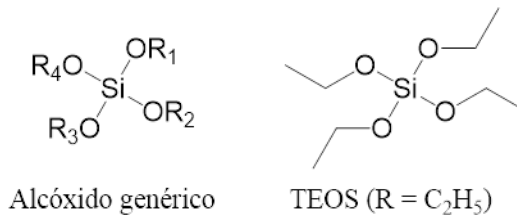


Figura 14.3 – Representações de estrutura genérica de alcóxidos de silício e estrutura de tetraetoxisilano (TEOS), um dos alcóxidos mais utilizados em processos sol-gel.

Antes de prosseguirmos, podemos racionalizar sobre alguns aspectos importantes representados pelas Figuras 14.2 e 14.3.

i. É importante notar que por mais que as etapas reacionais de hidrólise e condensação (Equações (14.1), (14.2) e (14.3)) sejam abordadas de forma individual, geralmente a condensação inicia-se antes que a hidrólise do alcóxido seja completa;

ii. Há condições experimentais em que a etapa de hidrólise pode ser rápida e aproximadamente completa, porém nestes casos não há a observação de gelificação;⁷

iii. Os equilíbrios demonstrados pelas Equações (14.1), (14.2) e (14.3), podem ser favorecidos ou inibidos, de acordo com as condições experimentais;

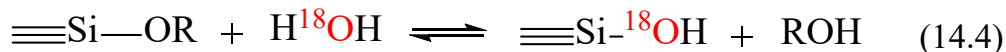
iv. O processo sol-gel partindo de um alcóxido do tipo Si(OR)₄, como o TEOS, produz sílica (SiO₂); e

v. A substituição de um grupo OR em Si(OR)₄, por um grupo não hidrolisável R', produz derivados organo-substituídos (chamados organotrialcóxidosilanos, ou apenas organoalcóxidosilanos), R'Si(OR)₃. Esses organoalcóxidosilanos podem ser misturados em processos sol-gel partindo de Si(OR)₄, resultando em sílicas modificadas com grupos R', também denominadas de ormosil ou sílicas híbridas.

O conhecimento e controle das etapas de hidrólise e condensação dos métodos sol-gel convencionais, possibilitaram e ainda possibilitam o desenvolvimento de novos processos e tecnologias. Os métodos se tornaram ainda mais interessantes, devido ao fato desse controle estar associado à simples manipulação de fatores experimentais. A seguir discutiremos particularidades das reações de hidrólise e condensação, assim como a influência de alguns desses fatores sobre elas.

14.2.3 HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO

A hidrólise ocorre por reação de substituição nucleofílica bimolecular (SN^2), através do ataque nucleofílico do oxigênio ao átomo de silício, conforme verificado em experimento utilizando água com marcação isotópica.⁸ O mesmo comportamento é proposto para reações envolvendo organoalcóxidos.

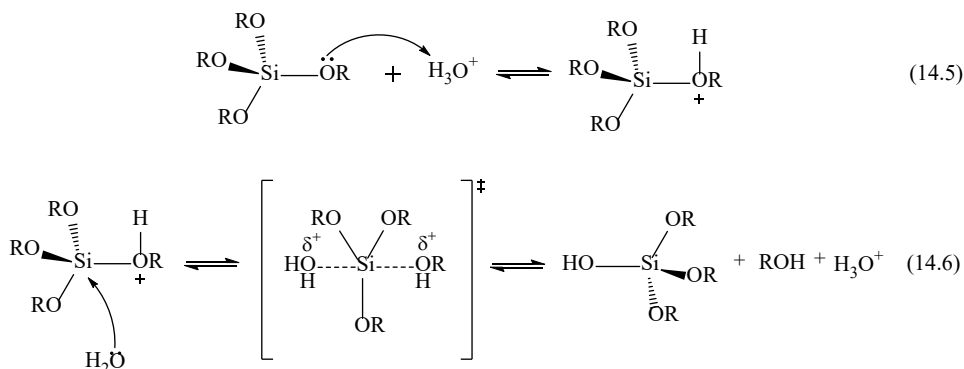


As etapas de condensação levam à formação da ligação siloxano (Si-O-Si) e à produção de álcool e/ou água (Equações (14.2) e (14.3)). Igualmente à etapa de hidrólise, há fatores que podem influenciar essa etapa. Alguns desses fatores serão discutidos a seguir.

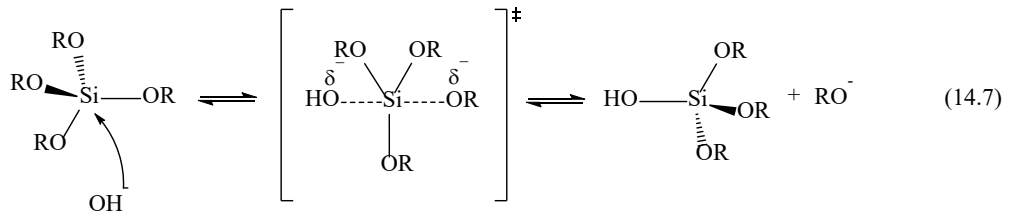
Efeito de catalisadores

O uso de catalisadores promove reações de hidrólise mais rápidas e completas. Ácidos minerais e hidróxido de amônio são os catalisadores mais comuns nos métodos *sol-gel*, porém ácidos orgânicos, ácidos de Lewis, aminas e aminoácidos também vêm sendo utilizados.

A reação de hidrólise catalisada por ácidos envolve a protonação do alcóxido precursor, seguida de um ataque nucleofílico pela água ao átomo de silício, levando à formação de um estado de transição pentacoordenado.^{6,9} O efeito retirador de densidade de carga associado ao átomo de oxigênio da água, permite a diminuição da carga sobre o alcóxido protonado, permitindo a liberação do álcool. Por fim, há a inversão da configuração tetraédrica do silício, abstração do próton e a formação do monômero hidrolisado. Note que como esperado, o catalisador é regenerado ao final do processo:⁶



A reação de hidrólise catalisada por base apresenta a mesma racionalização, com pequenas diferenças. Aqui, o ataque nucleofílico ao átomo de silício será feito pelos ânions hidroxila, levando à formação de um estado de transição pentacoordenado, com carga negativa deslocalizada. O grupo de entrada OH^- desloca o grupo OR^- , invertendo a configuração tetraédrica do silício^{6,9}:



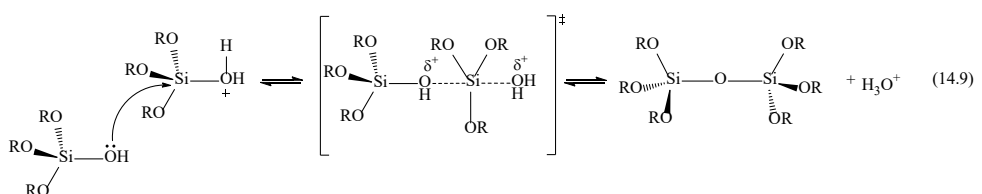
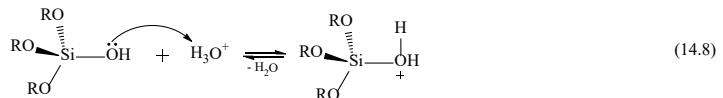
É importante notar que devido à aproximação do ânion ao átomo de silício, há uma pequena carga negativa sobre o silício, até que a mesma seja deslocada.

Comparando os intermediários formados em ambas as propostas de mecanismos podemos observar algumas hipóteses importantes para entendermos o processo sol-gel:

i. Na hidrólise catalisada por ácido, a formação de um estado de transição carregado positivamente tende a ser inicialmente estabilizado pelo efeito indutivo promovido pelos grupos OR. Essa estabilização proporciona rápida taxa de hidrólise, para a formação da espécie $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{OH}$. Porém, com o aumento da substituição de grupos OR por grupos OH, ou seja, com a sequência de reações de hidrólise, há a desestabilização do estado de transição, visto que os grupos OH possuem maior caráter eletroretirador. Isso faz com que a taxa de hidrólise diminua a cada substituição; e

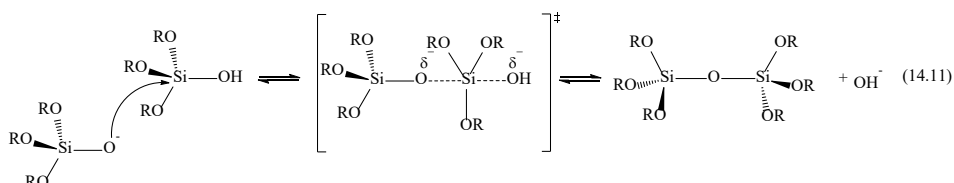
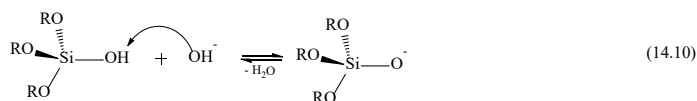
ii. Na hidrólise catalisada por base, o átomo de silício apresenta-se levemente carregado negativamente, gerando um estado de transição instável. Essa instabilidade é acentuada pela eletrodoação estabelecida pelos grupos OR, devido ao efeito indutivo, tornando o processo de hidrólise mais lento. Porém, uma vez iniciada a hidrólise, a presença de grupos OH estabilizam o estado de transição, através do efeito eletroretirador, amenizando a carga sobre o átomo de silício. Essa estabilização faz com que a taxa de hidrólise aumente a cada substituição. O mesmo é válido para a substituição dos grupos OR por grupos OSi (que provêm das reações de condensação), visto que, em muitos casos, as reações de hidrólise e condensação ocorrem em paralelo.

As reações de condensação catalisadas por ácido envolvem a protonação do monômero hidrolisado, seguido pelo ataque nucleofílico de outra espécie hidrolisada, então há a formação do estado de transição, com a aproximação do monômero e afastamento da molécula de água como grupo de saída. Ao final do processo, há a formação da ligação siloxano Si-O-Si.



É importante observar que as espécies envolvidas nessas reações não se limitam às monohidrolisadas, o que torna possível uma série de possibilidades de diferentes combinações durante as condensações, como bem aponta Schubert no livro *Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process*.¹⁰

As reações de condensação catalisadas por base envolvem a desprotonação de espécies hidrolisadas, formando o nucleófilo $(OR)_3Si^-$. O mecanismo proposto é muito semelhante ao da reação de hidrólise catalisada por base, com a diferença do nucleófilo envolvido. Novamente, as Equações (14.10) e (14.11) apresentam espécies monohidrolisadas participando do processo, porém há uma grande complexidade de espécies e, portanto, de condensações possíveis.



A partir daqui, podemos observar algumas características de cada tipo de reação:

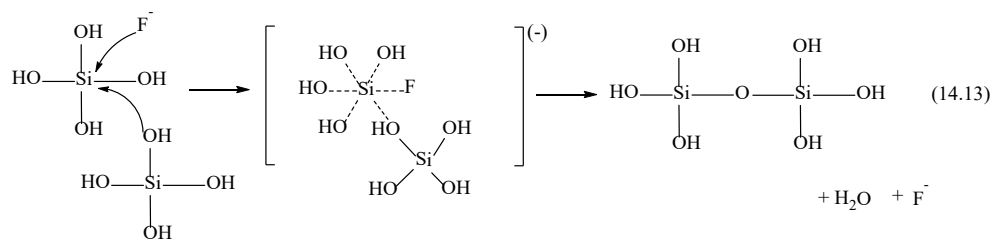
i. Visto que a susceptibilidade à protonação sofre interferência de grupos ligados ao átomo de Si, e que a presença de grupos como OR facilitam a protonação (Equação 14.10), as reações de condensação catalisadas por ácido geralmente envolvem as espécies como terminações de cadeias e espécies monohidrolisadas e, raramente ocorre no meio das cadeias. Isso produz estruturas mais longas, menos ramificadas, visto que o crescimento das estruturas ocorre preferencialmente na ponta das cadeias pré-existent; e

ii. A substituição de grupos OR por OH (ou OSi) torna o átomo de silício mais susceptível a ataques nucleofílicos e, ao mesmo tempo, aumenta a acidez dos prótons presentes, sendo estes mais facilmente abstraídos por uma base (ou eletrófilo). Dessa forma, reações de condensação catalisadas por base favorecem a reação entre espécies altamente condensadas (devido ao aumento da carga positiva sobre o átomo de Si) e estruturas menores ou menos condensadas. Isso leva à formação de estruturas menores e mais ramificadas, visto que aqui as reações não estão limitadas às extremidades das cadeias, mas sim favorecidas por reações ao longo das mesmas.

Se nós considerarmos o que já sabemos sobre essas reações catalisadas por ácido poderemos compreender algumas observações experimentais gerais sobre ela:

i. Durante a hidrólise, a solução apresenta aspecto transparente ou levemente esbranquiçado;

ii. A gelificação (transição da fase *sol* para a fase *gel*) demora muitas horas ou dias. Isso pode ser compreendido pelo fato das reações de condensação produzirem estru-



Como proposta pela Equação(14.12) (etapa de hidrólise), a atuação do ânion fluoreto com nucleófilo levaria à formação de um estado pentacoordenado altamente instável, seguida do ataque nucleofílico ao silício hipervalente, resultando em um estado hexacoordenado instável, e após transferência de prótons, à eliminação de ROH.⁶

Como já vimos, reações de hidrólise envolvendo nucleófilos carregados (Equação (14.7)) tendem a se tornar mais rápidas conforme há substituição de grupos OR por OH (ou OSi) e, ao aliarmos a isto, o fato de que na reação catalisada por ânions fluoreto (nucleófilo carregado) há produção de dois estados altamente instáveis, é possível entender o grande aumento na taxa de hidrólise. Com o aumento na taxa de hidrólise, mais espécies reativas a serem consumidas na etapa de condensação serão formadas, porém diferentemente do que normalmente ocorre na catálise ácida, aqui a gelificação ocorre rapidamente, demonstrando que as reações de policondensação também ocorrem rapidamente. A partir disso, se propôs um mecanismo de ataque nucleofílico assistido por ânions fluoretos (Equação (14.13)), onde devido ao pequeno volume, o ânion consegue se adicionar na esfera de coordenação do átomo de silício, deixando-o ainda mais positivo, o que é extremamente necessário para o ataque do nucleófilo $\text{Si}(\text{OH})_4$. Com a eliminação de água e restauração do catalisador (F^-) há a formação da ligação siloxano.^{6,12} Essa possibilidade explica o fato de que sílicas produzidas por esse método apresentam propriedades estruturais muito semelhantes àquelas produzidas por catálise básica, porém com taxas de hidrólise muito mais altas e tempo de gelificação muito menor. Atualmente, além de HF, se utilizam sais como fonte de ânions fluoreto.

Efeito da água

Uma observação bastante difundida demonstra que o aumento da razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ promove o aumento da taxa de hidrólise em sistemas catalisados por ácido, revelando o papel reativo da água nessa reação.⁶ Porém, em sistemas catalisados por base existem algumas divergências entre a existência ou não de influência dessa razão sobre a reação de hidrólise. Além disso, o aumento da taxa de hidrólise irá produzir mais espécies consumidas na etapa de condensação, logo, a razão $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ tem efeito sobre esta etapa (ao menos para sob catálise ácida). É importante notar que a variação dessa razão, assim como os demais parâmetros, pode levar a materiais com diferentes propriedades físicas, como área específica, tamanho e volume de poro, diâmetro de partícula, entre outras.¹³

Efeito do solvente

O uso de solventes é necessário para garantir a miscibilidade dos reagentes e a homogeneidade do sistema, visto que geralmente os alcóxidos são imiscíveis em água.

Essa homogeneização do sistema é essencial principalmente para a etapa de hidrólise (por ser dependente de espécies hidrossolúveis ou até mesmo da própria água). Solventes próticos, apróticos, polares ou apolares podem ser utilizados e, assim como tudo o que vimos até aqui, esta escolha também afeta as taxas de reação, assim como as propriedades do material produzido.¹⁰

Solventes polares (como água e álcoois) promovem a solvatação de espécies polares, como espécies hidrolisadas. Porém, a presença de maiores momentos de dipolo, pode influenciar na desestabilização de sistemas carregados, por exemplo, quando há a presença de íon H_3O^+ ou OH^- (comum em sistemas catalisados por ácido ou base, respectivamente). Por outro lado, solvente menos polares (como THF) podem ser utilizados para a solvatação de espécies nãohidrolisadas, sendo úteis para a remoção de espécies que não reagiram, por exemplo.⁶

Solventes próticos podem afetar as taxas de reação em sistemas catalisados por ácido e/ou por base, de acordo com a labilidade dos prótons, devido à possibilidade de interações por ligações de hidrogênio com íons H_3O^+ ou OH^- , levando à diminuição da atividade dos catalisadores, por exemplo. Enquanto isso, o uso de solventes apróticos aumenta a força de OH^- como nucleófilo, por não haver interações solvente-íon por ligações de hidrogênio.⁶

Outra propriedade física do solvente que influencia fortemente a reação é a viscosidade. Se pensarmos que uma das características do mecanismo SN_2 envolvido na etapa de hidrólise é o rearranjo do grupos de entrada e de saída, ou seja, a reorganização do átomo de silício, então quanto maior a viscosidade e, conseqüentemente, a resistência ao movimento, menor a possibilidade desta reorganização ocorrer.¹⁴

Efeito dos ligantes

Além dos efeitos indutivos discutidos anteriormente, a etapa de hidrólise de alcóxidos, que é essencial para o processo sol-gel, independente do tipo de catálise aplicada, é altamente afetada por efeitos estéricos, ou seja, pelo aumento do volume dos ligantes.¹⁰ A presença de ramificações nos grupos alcóxidos torna a etapa de hidrólise ainda mais lenta, quando comparada à presença de alcóxidos de cadeia linear.⁶

É importante ressaltarmos que a busca pelo conhecimento experimental e teórico sobre os ligantes e suas influências no processo sol-gel proporcionou um novo horizonte de possibilidades: produção de materiais inorgânico-orgânicos ou híbridos.

14.3 MATERIAIS HÍBRIDOS POR MÉTODO SOL-GEL

A obtenção de materiais baseados em sílica, constituídos de combinações entre blocos inorgânico e orgânico é indiscutivelmente um dos maiores feitos da ciência sol-gel. As brandas condições reacionais, que mantêm a integridade dos compostos orgânicos e suas propriedades, aliadas às possibilidades de utilização de diferentes organosilanos, levam inúmeras aplicabilidades dos materiais produzidos, de acordo com suas propriedades químicas e físicas.¹⁰

Os materiais híbridos obtidos por processo sol-gel podem ser separados em classe I e classe II, de acordo com o método de obtenção. Materiais classe I são aqueles onde não há formação de ligação química entre os compostos orgânicos e a rede de sílica, enquanto nos materiais classe II há a interação entre rede e compostos orgânicos por ligações covalentes.

Materiais classe I podem ser produzidos pela simples dissolução das unidades orgânicas na solução precursora (por exemplo, TEOS, água e catalisador em etanol), gerando o aprisionamento destas unidades conforme as estruturas de rede se formam ao seu redor.¹⁰ Esse método é bastante comum para finalidades de encapsulamento e liberação controlada de fármacos (*drug delivery*), além de tantas outras, onde há o interesse em manter o composto orgânico protegido até que encontre determinada condição, sendo facilmente liberado ao meio externo, conforme ilustra a Figura 14.4.

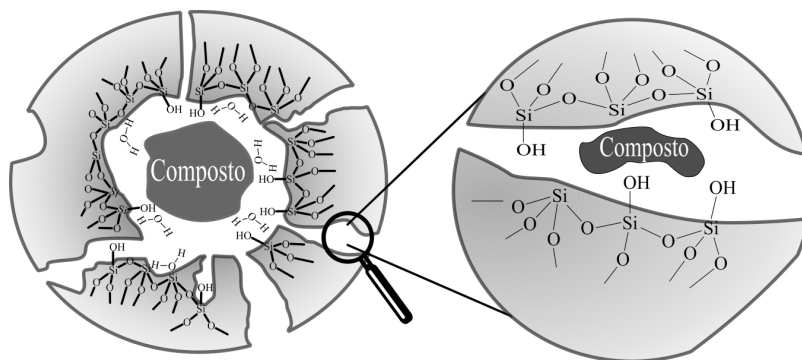


Figura 14.4 – Ilustração de encapsulamento de determinado composto no interior de uma estrutura a base de sílica. Em destaque: a presença de poros no material também pode servir como uma forma de reter o composto orgânico.

No caso de polímeros orgânicos, as redes orgânica e inorgânica poderão apresentar interpenetrações, porém sem interações por ligações covalentes. A presença de compostos orgânicos pode influenciar o processo de gelificação, pela alteração da polaridade do meio.

Materiais de classe II podem ser produzidos através da incorporação de compostos orgânicos à rede de sílica através de ligações covalentes¹⁰. Uma forma amplamente conhecida de produzir essa classe de materiais é através da utilização de organoalcóxissilanos. Lembrando que organoalcóxissilanos são organo-derivados de alcóxidos genéricos, ou seja, alcóxidos com (ao menos) um dos grupos OR substituído por grupos orgânicos R' (ver item v, Seção 3.1). Como a ligação Si-C apresenta estabilidade aos processos de hidrólise, o grupo funcional orgânico estará presente na estrutura final obtida pelo processo sol-gel. Como vimos anteriormente, a natureza desse grupo afeta as etapas de hidrólise e condensação. Uma estratégia muito utilizada é a mistura de alcóxidos (como TEOS) e organoalcóxissilanos (normalmente este em menor quantidade), a fim de produzir materiais com alta densidade de rede, característica de materiais baseados em alcóxidos, e com funcionalizações químicas, específicas de cada organoalcóxissilano.¹⁰

Diversos estudos utilizam essa abordagem na produção de adsorventes, materiais alvo-seletivos, biossensores, aditivos, materiais com capacidades autolimpantes, anti-biofilme, entre tantos outros (Figura 14.5). As estruturas e propriedades dos materiais de classe II (assim como os de classe I) dependem diretamente da metodologia aplicada nas suas produções. Portanto, o conjunto deve ser pensado conforme a aplicação desejada.

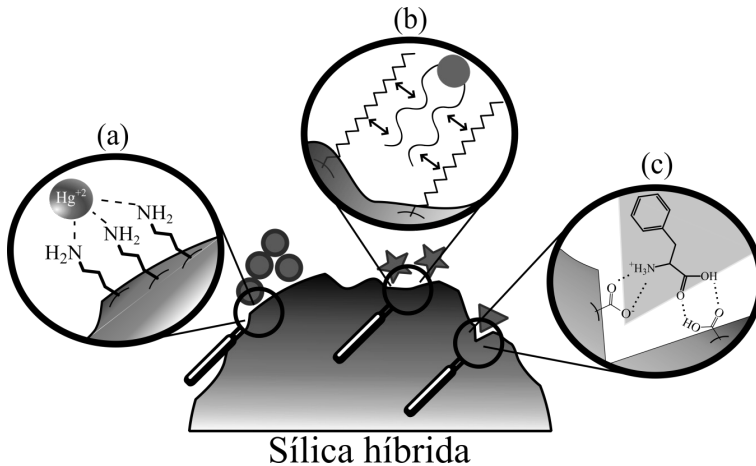


Figura 14.5 – Ilustração de sílica híbrida produzida por método sol-gel e algumas possibilidades de aplicação. Detalhes exemplificam atuação desses materiais na (a) pré-concentração de metais; (b) interação com compostos lipofílicos; e (c) interação alvo-específico.

Outra grande possibilidade envolvendo materiais híbridos, em especial sílicas híbridas é a produção de materiais com diferentes camadas, sendo possível manter o núcleo de sílica, recoberto por matrizes poliméricas (ou ao contrário). Esse tipo de material pode ser obtido como os materiais de classe I e II, dependendo da finalidade e da metodologia aplicada.

Após esse panorama sobre materiais híbridos, e tendo em foco o escopo deste livro, iremos abordar essas possibilidades existentes na combinação polímero-sílica sol-gel em nanomateriais. Porém, precisamos entender como é possível alcançarmos dimensões nanométricas utilizando a ciência sol-gel e para isso, nos introduziremos ao método mais conhecido e aplicado para esta finalidade: o Método de Stöber.

14.4 MÉTODO SOL-GEL APLICADO À NANOTECNOLOGIA

14.4.1 SÍNTESE COLOIDAL: MÉTODO DE STÖBER

Em 1968, Werner Stöber e colaboradores¹⁵ estabeleceram um modo de produzir partículas de sílica monodispersas, com formato esférico e tamanhos na faixa de microns e submicrons. Em seus estudos, Stöber e col. sintetizaram esferas de sílica (< 50

nm até 2 μm em diâmetro), sob condições experimentais brandas (temperatura ambiente e pressão atmosférica) através da hidrólise e condensação de alcóxidos de silício – note o processo sol-gel ocorrendo aqui – em soluções alcoólicas.¹⁵ Esse trabalho se tornou um marco no desenvolvimento da nanotecnologia e uma leitura necessária para qualquer pessoa que atue no campo de nanopartículas de sílica.

Conceitos básicos

O método de Stöber consiste no processo sol-gel catalisado por base (as mais comuns são NH_4OH e NaOH , porém há grande diversidade), utilizando álcoois como solvente. Como vimos anteriormente, uma das características desse processo é a produção de partículas menores e esféricas, que se agregam, formam partículas maiores e por fim a rede sólida. E se pudéssemos evitar a formação dessa rede sólida? Talvez, o ponto central do trabalho de Stöber tenha sido compreender a importância de evitar essas interações interpartículas. Nós poderíamos pensar no método de Stöber como um processo sol-gel catalisado por base idealmente diluído, onde há formação de partículas esféricas, tão afastadas, que as interações coulombianas (que decaem com o quadrado da distância) entre elas não apresentam força suficiente para a induzir o processo de agregação. Porém, cabe ressaltar o aspecto simplificado, para fins didáticos dessa explicação, visto os inúmeros e complexos fatores e mecanismos envolvidos nesse método.

A Figura 14.6, a seguir, apresenta uma releitura da metodologia que Stöber utilizou em seu estudo.

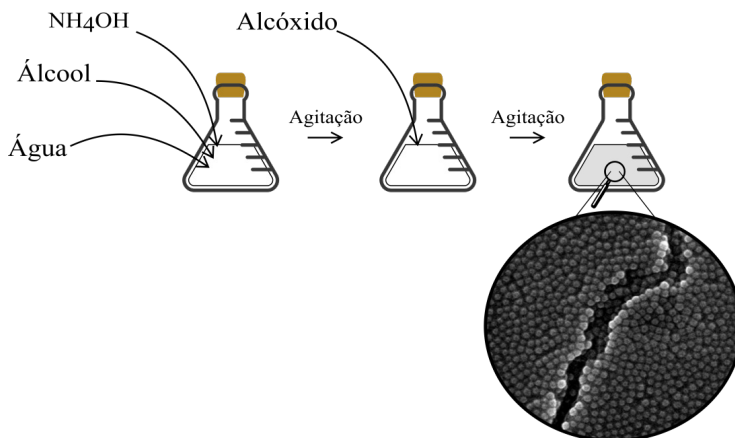


Figura 14.6 – Ilustração de produção de nanopartículas através de método de Stöber. Destaque: Micrografia obtida em análise por microscopia eletrônica de varredura (magnificação: 3000x; diâmetro médio: 290 nm), cedida pelo autor.

Através da Figura 14.6, o experimento para produção de nanopartículas de sílica parece bastante simples, porém vários fatores foram investigados por Stöber e col., como:

- i. Concentração de hidróxido de amônio (ou de amônia);
- ii. Concentração de água;

- iii. Concentração de alcóxido;
- iv. Natureza do alcóxido;
- v. Solvente e combinações de solventes; e
- vi. Tempo de reação.

Além dos fatores listados, atualmente podemos adicionar outros, como temperatura, velocidade de adição do alcóxido, agitação, força iônica, entre outros. Isso nos demonstra o nível de complexidade, mas também a quantidade de possibilidades de sínteses envolvendo esse método. Antes de prosseguirmos para entendermos alguns fatores importantes envolvidos nesse método, podemos atentar para alguns pontos desse experimento:

- i. A identificação da formação de nanopartículas é facilmente identificada pela transição de uma solução perfeitamente transparente para uma solução com aspecto que varia desde levemente azulado até leitoso. Isso se deve pela interação das partículas coloidais com a luz e, conforme a concentração ou o tamanho destas partículas aumenta, mais intenso este tipo de interação; e

- ii. No experimento citado, as partículas são mantidas em solução reacional e alíquotas são coletadas para a análises. É importante notar que quando sintetizamos esse tipo de material para aplicações futuras, é extremamente importante remover as nanopartículas do meio reacional, para evitar que as mesmas continuem reagindo e aumentando o seu tamanho. Uma forma bastante utilizada é a centrifugação sob rotações superiores a 10.000 rpm (facilmente alcançável por centrífugas de laboratório) por tempos que variam de 10 a 60 minutos. Dessa centrifugação é obtido o que chamamos de *pellet*, que pode ser lavado com o mesmo álcool utilizado na reação, a fim de remover o resíduo de catalisador e alcóxido. Esse processo pode ser repetido várias vezes e, por fim, o *pellet* pode ser ressuspenso em álcool ou em água com auxílio de banho ultrassônico, ou seco por inúmeras técnicas.

A seguir, abordaremos importantes parâmetros experimentais e suas influências sobre o método de Stöber.

Importância de parâmetros reacionais

Concentração de TEOS, água e hidróxido de amônio

A complexidade de interações envolvendo TEOS, água e hidróxido de amônio torna essencial que o estudo das condições experimentais considere os três componentes. As concentrações desses reagentes devem ser cuidadosamente estudadas de acordo com a finalidade do material produzido, pois variações em qualquer uma delas reflete em mudanças em propriedades, como diâmetro de partículas e sua dispersão. Ainda que cada caso e objetivo deva ser avaliado cautelosamente, alguns aspectos gerais e intrigantes sobre a influência de TEOS, água e hidróxido de amônio à síntese de nanopartículas podem ser observados:

- i. A diminuição da concentração dos três componentes simultaneamente leva à produção de nanopartículas com diâmetros menores;

ii. O aumento da concentração dos três componentes simultaneamente leva à produção de nanopartículas com diâmetros maiores;

iii. Mantendo fixas as concentrações de TEOS e NH_4OH é possível variar o tamanho das nanopartículas obtidas, através da variação da concentração de água. O comportamento da água e sua influência sobre o diâmetro das nanopartículas é bastante complexo e dependente da concentração, porém ainda não foi totalmente compreendido. O aumento da quantidade de água até determinada concentração ($\sim 10\text{ M}$)^{16,17} leva ao aumento de diâmetro das nanopartículas e, acima deste valor, é verificada a diminuição do tamanho das nanopartículas sintetizadas; e

iv. A diminuição da concentração de NH_4OH leva à diminuição dos tamanhos de partículas obtidas. É importante ter em mente que existe um limite para essa diminuição de concentração, abaixo do qual não há formação de nanopartículas;

v. No momento de estabelecermos os protocolos de síntese de nanopartículas por esse método, é muito importante considerarmos a quantidade de água já presente nos reagentes (etanol e hidróxido de amônio).

Solvente

O solvente utilizado na reação também influencia no diâmetro das nanopartículas por diversos fatores. Um exemplo dessa influência está associado ao tamanho do álcool utilizado. Conforme o aumento da cadeia carbônica do álcool, maior o diâmetro das partículas obtidas.¹⁸ Podemos associar essa observação à viscosidade dos solventes (etanol é aproximadamente duas vezes mais viscoso que o metanol, por exemplo), pois como vimos anteriormente, o aumento da viscosidade pode impedir o rearranjo necessário para a reação de hidrólise (mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$), diminuindo a taxa de hidrólise e por sua vez, promovendo a diminuição de espécies hidrolisadas, que serão consumidas na etapa de condensação. Além disso, o aumento da viscosidade diminui a velocidade de difusão dos monômeros formados, e proporciona um aumento da concentração local, gerando a formação de partículas maiores.

Temperatura, tempo e agitação

O aumento da temperatura promove a obtenção de partículas com menores diâmetros, possivelmente por dois fatores: (i) o aumento da taxa de nucleação, que promove a produção de partículas menores; e (ii) a diminuição da viscosidade do solvente, o que promove o aumento da difusão das espécies reativas.

Ao contrário do que ocorre com a temperatura, o aumento do tempo de reação leva ao aumento do diâmetro das partículas, e uma possibilidade está associada ao meio reacional. Como a solubilidade da sílica aumenta em meio básico (condição no método de Stöber), o aumento do tempo de reação possibilita a redissolução de partículas menores e reorganização em partículas maiores. O mesmo é observado para a agitação, onde o seu aumento está associado ao aumento da possibilidade de colisões entre partículas e conseqüentemente a coagulação das mesmas.

Secagem

Um dos pontos fracos do método de Stöber é a obtenção de nanopartículas em estado sólido. Isso se faz necessário, pois a permanência das nanopartículas em sus-

pensão pode acarretar em eventos de agregação ao longo do tempo, modificando suas propriedades físicas. Frente a isso, diversos métodos de secagem estão disponíveis em literatura, porém eles também têm suas limitações. Secagens convencionais em estufa (temperaturas acima de 60 °C) precisam ocorrer na ausência de água, caso contrário pode haver o aumento a interação partícula-partícula. Para isso, utilizam-se técnicas de desidratação com solvente, normalmente álcoois, onde as partículas são submetidas a diferentes gradientes de álcool:água. Outra técnica é a liofilização, na qual a amostra é congelada instantaneamente em nitrogênio líquido e colocada em um sistema de baixa pressão (alto vácuo) e baixa temperatura, permitindo que a água presente no material passe do estado sólido para o gasoso, minimizando colapsos da estrutura devido à pressão capilar exercida pela evaporação do solvente. Porém, para cada aplicação e contexto, as condições de secagem devem ser muito bem definidas.

A existência de influência por diferentes fatores pode ser bastante complexa, como acabamos de ver, porém também pode apresentar um grande potencial: possibilidade de síntese de materiais com distintas propriedades, logo, aplicações. A seguir veremos aplicações do método de Stöber na obtenção de nanocompositos e sua com a ciência e tecnologia de polímeros.

14.4.2 SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS SOL-GEL

A interação entre a ciência sol-gel e a produção de nanocompósitos é algo muito versátil, devido às diversas possibilidades associadas à síntese e ao processamento destes materiais, aliado às condições reacionais brandas e facilmente ajustadas, que possibilitam a utilização de matrizes poliméricas (ou precursores poliméricos) sem que percam suas propriedades. A Figura 14.7 ilustra alguns dos principais métodos de obtenção de nanocompósitos sol-gel¹⁹. A seguir, abordaremos cada um destes métodos quanto às suas potencialidades e limitações, além de alguns apontamentos experimentais, lembrando que utilizaremos como exemplo de processo sol-gel, o método de Stöber.

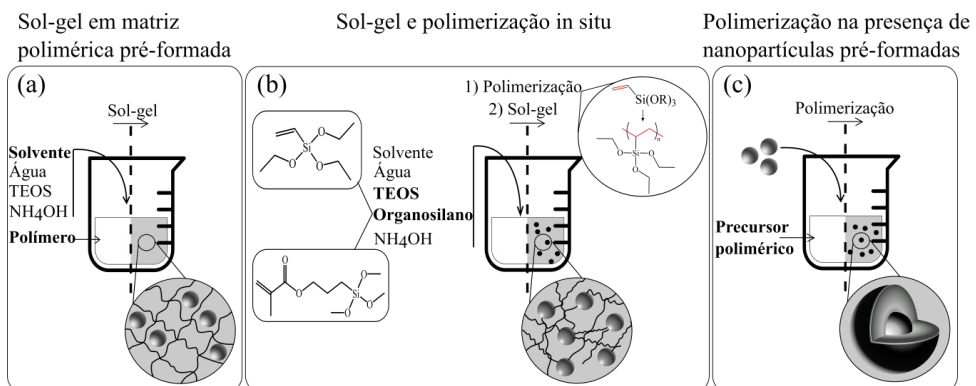


Figura 14.7 – Ilustração de métodos de síntese de nanocompósitos assistidos por processo sol-gel. (a) Processo sol-gel realizado em meio à matriz polimérica; (b) Processo sol-gel e reações de polimerização realizadas em paralelo; e (c) Reação de polimerização na presença de nanopartículas dispersas.

A produção de nanocompósitos através de processo sol-gel disperso em matriz polimérica (ou seja, polímero formado) é baseada na formação da rede inorgânica em meio à matriz polimérica, possibilitando a dispersão das nanopartículas ao longo da matriz.¹⁹ Com base nessa definição, na Figura 14.7A e em nossos conhecimentos prévios sobre materiais híbridos, alguns pontos podem ser discutidos:

i. O solvente selecionado para a produção das nanopartículas deve garantir a miscibilidade das fases (inorgânica e polimérica), para garantir a dispersão entre as fases;

ii. Devido à produção de álcool (etanol, no de reações partindo de TEOS), característica do processo sol-gel, há a necessidade de compatibilidade entre a matriz polimérica e este solvente, a fim de evitar precipitações do polímero, o que poderá afetar a homogeneidade do processo;

iii. A utilização de polímeros contendo grupos funcionais que interajam com a superfície da sílica não modificada (sílicas não híbridas) pode auxiliar no processo de dispersão das partículas;

iv. A possibilidade de modificação das partículas de sílica com grupos funcionais (sílicas híbridas) amplia a capacidade de interação entre as partículas e diferentes matrizes poliméricas. Geralmente utilizamos organosilanos, $R'Si(OR)_3$, onde o grupo R' pode ser grupos metil, etil ou até cadeias mais longas, aumentando o caráter hidrofóbico das partículas e, conseqüentemente a interação com a matriz polimérica. Além disso, é possível utilizarmos organosilanos com grupos reativos àqueles presentes nas matrizes poliméricas, garantindo a formação de ligações covalentes entre as fases inorgânica e orgânica;

v. É importante notar que a presença da matriz polimérica poderá afetar as propriedades das nanopartículas produzidas (diâmetro, polidispersão, rugosidade), quando comparadas àquelas sintetizadas de forma tradicional, devido às mudanças do meio reacional (por exemplo, a viscosidade); e

vi. Parâmetros como agitação e temperatura devem ser investigados cuidadosamente, a fim de evitar a precipitação de nanopartículas, assim como a aglomeração (principalmente em polímeros cuja viscosidade aumenta com o aumento da temperatura, por exemplo, o amido).

A abordagem que utiliza a combinação *in situ* dos processos sol-gel e polimerização permite a produção de materiais híbridos onde há a possibilidade de que um material seja envolto por outro, antes que aconteça a separação das fases inorgânica e orgânica. Essa abordagem, ao contrário da citada anteriormente, permite a produção de materiais híbridos mesmo com polímero que possuam baixa solubilidade no meio reacional utilizado em processos sol-gel.¹⁹ Isso é possível, devido à utilização de monômeros precursores (moléculas menores e com maior solubilidade frente às condições empregadas) que serão polimerizados simultaneamente à formação das partículas de sílica. Porém, existem características importantes para considerarmos:

i. As condições de polimerização orgânica devem ser independentes às condições utilizadas no processo sol-gel (e vice-versa). Isso significa, por exemplo, que polimerizações assistidas por base são incompatíveis, pois poderão afetar o processo sol-gel;

ii. Em geral, os tipos de polimerização mais aplicados nessa abordagem são as radiculares e por abertura de anel; e

iii. As condições experimentais devem ser ajustadas a fim de obtermos reações simultâneas com velocidades semelhantes, pois caso uma reação ocorra muito mais rapidamente que a outra, poderá haver separação das fases inorgânica e orgânica.

Conforme ilustra a Figura 14.7B, uma estratégia para evitar alguns problemas de compatibilidade entre as reações é a utilização de precursores sol-gel (organosilano, ou mistura de alcóxido e organosilano), que contenham em sua estrutura espécies polimerizáveis e inertes às reações de hidrólise (ligação Si-C). Nesse caso, as estruturas de sílica formadas apresentarão modificações poliméricas mais homogêneas (majoritariamente em superfície), proporcionando materiais híbridos com maior afinidade por outras estruturas poliméricas similares.

Outra abordagem possível é a polimerização de monômeros orgânicos na presença de partículas inorgânicas previamente formadas (Figura 14.7C). Nessa abordagem, a polimerização ocorre, possibilitando o recobrimento das partículas pelo polímero orgânico e/ou a adsorção deste polímero nos poros das partículas. Porém ao utilizarmos sílicas sem modificação, o tipo de interação entre as matrizes será consideravelmente menor (característico de materiais híbridos Classe I). Uma estratégia para refinar esse tipo de síntese é utilização de sílicas híbridas modificadas com grupos funcionais capazes de interagir com os monômeros utilizados e com os respectivos polímeros.

A partir dessas abordagens, inúmeros materiais podem ser produzidos de acordo com a finalidade de cada um. Diferentes propriedades e funcionalidades podem ser alcançadas apenas com ajustes nas condições de síntese e, para identificarmos que tipo de influência decorre de cada um destes ajustes, técnicas de resolução nanométrica são empregadas, discutidas brevemente a seguir.

14.5 CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

14.5.1 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS – SAXS

A técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS – *Small-angle X-ray Scattering*) permite a obtenção de parâmetros importantes sobre a matéria, como forma, tamanho, dispersão, interação entre partículas, estabilidade, além de possibilitar estudos profundos de formação de partículas, conformação de proteínas, entre outros *in situ*. Um grande destaque às análises de SAXS é a possibilidade de investigar estruturas de macromoléculas, como proteínas, em estado aquoso, diferentemente do que ocorre na Difração de Raios X, onde as estruturas de tais moléculas são determinadas em um cristal, ou seja, de forma estática. Cabe destacar que ao contrário da técnica de Difração de Raios X, a técnica de SAXS não apresenta resolução (ou informação) atômica.²⁰

Para entendermos como a análise de SAXS funciona, iremos nos concentrar na situação de um espalhamento único (ou partindo de uma única partícula), descartando os espalhamentos múltiplos (muitas partículas), conforme ilustrado na Figura 14.8.

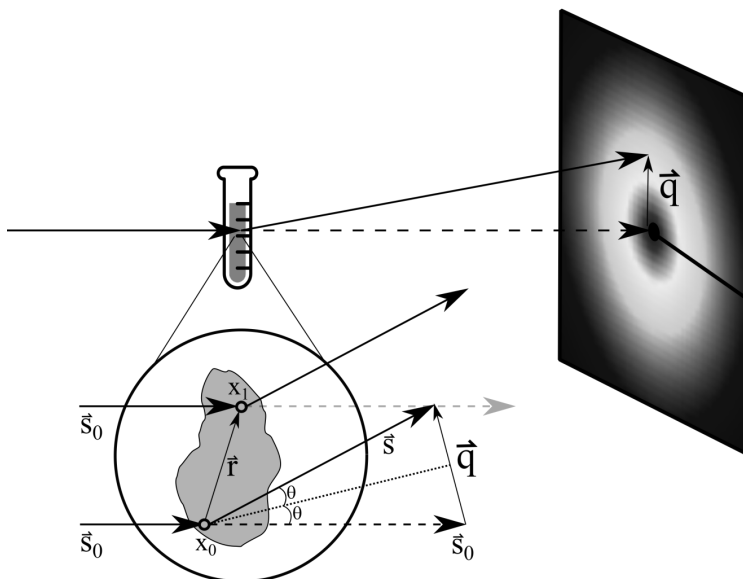


Figura 14.8 – Ilustração simplificada de um evento de espalhamento elástico em sistema de única partícula, decorrente de uma análise por SAXS.

A incidência de um feixe de raio X (altamente colimado e com ondas paralelas) sobre a amostra: parte deste feixe interage com a nuvem eletrônica das moléculas, levando o processo de excitação, relaxação dos elétrons e emissão de fótons de raios X. Considerando que o feixe incidente possui energias específicas (entre aproximadamente seis e 12 keV), o fóton de raio X emitido terá a mesma energia do fóton de raio X incidente, característico de um espalhamento elástico.²¹ A Figura 14.8, ilustra a incidência do feixe de vetor de onda (s_0) sobre as posições X_0 e X_1 (separadas pelo vetor r) e o vetor de onda espalhado (s). De acordo com Figura 14.8, o deslocamento entre os vetores de onda incidente (s_0) e espalhado (s) é dado pelo vetor (q):

$$\vec{q} = |\vec{s}| - |\vec{s}_0| \quad (14.14)$$

onde $|\vec{s}| = |\vec{s}_0|$, como característica de um espalhamento elástico. Ainda:

$$q = 2k \sin \theta \quad (14.15)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (14.16)$$

assim, a diferença entre os feixes incidente e espalhado, é dada por

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (14.17)$$

definindo o vetor transferência de momento no espaço recíproco (q) .²⁰⁻²²

Os dados obtidos através de análise por SAXS, relacionam a intensidade de espalhamento $I(\vec{q})$ e o vetor transferência de momento \vec{q} , conforme demonstra a Figura 14.9 a seguir, através da seguinte Equação:

$$I(q) = N \langle P(q) \rangle \langle S(q) \rangle \quad (14.18)$$

onde $\langle P(q) \rangle$ representa a extrapolação para um sistema de muitas partículas, é chamado fator de forma e $S(q)$ é chamado fator de estrutura do sistema. O fator de forma $P(q)$ é determinado conforme a média das formas e tamanhos das partículas presentes no sistema. Em um sistema perfeitamente monodisperso, ou seja, onde todas as partículas tenham o mesmo tamanho e forma, $P(q)$ será igual à intensidade de espalhamento média de uma única partícula ($I_1(q)$). Enquanto isso, o fator de estrutura $S(q)$ pode ser relacionado com as interações entre as partículas. Em um sistema perfeitamente monodisperso e diluído (sem interação interpartículas), a Equação(14.18) pode ser simplificada à

$$I(q) = NI_1(q) \quad (14.19)$$

e através deste sistema ideal, podemos identificar que, em uma medida real de intensidade de espalhamento haverá sempre relações diretas às propriedades das partículas medidas, como forma e conformação.²¹

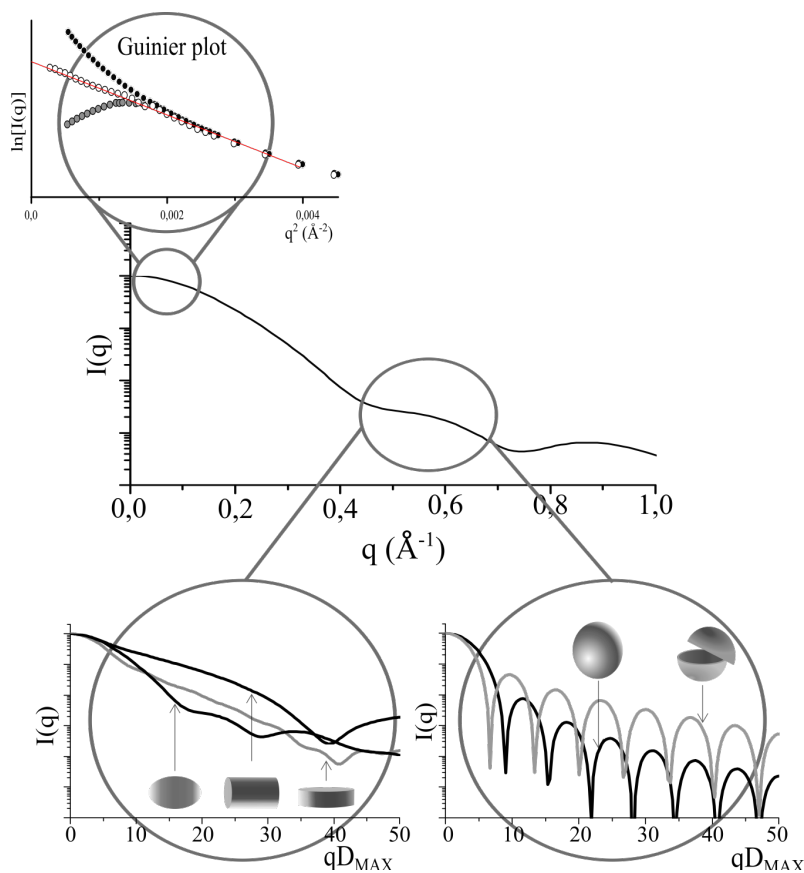


Figura 14.9 – Ilustração de informações qualitativas possíveis de serem obtidas através de análises por SAXS. (Perfis de curvas de espalhamento adaptadas com a autorização da referência 21).

A partir da curva de SAXS (Figura 14.9), podemos obter diferentes informações sobre o sistema investigado. Para sistemas bem comportados (monodispersos e sem grandes interações interpartículas) é possível obtermos informações sobre a forma da partícula, de acordo com a forma da curva de espalhamento. Porém, há outras abordagens simples para obtermos informações sobre o sistema. Uma dessas estratégias é conhecida como *Guinier plot*,²⁰ onde para uma região de valores muito pequenos de q , podemos extrair o valor do raio de giro (R_G). O raio de giro pode ser compreendido como a distância quadrática média de pontos ao longo da amostra com relação ao centro de massa.²² Esse parâmetro está relacionado ao raio de partícula ($R_G = \sqrt{\frac{3}{5}}R$, para partículas esféricas, por exemplo), porém essa estratégia só é válida para sistemas que não apresentem desvios de linearidade, devido a interações interpartículas. A determinação de R_G por essa abordagem é feita com base na equação

$$I(q) = I_0 e^{\left(-q^2 \frac{R_G^2}{3}\right)} \quad (14.19)$$

$$\ln I(q) = \ln I_0 - \frac{R_G^2}{3} q^2 \quad (14.20)$$

Através da Equação (14.20) é possível verificar a existência de linearidade entre $\ln I(q)$ e q^2 . Sendo assim, ao construirmos o gráfico $\ln I(q) \times q^2$, podemos obter o valor de R_G a partir da inclinação da reta, como ilustra a Figura 14.10.^{20,22}

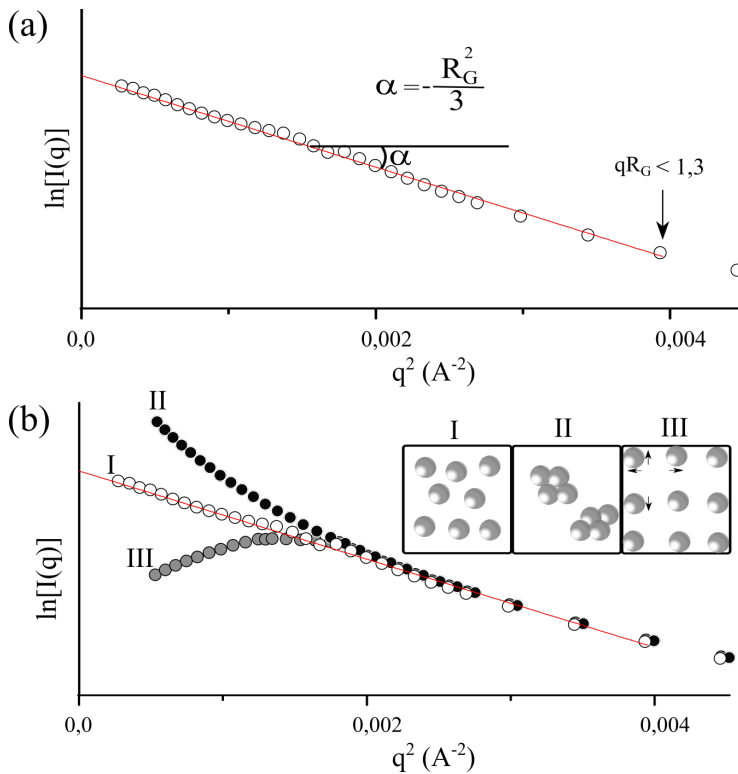


Figura 14.10 – (a) Construção de *Guinier plot* através de curva experimental de SAXS; e (b) exemplificação de informações qualitativas sobre interações interpartículas derivadas desse tratamento.

Além do raio de giro, através dessa abordagem podemos obter outras informações iniciais sobre o sistema, por exemplo, a existência ou não de interações interpartículas, como agregação (Figura 14.10 II) ou repulsão (Figura 14.10 III). Essas informações serão muito úteis na análise da qualidade dos dados gerados junto ao equipamento, como veremos adiante.

Ainda que a aproximação desenvolvida por Guinier²⁰ demonstre ser aplicável a diversos sistemas (principalmente aqueles com geometria próximas a esferas), a abor-

dagem apresenta algumas limitações e pode ser bastante influenciada por flutuações das medidas, visto que utiliza uma pequena região dos dados. Portanto, em alguns casos é preciso utilizar outra abordagem, mais complexa, porém mais robusta, chamada função de distribuição de distância de pares ($p(r)$). Uma das grandes vantagens em utilizarmos a função $p(r)$ é o fato de esta função possuir toda a informação dos dados de espalhamento, assim como função $I(q)$, sendo $p(r)$ obtida de $I(q)$ através de uma transformada inversa de Fourier,^{22,23} transformando os dados do espaço recíproco para o espaço real. Ao trabalharmos com o espaço real, a inspeção dos dados gráficos se torna mais fácil. De forma simples, a função $p(r)$ pode ser compreendida com um “histograma de distâncias”. Esse tipo de abordagem vem se tornando cada vez mais aplicável, graças ao Método de Transformada de Fourier Indireta (IFT) desenvolvido por Glatter.²⁴ Através da utilização de $p(r)$ é possível obter grandes indicativos sobre o raio, a forma e orientação do sistema, conforme Figura 14.11.

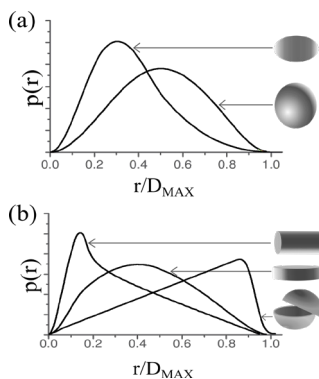


Figura 14.11 – Ilustrações de informações qualitativas sobre a forma de partículas de acordo com o perfil da função distribuição de distância de pares $p(r)$. (Perfis de curvas adaptadas com a autorização da referência 21).

As informações obtidas através da técnica de SAXS podem ser modeladas por inúmeros métodos, de acordo com o sistema investigado (macromoléculas, coloides, fractais, entre outros), gerando excelentes resultados complementares aos de outras técnicas. No entanto, a obtenção dessas informações é extremamente dependente da qualidade dos dados produzidos, e para isso, podemos nos atentar a alguns indicativos sobre a qualidade da aquisição de dados:

- i. Um cuidado muito importante durante as medidas de SAXS é garantir que exatamente o mesmo meio no qual a amostra está dispersa (solvente, tampão etc.) seja utilizado na determinação do perfil de espalhamento do solvente, conforme Figura 14.12. A utilização de solventes diferentes pode gerar erros no processamento dos dados, como por exemplo, em casos onde o espalhamento do solvente (regiões de alto- q) é maior que o espalhamento total, gerando dados de espalhamento negativos para a amostra;

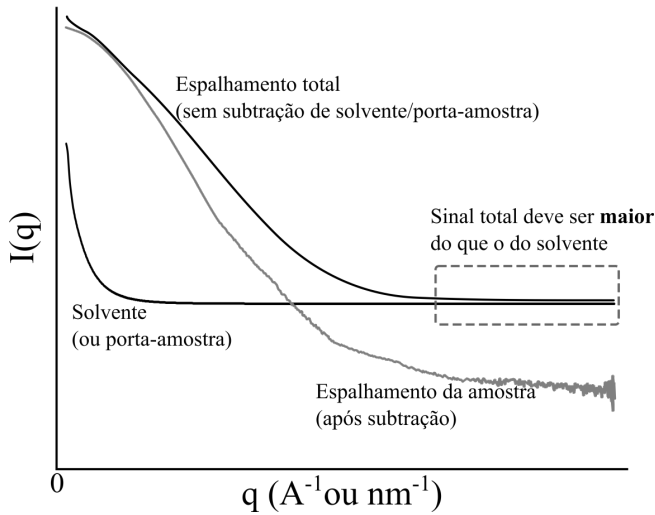


Figura 14.12 – Ilustração de condições necessárias para aquisição adequada de dados em análises por SAXS.

ii. A utilização de *Guinier plot* (Figura 14.10) pode auxiliar na verificação sobre a qualidade do preparo de amostra. A identificação de perfis de agregação (Figura 14.10-II) pode revelar a instabilidade das partículas em solução. Idealmente, a amostra deve ser preparada e medida em seguida, diminuindo a possibilidade de agregação, porém em casos onde isto não é possível, pode-se utilizar processos físicos (como ultrafiltração, centrifugação, entre outros) para remover agregados. No entanto, essa abordagem necessita conhecimento prévio da amostra, a fim de manter as características da mesma, ou seja, evitar transformar uma amostra polidispersa em algo monodisperso por exclusão de partículas maiores; e

iii. A utilização de *Guinier plot* (Figura 14.10), assim como a observação da região de baixo- q , também podem auxiliar na determinação da concentração ideal para a amostra, como ilustra a Figura 14.13. O aumento da concentração pode levar à repulsão interpartícula, afetando os dados de espalhamento. A diluição da amostra pode ser realizada a fim de encontrar a condição ideal, porém o solvente utilizado para a diluição deverá ser exatamente o mesmo utilizado nas medidas de solvente (ver item i).

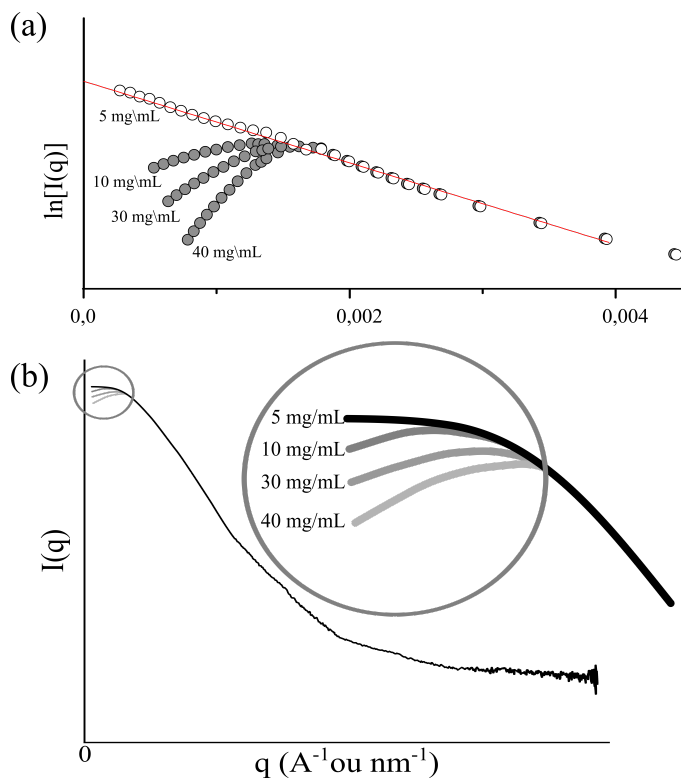


Figura 14.13 - (a) Ilustração da aplicação de *Guinier plot*; e (b) observação da região de baixo- q para verificação da concentração adequada à amostra investigada em análises por SAXS.

Existem diversos modelos e softwares para possibilitar o ajuste dos dados a curvas teóricas, porém a aplicação dependerá diretamente do tipo de amostra e informações de interesse.

Para o aprofundamento sobre a aquisição e transformações desses dados, assim como as questões teóricas e de desenvolvimento matemático sobre a técnica, recomendamos a leitura das brilhantes obras de Guinier e Fournet,²⁰ Glatter e Kratky²² e Feigin e Svergun,²⁵

A utilização da técnica de SAXS aliada a técnicas complementares pode revelar importantes aspectos sobre o sistema investigado e suas propriedades, porém esta técnica exige usuários altamente qualificados, além de equipamentos pouco convencionais, o que pode tornar difícil sua utilização. Frente a isso, a seguir seremos introduzidos à técnica de espalhamento dinâmico de luz, utilizada em rotina laboratorial para determinação de tamanho de partículas.

14.5.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ – DLS

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (também conhecida como espalhamento de luz quase-elástico ou espectroscopia de correlação de fótons) é bastante uti-

lizada na determinação de diâmetro de partícula de sistemas coloidais, porém tem grande aplicação na determinação de propriedades de macromoléculas, como por exemplo, massa molecular. A técnica de espalhamento de luz (DLS – *Dynamic Light Scattering*) baseia-se na incidência de um laser monocromático sobre a amostra, o espalhamento elástico do feixe primário e a detecção deste espalhamento pelo detector, cuja posição é determinada pelo ângulo θ com relação ao feixe transmitido,^{2,3} conforme ilustra a Figura 14.14. A posição do detector depende do modo de análise e pode variar de acordo com o equipamento utilizado.

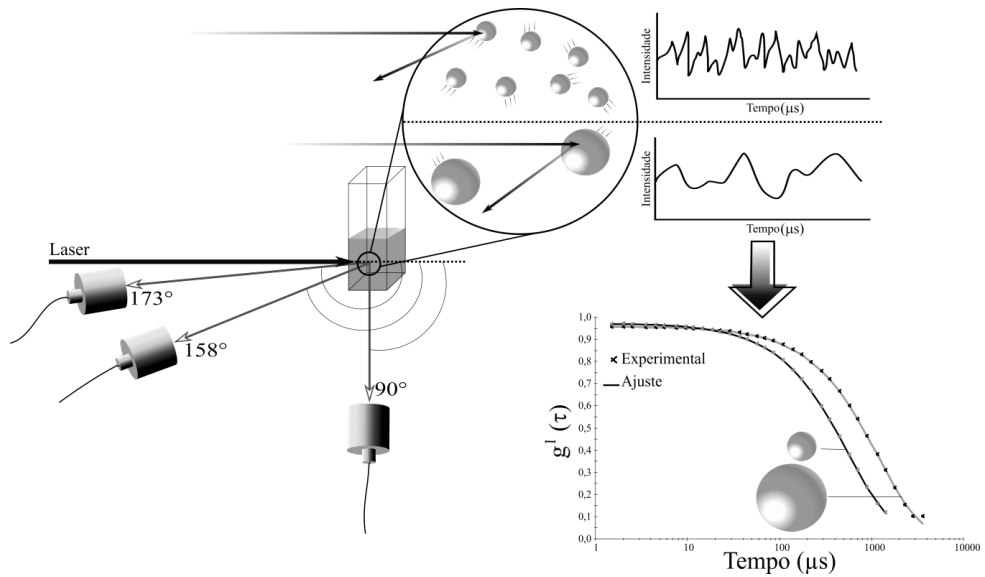


Figura 14.14 –Representação simplificada referente à configuração de análise por espalhamento dinâmico de luz. Exemplificação da variação do sinal de intensidade de acordo com a variação do tempo e sua derivação à função de correlação. Ambos os dados demonstram intensa influência pelo tamanho de partícula, devido à variação de mobilidade da partícula, conforme seu tamanho.

Devido à incidência do campo eletromagnético, difusão (movimento browniano) ou mobilidades intramoleculares, as posições das partículas (ou moléculas, micelas etc.) variam constante e aleatoriamente, enquanto as partículas espalham a radiação que incide sobre elas. Com a variação da posição das partículas, a distância partícula-detector muda constantemente e, considerando a partícula como uma fonte secundária de radiação (que devido ao espalhamento elástico do feixe primário apresentará mesma energia), o que está variando, de fato, é a distância fonte(secundária)-detector. Considerando um intervalo de tempo Δt , onde a posição fonte(secundária)-detector apresente variação constante e aleatória, haverá defasagem entre as ondas espalhadas no intervalo de tempo, ou seja, a radiação espalhada no tempo t (posição x) poderá ter a fase diferente daquela espalhada no tempo t' (posição x'). Se extrapolarmos esse raciocínio para um sistema de muitas partículas, muitas possibilidades de espalhamento e, conseqüentemente diversas distâncias fonte(secundária)-detector, haverá inúmeras combinações de espalhamentos em fase e fora de fase, sendo detectados, ou

seja, ondas apresentando interferências construtivas e outras destrutivas. Esse tipo de comportamento, considerando a manutenção da energia da radiação, promove a variação da intensidade do sinal detectado, levando a possibilidade de investigar a variação da intensidade de radiação espalhada ao longo do tempo, ou a flutuação do sinal $I(t)$ (Figura 14.15).

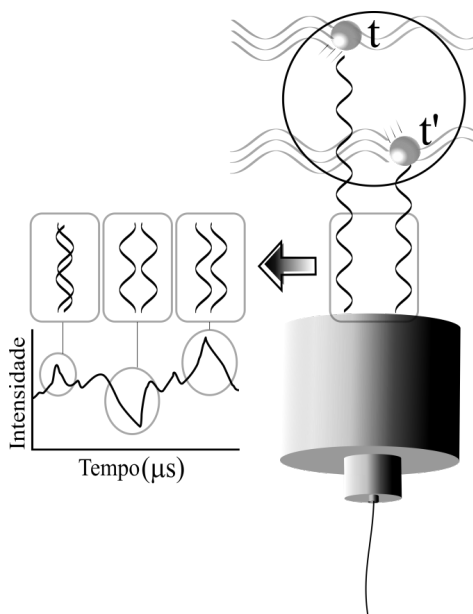


Figura 14.15. Ilustração do efeito da variação do tempo (t e t') e, conseqüentemente, da posição de determinada partícula sob o sinal de intensidade. A representação simplificada demonstra a existência de interações construtivas e destrutivas entre as ondas eletromagnéticas espalhadas pela partícula.

Devido ao maior ou menor o tempo necessário para que as partículas mudem de posição (x para x') em um intervalo de tempo Δt , a flutuação de $I(t)$ apresenta diferentes perfis, conforme representado na Figura 14.14. Considerando que partículas maiores apresentam maior resistência ao movimento (devido ao maior atrito com o meio externo, maior viscosidade etc.), então o tempo necessário para a mudança de posição (x para x') destas partículas será maior, logo a flutuação de $I(t)$ será menor, enquanto o contrário pode ser estabelecido para partículas menores.

Mas como essas flutuações de $I(t)$ estão relacionadas às informações de interesse? Essa dependência da intensidade com relação ao tempo pode ser descrita através de *funções de correlação*:^{23,26}

$$G_2(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau)dt \quad (14.21)$$

onde para valores muito pequenos de τ (muito menores que os tempos de flutuação),

$I(t + \tau) \sim I(t)$, demonstrando a existência de correlação entre as intensidades. Ainda, é possível observar que para $\tau = 0$, a função $G_2(\tau)$ assume o seu valor máximo, $G_2(\tau = 0) = I^2$, enquanto para valores muito grandes de τ , $I(t + \tau) \neq I(t)$, demonstrando a falta de correlação entre as intensidades.²³

A função de correlação $G_2(\tau)$ está relacionada com a intensidade de espalhamento, enquanto a função de correlação $G_1(\tau)$ está relacionada ao campo (eletromagnético) espalhado. Através de derivações da função de correlação do campo espalhado, $G_1(\tau)$ é possível estabelecer relação com a velocidade de migração das partículas em solução, devido ao movimento browniano

$$G_1(q, \tau) = \langle I \rangle e^{-Dq^2\tau} \quad (14.22)$$

onde D representa o *coeficiente de difusão*, cuja relação com a dimensão da partícula pode ser obtida através da equação de *Stokes-Einstein*:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (14.23)$$

Pela Equação (14.23) é possível identificar a relação entre o coeficiente de difusão e o *raio hidrodinâmico* (R_H) da partícula (considerando sistema nãointeragente e monodisperso). Logo, a partir da Equação(14.23) podemos determinar o parâmetro R_H

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (14.24)$$

onde k_B representa a *constante de Boltzmann*, T é a temperatura da amostra e η é a viscosidade do solvente.^{23,26} Ainda que o raio hidrodinâmico não seja a dimensão real da amostra, pois sua determinação deriva do coeficiente de difusão, que por sua vez leva em consideração as camadas de solvatação formadas ao redor das partículas, este parâmetro possui grande relevância, principalmente para sistemas aplicados na forma de suspensão, onde o “diâmetro seco”, comumente medido por microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), não representa o material no seu estado de aplicação. Porém, por mais que esse parâmetro seja frequentemente estabelecido como o raio da partícula, é importante notar que, em geral, medidas feitas por técnicas como TEM ou SAXS revelam valores menores de raio e, consequentemente de diâmetro de partículas, como ilustra a Figura 14.16.

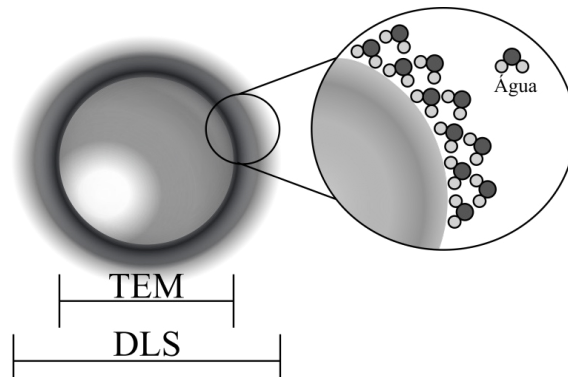


Figura 14.16 – Ilustração comparativa entre o diâmetro seco e hidrodinâmico de uma partícula, determinados através de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento dinâmico de luz, respectivamente.

Além do raio hidrodinâmico, as funções de correlação nos proporcionam informações iniciais sobre a dimensão (Figura 14.1) e a polidispersão no sistema, conforme ilustra a Figura 14.17 a seguir.

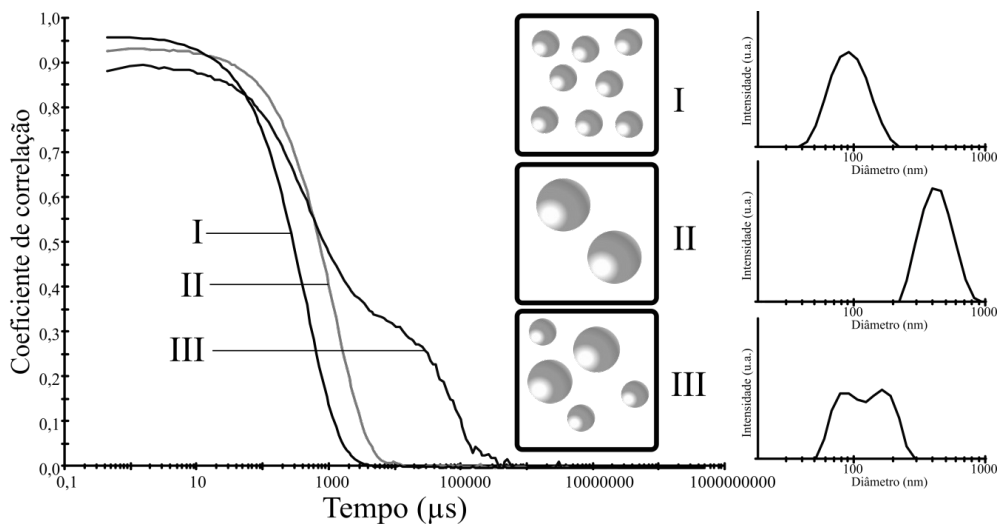


Figura 14.17 – Ilustração da influência do tamanho e polidispersão de nanopartículas sobre a curva da função de correlação e os histogramas de diâmetro de partículas resultantes.

Devido a algumas características das técnicas de espalhamento dinâmico de luz, como a maior facilidade de operação e o menor custo de aquisição dos equipamentos (quando comparados a técnicas como SAXS e TEM), aliados à menor necessidade de pós-tratamento dos dados obtidos, este tipo de técnica vem sendo amplamente difundida em meio aos grupos de pesquisa atuantes na área de nanotecnologia, com destaque àqueles com foco em sistemas coloidais. Porém, essa técnica possui diversas aplicações em outras áreas, desde determinação de crescimento celular até determi-

nação de peso molecular de macromoléculas e, para informações mais detalhadas sobre estas possibilidades, assim como sobre o detalhamento teórico, recomendamos as obras de *Glatter*²³ e *Berne e Pecora*.²⁶

14.5.3 POTENCIAL ZETA

O potencial Zeta (ou potencial eletrocinético) é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletroestática ou das cargas entre as partículas, no plano hidrodinâmico de cisalhamento entre a partícula em fluxo e o solvente. Trata-se de um parâmetro utilizado na investigação de interações, repulsão ou atração, entre partículas em suspensão, presentes em um líquido, o que, por sua vez, permite avaliar potenciais causadores da dispersão, agregação ou floculação. Assim, potencial Zeta pode ser entendido como a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada colóide (ou partícula) e sua suspensão líquida.²⁷

Partículas presentes em uma suspensão apresentam uma carga elétrica superficial. Caso essas cargas sejam da mesma natureza, uma força de repulsão poderá mantê-las afastadas. Caso as partículas disponham de cargas de natureza oposta, forças elétricas de atração acabarão gerando grumos ou flocos, ou ainda uma suspensão coagulada, capaz de sedimentar no fundo do recipiente ou de formar uma borra sobrenadante na superfície. A Figura 14.18 ilustra um exemplo de distribuição de cargas em um sistema dotado de cargas elétricas negativas, atraindo cargas positivas presentes na suspensão, formando um envoltório (cargas positivas). O conjunto de cargas elétricas negativas superficiais, juntamente com o envoltório de cargas positivas forma a Camada de Stern, cuja diferença de potencial é denominada de Potencial de Stern. Externamente a essa camada, o meio aquoso contém uma concentração de carga elétrica que vai se reduzindo gradualmente, tendendo a atingir um valor de concentração de cargas no meio aquoso que subentende uma ausência de partículas sólidas. Nessa região (denominada Camada de Difusão), o potencial elétrico no meio aquoso varia à medida que a distância à partícula central (tomada como referência) aumenta até atingir um valor decorrente da ausência de influência da partícula central. No interior dessa camada existe um limite de distância (teórico), denominado Plano de Deslizamento no qual cada carga elétrica pode ser considerada independente das demais. O potencial elétrico resultante, em comparação à partícula de referência, corresponde ao Potencial Zeta.

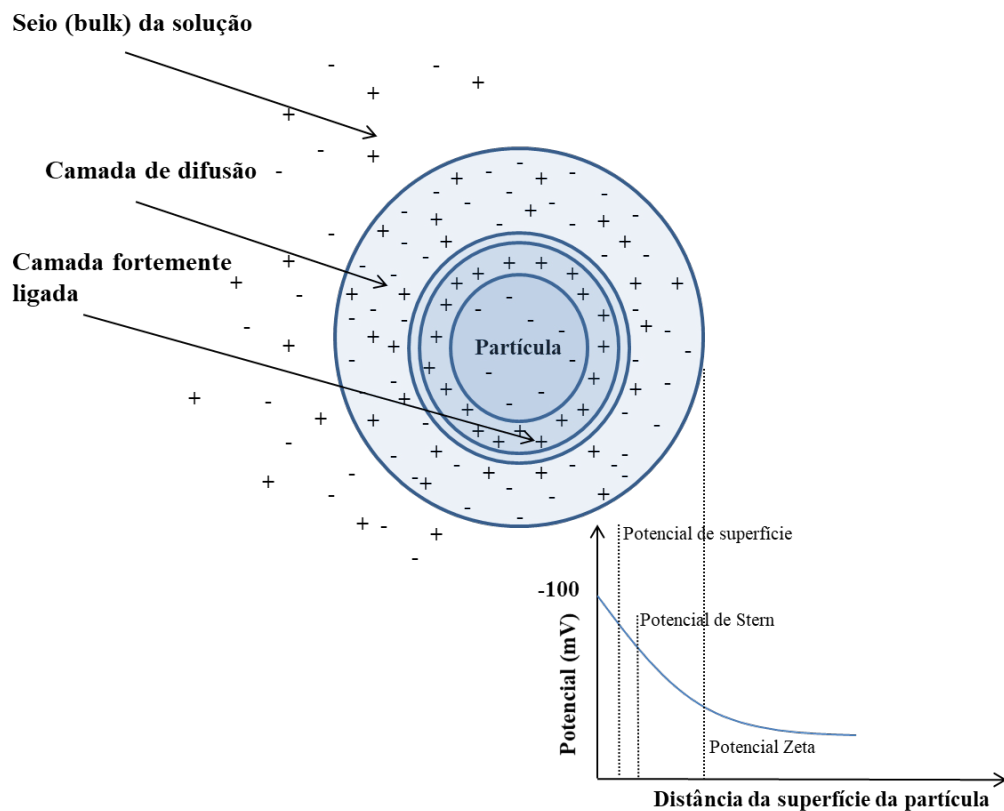


Figura 14.18 – Ilustração da presença de potenciais associados a uma partícula presente em solução.

Potencial Zeta pode ser determinado através de medidas eletrocinéticas do rastreamento do movimento de partículas carregadas em campo de tensão (mobilidade eletroforética), expressas em termos de velocidade (micron/segundo) ou por intensidade do campo elétrico (volts/centímetro). A medida consiste em submeter a suspensão a um campo elétrico e a medir a velocidade de deslocamento das partículas, quando submetidas ao efeito desse campo elétrico. Quanto mais a carga de uma partícula é elevada, maior sua velocidade de deslocamento. Trata-se do princípio denominado (micro)eletroforese. Em termos práticos, a medida consiste em introduzir a suspensão coloidal diluída em uma cuba dotada de dois eletrodos, à qual é aplicado um potencial elétrico. A amostra (suspensão) exibe valores positivos ou negativos em mV: valores superiores a + 30 mV ou inferiores a - 30 mV são considerados sistemas estáveis. Por outro lado, valores acima de - 30 mV ou abaixo de + 30 mV representam sistemas instáveis, passíveis de flocular.

Essencialmente, três fatores afetam sensivelmente o valor do potencial Zeta: concentração dos componentes no meio, condutividade na formulação e pH. Evidentemente, a concentração dos componentes vai afetar a carga, bem como o potencial Zeta gerado. No caso de condutividade, quanto maior a força iônica do meio, maior a com-

pressão da dupla camada elétrica. Especificamente com relação ao pH, a Figura 14.19 ilustra seu efeito no potencial Zeta resultante: para pH 5,5, o valor do potencial Zeta é zero (Ponto Isoelétrico da Suspensão) e corresponde à situação de máxima instabilidade do sistema. Por outro lado, enquanto essa suspensão for mantida com pH superior a oito ou inferior a quatro, esta apresentará um comportamento estável.

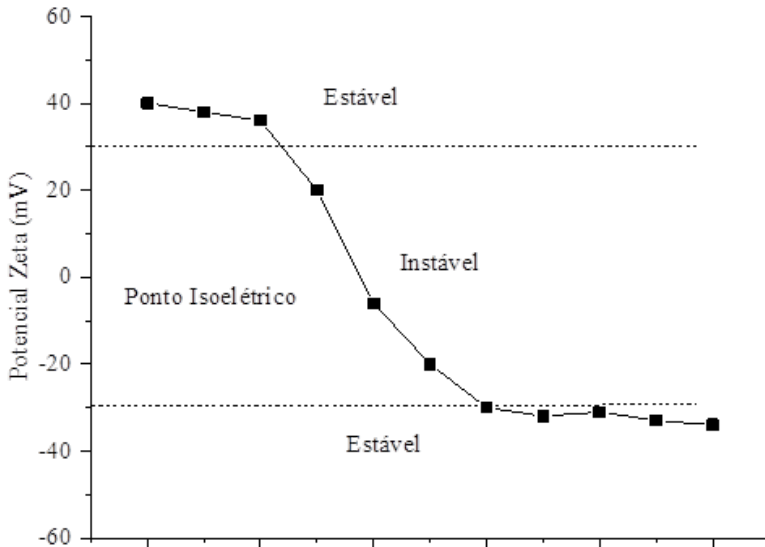


Figura 14.19 – Ilustração da relação entre pH do meio e potencial Zeta.

Medidas de potencial Zeta compreendem diversos tipos de sistemas e ambientes. A título de exemplo, pode-se citar:

(i) Monitoramento do uso de eletrólitos e controle do pH na avaliação da turbidez no tratamento de águas através de medidas de potencial Zeta (em complementação de medidas de pH e condutividade);

(ii) Controle de viscosidades em tintas para impressão através de medidas do potencial Zeta em formulações de tintas em meios não aquosos, fornecendo informações acerca da estabilidade (não aglomeração de pigmentos dispersos) em decorrência do desenvolvimento de formulações estáveis;

(iii) Controle da dosagem, homogeneidade entre os diversos lotes e tamanho de partículas em suspensões ou emulsões farmacêuticas, de forma a analisar aspectos referentes ao endurecimento e cremosidade de suspensões ou emulsões;

(iv) Monitoramento no desenvolvimento de formulações (nutrientes) de emulsões aquosas (intravenosas à base de lipídios, por exemplo) de potencial aplicação hospitalar;

(v) Separação do minério de sua ganga (minérios sem valor comercial) via flotação, por exemplo, na qual a medida de potencial Zeta possa auxiliar na escolha de aditivos que favoreçam a recuperação do minério desejado;

(vi) Avaliação do potencial Zeta no monitoramento da formulação de grânulos para aplicação (*spray* aquoso) de forma eficaz (suspensões estáveis) na indústria de agroquímicos; e

(vii) Sistemas coloidais de nanopartículas podem ser produzidos a partir da precipitação de polímeros pré-formados, em presença de tensoativos, diluídos em água. Quanto maior dispersão de nanopartículas na solução (clareamento da solução), menor potencial Zeta (módulo) associado a um menor tamanho de partícula.

Como em qualquer técnica, o valor ideal ou aceitável do potencial Zeta depende da aplicação. Por exemplo, em estações de tratamento de água de esgoto, o potencial deve ficar entre 0 e 10 mV. Valores negativos exigem um aumento da dose de coagulante (sulfato de alumínio ou poliamina, por exemplo), enquanto mais positivo, sua diminuição. Nesse caso, uma vez reduzida ou eliminada a carga, inexistem forças repulsivas. A agitação na bacia de floculação causa choques entre os coloides, resultando a formação de microfloculados, que por sua vez crescem tornando-se materiais visíveis, passíveis de serem filtrados.

14.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da ciência sol-gel podemos desenvolver materiais com propriedades físicas ajustáveis de acordo com tipo de catálise empregada. Além disso, materiais nanométricos e monodispersos podem ser obtidos através de condições reacionais brandas, como proposto pelo método de Stöber. Ainda, a capacidade de efetuar modificações químicas – durante ou após o processo sol-gel – amplia expressivamente as possibilidades de aplicação destes materiais, além de promover melhorias significativas em suas propriedades físicas e químicas. Essas características permitem que o processo sol-gel seja associado à ciência de polímeros, permitindo a síntese de materiais híbridos com distintas propriedades. Além disso, a interação entre a ciência de polímeros e nanopartículas de sílica produzidas por método sol-gel proporciona diversas possibilidades de aplicação, através de desenvolvimento de novos materiais – baseados na sinergia de propriedades orgânicas e inorgânicas –, modificação de propriedades físicas e químicas de matrizes poliméricas, entre tantas outras alternativas. Esses sistemas nanométricos, podem ser investigados através de técnicas de espalhamento, permitindo a identificação de características importantes para sistemas coloidais, como tamanho e forma de partícula, polidispersão, além de indicativos sobre a estabilidade do sistema, através de estudos de agregação ao longo do tempo.

Com a conclusão deste capítulo, esperamos que quem o tenha lido se perceba apresentado à ciência sol-gel e algumas de suas muitas peculiaridades e maravilhas, além de capacitado(a) para continuar nesse processo gradativo de desenvolvimento sobre o tema. A fim de fixarmos parte do conhecimento adquirido ao longo do capítulo, sugerimos resolver os exercícios a seguir.

14.7 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

De acordo com a ilustração simplificada de síntese de sílicas por métodos sol-gel a seguir (Figura 14.20), é possível identificar a formação de sílicas com morfologias distintas. Essa observação pode ser feita através da análise por microscopia eletrônica de varredura, conforme eletromicrografias. Ao analisarmos as eletromicrografias, podemos identificar que a sílica **1** apresenta estruturas semelhantes a camadas (ou placas), enquanto a sílica **2** aparenta estar organizada em pequenos agregados esféricos.

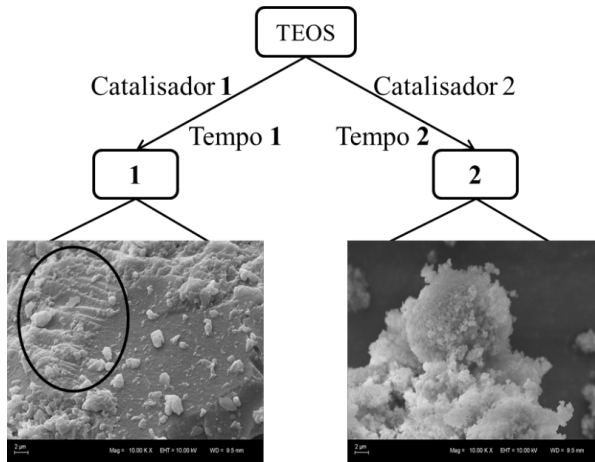


Figura 14.20 – Exemplificação de possibilidades de síntese de sílicas através de processos sol-gel empregando diferentes tipos de catalisadores.

Baseado nesses dados, responda:

- Quais as naturezas (ácido ou base) dos catalisadores **1** e **2**? O que leva à formação de camadas ou placas verificadas na eletromicrografia da sílica **1**?
- Quais dos tempos (**1** ou **2**) será mais longo para a formação da sílica? Justifique sua resposta baseado nas etapas de hidrólise e condensação.

Questão 2

A incorporação de nanopartículas de sílica modificadas à matriz polimérica é uma alternativa amplamente empregada para modificar as propriedades físicas do polímero. Um exemplo de modificação é o aumento da hidrofobicidade do material (ilustrada pela Figura 14.21 a seguir). Essa propriedade pode ser investigada através da medida estática do ângulo de contato entre uma gota de água depositada sobre a superfície do material e esta superfície. Materiais hidrofóbicos são aqueles que têm certa repulsão à água e assumem, nesta análise, ângulos superiores a 90° , enquanto aqueles com ângulos inferiores a 90° são considerados hidrofílicos.

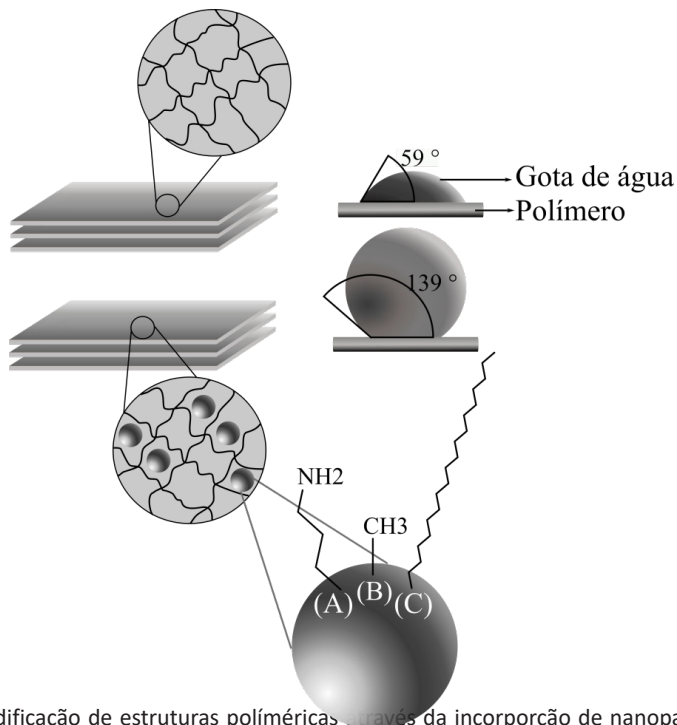


Figura 21 – Modificação de estruturas poliméricas através da incorporação de nanopartículas de sílica modificadas.

Baseado nesses dados, responda:

- Qual o método mais adequado para produzir esse tipo de modificação na matriz polimérica? Cite três fatores que devem ser considerados à utilização desse método.
- Dentre as opções de funcionalização (A, B e C) propostas para as nanopartículas, qual seria a mais adequada para promover o aumento da hidrofobicidade do polímero? Justifique.

Questão 3

Quais as informações que os fatores de forma e estrutura podem nos proporcionar na análise de SAXS?

Questão 4

Por qual motivo a medida de raio hidrodinâmico é importante para sistemas como coloides, se não representa de fato o raio da partícula?

REFERÊNCIAS

1. Ebelmen; *Ann. Chem. Pharm.*1846, 57, 319.
2. Hurd, C. B.; *Chem. Rev.*1938, 22, 403.
3. Yoldas, B. E.; *J Mater Sci*1975, 10, 1856.
4. Yoldas, B. E.; *J Mater Sci*1979, 14, 1843.
5. Innocenzi, P. *The Sol to Gel Transition*; SpringerBriefs in Materials; 1st ed. 2016.; Springer International Publishing : Imprint: Springer: Cham, 2016.
6. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press: Boston, 1990.
7. Devreux, F.; Boilot, J. P.; Chaput, F.; Lecomte, A.; *Phys. Rev. A*1990, 41, 6901.
8. Khaskin, I.G.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*1952, 85, 129.
9. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chemical Reviews*1990, 90, 33.
10. Schubert, U. In *The Sol-Gel Handbook*; Levy, D.; Zayat, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp. 1–28.
11. Jae Chul Ro; In, J. C.; *Journal of Non-Crystalline Solids*1991, 130, 8.
12. Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D.; *Journal of Non-Crystalline Solids*1986, 87, 185.
13. Esposito, S.; *Materials*2019, 12, 668.
14. *Science of ceramic chemical processing*; Hench, L. L.; Ulrich, D. R.; University of Florida; University of Florida, Eds.; Wiley: New York, 1986.
15. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *Journal of Colloid and Interface Science*1968, 26, 62.
16. Rao, K. S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K.; *Journal of Colloid and Interface Science*2005, 289, 125.
17. Qi, D.; Lin, C.; Zhao, H.; Liu, H.; Lü, T.; *Journal of Dispersion Science and Technology*2017, 38, 70.
18. Matsoukas, T.; Gulari, E.; *Journal of Colloid and Interface Science*1988, 124, 252.
19. *Sol-gel nanocomposites*; Gugliemli, M.; Kickelbick, G.; Martucci, A., Eds.; *Advances in Sol-Gel derived materials and technologies*; Springer: New York, 2013.
20. Guinier, A.; Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*; John Wiley & Sons, Inc: New York, NY, 1995.
21. Pinto Oliveira, C. L. In *Current Trends in X-Ray Crystallography*; Chandrasekaran, A., Ed.; InTech, 2011.

22. Small angle x-ray scattering; Glatter, O.; Kratky, O., Eds.; Academic Press: London ; New York, 1982.
23. Glatter, O. Scattering methods and their application in colloid and interface science; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2018.
24. Glatter, O.; J Appl Crystallogr 1977, 10, 415.
25. Feigin, L. A.; Svergun, D. I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering; Taylor, G. W., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987.
26. Berne, B. J.; Pecora, R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics; Dover ed.; Dover Publications: Mineola, N.Y, 2000.
27. Taqvi, S.; Bassioni, G. In Wettability and Interfacial Phenomena - Implications for Material Processing; Khanna, R., Ed.; IntechOpen, 2019.

SOBRE OS AUTORES



Alan dos Santos da Silva Possui bacharelado em química (2017) e mestrado em química (2019) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde atualmente estou como estudante de doutorado pelo Programa de Pós- Graduação em Química (CAPES - conceito 7). Nessa mesma universidade, desde de 2016 venho exercendo a função de responsável técnico pelo Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) do Instituto de Química, onde temos desenvolvido diferentes abordagens para caracterização de novos materiais, amostras ambientais e industriais quanto às suas composições químicas, além de promover capacitação de usuários e alunos junto às técnicas disponíveis. Ao longo da minha formação acadêmica venho tendo oportunidades para desenvolver atividades envolvendo caracterização de materiais por técnicas como espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e microtomografia computadorizada (μ -CT), utilizando radiação síncrotron, espectroscopia de fotocorrelação, microscopia de força atômica (AFM), entre outras. Atualmente, desenvolvo pesquisa sobre síntese e caracterização de recobrimentos ópticos com propriedades antibiofilme, baseados em processos sol-gel de superfície, e busco investigar possíveis interações entre as estruturas fúngicas e os recobrimentos, a fim de compreender mecanismos de adesão e sua inibição em escala nanométrica. E-mail: alan.silva@ufrgs.br



João Henrique Zimnoch dos Santos é bacharel em Química Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (1985), com especialização em organometálicos pela Universität Regensburg (1985), mestrado em Química pela UFRGS (1989), doutorado em Química Molecular e Catálise pela Université Toulouse III Paul Sabatier (Toulouse, 1993), pós-doutorado no Japan Advanced Institute for Science and Technology (JAIST) (Ishikawa, 2000) e pela McGill University (Montreal, 2001). Ao longo desse período adquiriu competências na heterogeneização de catalisadores, na caracterização de materiais e análise de superfície, e no desenvolvimento de materiais nanoestruturados por tecnologias sol-gel. Atualmente é professor Titular no Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRGS. Desde 1995 vem trabalhando com o desenvolvimento, caracterização e avaliação de sistemas catalíticos para polimerização de olefinas, e posteriormente, com materiais à base de sol-gel para aplicações em embalagens e sensores. É autor de cerca de 240 artigos, 20 capítulos de livros e 20 patentes (Petrobrás, Braskem, Ideom). Atuou em vários projetos com empresas, dentre as quais OPP, Ipiranga Petroquímica, Polialden, Nitri-flex, Braskem, Petrobrás, Ideom, Tanac e Killing. E-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

CAPÍTULO 15

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Idelma A. A. Terra,¹ Pedro H. B. Aoki,² Jorge A. de M. Delezuk,³ Maria Alice Martins,⁴ Anny Manrich,⁴ Maycon Jhony Silva,^{4,5} Mardoqueu M. da Costa,⁶ Bruno B. M. Torres,⁷ Waldir Avansi Junior,⁵ Claudia Santana Gonçalves Ferreira,⁷ Marcos da Silva Sousa,⁷ Diogo Volpati,⁸ Paulo Barbeitas Miranda⁷

-
- 1 Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação, São Carlos, SP, Brasil
 - 2 Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita (Unesp), Campus de Assis, Assis, SP, Brasil
 - 3 Instituto Federal do Paraná, Campus de Irati, Irati, PR, Brasil
 - 4 Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil
 - 5 Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil
 - 6 Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo, SP, Brasil
 - 7 Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil
 - 8 Division of Solid State Physics and Nano Lund, Lund University, Lund, Sweden

15.1 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

15.1.1 INTRODUÇÃO

Para obter uma boa caracterização de propriedades físico-químicas de novos materiais, e posteriormente uma aplicação tecnológica, faz-se necessário que diferentes técnicas de caracterização sejam empregadas. Nesta seção serão abordadas algumas dessas técnicas de caracterizações ópticas, nas quais há interação da radiação eletromagnética com a matéria, e são usadas em uma ampla gama de problemas nas ciências biológica, física e química. Entre as técnicas apresentadas estão: Absorção, Luminescência, Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman.

15.1.1.1 Bases Teóricas

A seguir serão introduzidos alguns conceitos e terminologias da mecânica quântica, os quais serão empregados ao longo do texto.

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética (luz visível, ondas rádio, Raio X etc.) com a matéria (material estudado), o qual permite interpretar e às vezes prever como será esta interação. Dessa forma, são empregadas para o estudo de propriedades físico-químicas, de diferentes materiais em diferentes estados (sólido, líquido ou gasoso).

15.1.1.2 Propriedades da luz

Como mostrado na Figura 15.1.1 o espectro eletromagnético é geralmente dividido nas seguintes regiões: Raios gama, Raio X, Ultravioleta (UV), Visível (Vis), Infravermelho (IV), Micro-ondas e Ondas de rádio. Todas essas radiações são ondas eletromagnéticas transversais, compostas por campos elétrico e magnético oscilantes, e perpendiculares entre si e à direção de propagação. Essas ondas propagam-se com a mesma velocidade, $c \sim 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, velocidade da luz no vácuo.

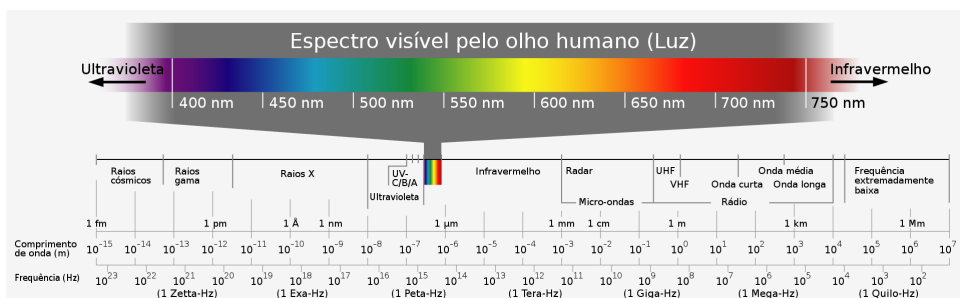


Figura 15.1.1 – Regiões do espectro eletromagnético.¹

A relação entre a frequência de propagação de cada onda (ν) e o comprimento de onda (λ) da mesma é dada por:

$$\lambda \nu = c \quad (15.1.1)$$

Outra forma de descrever a radiação eletromagnética é pelas suas respectivas energias do fóton (E) e número de onda ($\bar{\nu}$), o qual é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros, e é muito usado na espectroscopia na região do infravermelho. A inter-relação entre essas grandezas é mostrada na Equação (15.1.2):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (15.1.2)$$

onde h é a constante de Planck igual a $6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}^{2-4}$

Na Figura 15.1.1 é possível observar que a luz UV-Vis apresenta energia mais elevada do que a do IV.

15.1.2 ABSORÇÃO/TRANSMISSÃO

15.1.2.1 Coeficiente de absorção – Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia de absorção óptica é um dos mais antigos campos científicos. Como mostrado na Figura 15.1.2 (a), durante o processo de absorção óptica, os elétrons de um íon que se encontram no estado fundamental (E_0) são excitados por fótons absorvidos, com energia $h\nu$, mudando para um nível de energia superior (E_1). Essa transição só ocorre se $E_1 - E_0$ (ΔE) for igual a $h\nu$, variação de energia entre os níveis de energia, sendo ν a frequência do fóton absorvido. Sendo assim, a absorção se dá devido à interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas, que constituem o material.

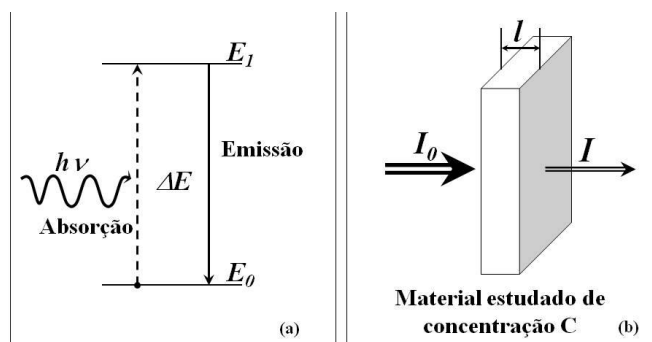


Figura 15.1.2 – (a) Diagrama de níveis de energia simplificado com representação do processo de absorção e emissão (luminescência); (b) Processo de absorção em uma amostra com espessura l e de concentração de espécies absorventes.

A quantidade de luz transmitida (T) por um material, após o processo de absorção depende de vários fatores, como: a quantidade de luz incidente (I_0), a quantidade de luz refletida e absorvida pelo material, a energia de fóton ($\Delta E = h\nu$), a espessura da amostra (l), a concentração de espécie absorvente (C), entre outras.²⁻⁴ Uma amostra com uma concentração C de espécies absorventes, com espessura l, irradiada por um feixe de luz de intensidade (I_0) (referência ou inicial), tem parte da luz absorvida, de tal forma, que o fluxo de luz diminui, deste modo a intensidade (I), transmitida é menor do que I_0 (Figura 15.1.2 (b)).

Duas são as formas mais comum de expressar a relação entre a intensidade de luz incidente (I_0) e a intensidade (I) transmitida, primeiramente pela relação entre elas:

$T = \frac{I}{I_0}$, chamada de transmitância, e por meio da absorbância (A), empregada em medidas quantitativas e definida como:

$$A = -\log T \quad (15.1.3)$$

Transmitância percentual também é usada: $\%T = 100T$.

A absorbância também pode ser expressa por meio da Lei de Lambert-Beer, a qual leva em consideração a concentração de espécie absorvedora de luz na amostra (C), bem como a espessura da mesma (l), como mostrada a seguir:

$$A = \alpha Cl \quad (15.1.4)$$

onde: α é a absortividade molar da substância.³

15.1.2.2 Espectrofotômetro: medida de absorção óptica

Os espectrofotômetros ópticos trabalham de diferentes modos para medir a densidade óptica, absorbância e transmitância. Entre os inúmeros arranjos experimentais possíveis para montagem de um espectrofotômetro, para medir e registrar as medidas de absorção destacamos os de feixe único e feixe duplo, mostrados nas Figuras 15.1.3 (a) e 15.1.3 (b) respectivamente.²

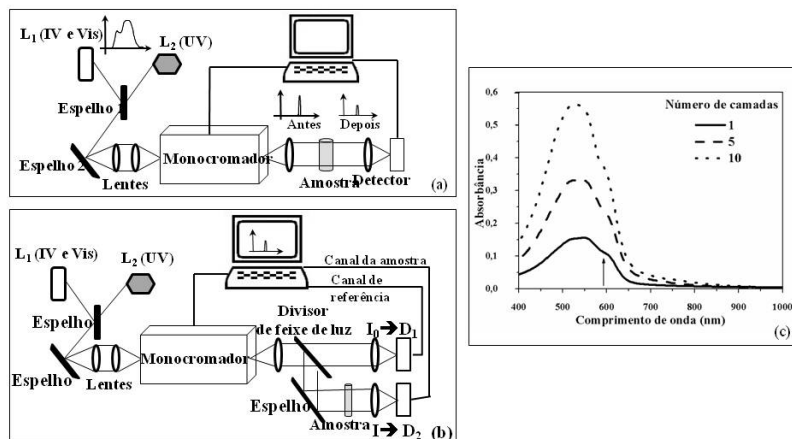


Figura 15.1.3 – Arranjo experimental de espectrofotômetros de absorção (a) de feixe simples; e (b) de feixe duplo; (c) Espectros de absorção UV-Vis de filmes finos de Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de ouro (AuNps) encapsulada, obtidos pela técnica Langmuir-Schaefer. Variação da intensidade de absorção em função do número de camadas de filme. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁵

Os componentes básicos são os mesmos para ambos os modos, conforme mostram as Figuras 15.1.3 (a) e 15.1.3 (b). Inicialmente, uma fonte de luz (L_1 e L_2), geralmente, uma lâmpada de tungstênio para as regiões Vis e IV e uma lâmpada de Deutério para região UV. A luz emitida pelas lâmpadas é focalizada na entrada de um monocromador, cuja função é selecionar uma única frequência (comprimento de onda) e focá-la sobre a amostra estudada. Em seguida, para medir a intensidade de cada feixe monocromático (após atravessar a amostra) há um detector, o qual pode ser uma fotomultiplicadora para detecção na região do UV-Vis e/ou uma célula de Sulfeto de chumbo (PbS) para detecção na região do IV. E, finalmente o computador que exibe e grava o espectro de Absorção. O espectrofotômetro de feixe único (Figura 15.1.3 (a)) apresenta problemas de detecção, pois os espectros são afetados espectral e temporalmente pela variação na intensidade de luminosidade das lâmpadas. Por isso, foram desenvolvidos os espectrofotômetros de feixe duplo, para amenizar esses efeitos. A principal mudança desse espectrofotômetro como mostrado na Figura 15.1.3 (b) é a divisora de feixe de luz, que garante dois feixes com igual intensidade, os quais são direcionados para dois canais diferentes, sendo uma referência e o outro a amostra com I_0 e I , respectivamente. Ambos os sinais são detectados por detectores iguais, D_1 e D_2 . Dessa forma, as variações de intensidade do feixe iluminador afetam ambos os feixes, tanto de referência quanto o da amostra da mesma forma, minimizado assim os efeitos na absorção resultante.^{2,4}

A Figura 15.1.3 (c), apresenta um exemplo de espectros de absorção (UV-Vis) obtido em um espectrofotômetro comercial, de feixe único. Os espectros mostram a variação de absorbância de filmes finos poliméricos de Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT) com nanopartículas de ouro (AuNps) encapsulada, obtidos pela técnica Langmuir-Schaefer

em função do comprimento de onda (400 a 1.000 nm). Observa-se o aumento da absorbância em função do número de camadas do filme, e uma saliência entorno de 600 nm devido à variação na conformação do filme. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁵

15.1.3 LUMINESCÊNCIA

Quando um sistema (material) é submetido a algum tipo de estímulo e absorve energia, o mesmo tende a ficar num estado excitado, como citado anteriormente (Figura 15.1.2 (a)). Entretanto, após alguns instantes o sistema retorna ao estado fundamental de energia, e isto ocorre por meio da emissão espontânea de fótons, e este processo é chamado de luminescência.

Os tipos de luminescência estão relacionados com os diferentes mecanismos de excitação, por exemplo: Fotoluminescência (Luz), Catodo luminescência (elétrons), Radioluminescência (raios X,); Termoluminescência (calor); Eletroluminescência (campo elétrico ou corrente); Quimioluminescência e bioluminescência (reações químicas); triboluminescência (energia mecânica) entre outros.⁴

15.1.3.1 Fluorímetro: medida de luminescência

Para as medidas de luminescência geralmente se usa um fluorímetro comercial, o qual pode apresentar diferentes arranjos experimentais. Na Figura 15.1.4 (a) é mostrado um esquema característico de um fluorímetro, onde os principais elementos ópticos são destacados. A excitação da amostra estudada é realizada por um conjunto formado pela fonte de excitação (Lâmpada) e monocromador, este último tem a função de selecionar do comprimento de onda de excitação (λ_{Exc}). A excitação também pode ser produzida usando uma fonte monocromática, por exemplo, um LASER, em vez da lâmpada e do monocromador, como enfatizado na Figura 15.1.4 (a). A luz emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes e focalizada na entrada de um segundo monocromador. Finalmente, tem-se um detector específico, para região espectral analisada, conectado a um computador para aquisição dos dados.²

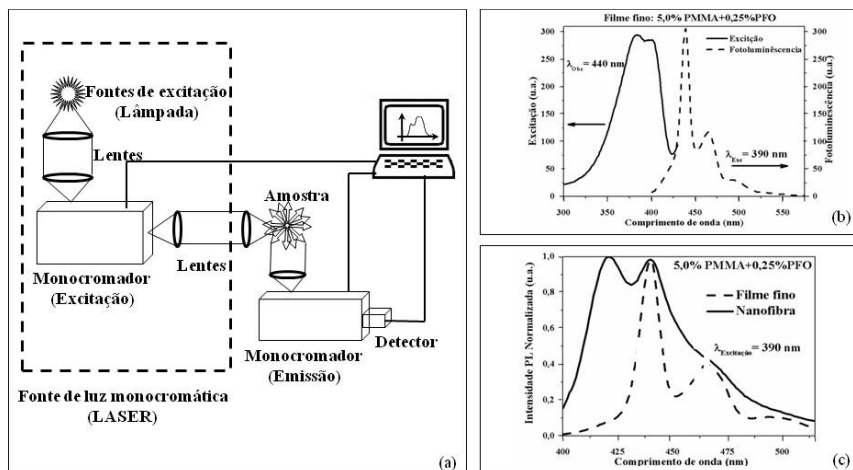


Figura 15.1.4 – (a) Diagrama esquemático mostrando os principais elementos para medida de espectros de fotoluminescência; (b) Espectros de Excitação e fotoluminescência de filme fino de PMMA (polimetacrilato de metila) dopada com 0,25% PFO (Polifluoreno); (c) Espectros de Fotoluminescência de nanofibras de PMMA + 0,25% PFO (Linha sólida) e de Filme fino de PMMA + 0,25%PFO (linha tracejada) sob excitação em $\lambda_{Exc}=390$ nm. Figura reimpressa com a autorização da referência.⁶

A variação das posições dos elementos do fluorímetro permite obter dois tipos de espectros experimentais, os espectros de excitação e os espectros de luminescência (emissão). Para obtenção dos espectros de excitação, o monocromador de emissão é fixado em um comprimento de onda (λ_{obs}) enquanto o comprimento de onda de excitação é variado em uma faixa espectral específica. Por outro lado, para obter-se o espectro de luminescência o comprimento de onda de excitação permanece fixo e a intensidade fotoluminescência é medida em diferentes comprimentos de onda variando a faixa espectral no monocromador de emissões.

Na Figura 15.1.4 (b) é apresentado um espectro de excitação de um filme fino de polimetacrilato de metila (PMMA) dopado com 0,25% Polifluoreno (PFO), onde o comprimento de emissão foi fixado em 440 nm. De posse desse espectro observa-se que o melhor comprimento de excitação, para obter o espectro de luminescência é em 390 nm. A Figura 15.1.4 (c) mostra que é possível obter diferentes espectros de luminescência mudando a técnica de obtenção do material, neste caso nanofibras e filmes finos de PMMA dopados com 0,25% PFO.⁶

15.1.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 1

Um material estudado contém $4,53 \times 10^{-5}M$ de um componente e apresenta absorvância de 0,789 em 350 nm. Qual é o valor do coeficiente de absorção (α) nesse comprimento de onda se $l = 0,5$ cm? Em que região espectral se encontra?

Questão 2

Correlacione os diagramas de níveis apresentados nas Figuras 15.1.5 (a) e 15.1.5 (b) com seus respectivos espectros obtidos (nas Figuras 15.1.5 (c) e 15.1.5 (d), identificando os diferentes processos envolvidos (Absorção, Excitação e Luminescência). Discuta cada etapa dos processos.

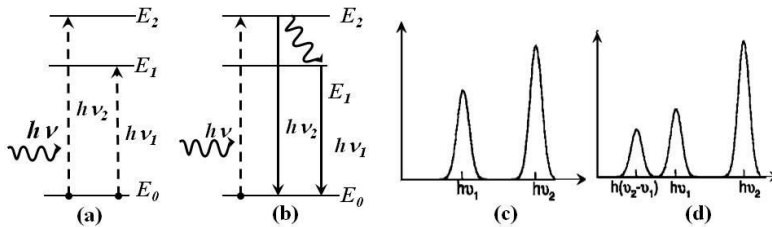


Figura 15.1.5 – (a) e (b) Diagramas de níveis de energia, (c) e (d) espectros.

REFERÊNCIAS

1. Por Digitally created by Deborah S Krolls, December 13, 2004, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=52673>
2. J. Garcia Sole, L. E. Bausa, and D. J. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; Vol. 6; ISBN 0-470-86885-6.
3. Daniel. CHarris anMichael D. Bertolucci Symmetry and spectroscopy A introduction to vibrational and electronic spectroscopy; 1st ed.; Oxford University Press, Inc.: Toronto, Canada, 1978;
4. Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy; 3rd ed.; Springer Science Business Media, LLC: Baltimore, USA, 2006; ISBN 0387312781.
5. Sanfelice, R. C.; Gonçalves, V. C.; Balogh, D. T. Journal of Physical Chemistry C 2014, 118, 12944–12951.
6. Terra, I. A. A.; Sanfelice, R. C.; Valente, G. T.; Correa, D. S. Journal of Applied Polymer Science 2018, 135, 46128.

SOBRE A AUTORA



Idelma Aparecida Alves Terra: Possui graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Física pela Universidade de São Paulo (2004), graduação em Licenciatura em Ciências Exatas/Química pela Universidade de São Paulo (2007), mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo (2007) e doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais também pela Universidade de São Paulo (2013). Ganhadora do prêmio CAPES Melhor Tese 2014. Pós-doutorado na USP (2015-2016) e na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instrumentação (2016-2019).

Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física e espectroscopia óptica, atuando principalmente nos seguintes temas: vidros, nanocristais, nanofibras, co-dopados, Terras Raras e desenvolvimento e aprimoramento sensores. Também lecionou como docente na UFSCar pelo Departamento de Física (2018-2020). Atualmente, Fundadora da Idelma Terra Educação e Desenvolvimento Pessoal ênfase em comunicação e oratória, atua com treinamento e consultoria, especializada em graduados e pós-graduandos. São Carlos-SP.

15.2 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

15.2.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia vibracional acessa impressões digitais de sistemas estáveis compostos por moléculas diatômicas e poliatômicas, íons moleculares e radicais livres sendo, portanto, ferramenta básica para estudo, caracterização e sistematização de sistemas moleculares em diversos campos da ciência.¹⁻³ Existe uma grande versatilidade de métodos físicos para determinar as vibrações moleculares usando nêutrons, elétrons e fótons. A absorção e espalhamento inelástico dos fótons dão origem às técnicas espectroscópicas de infravermelho e Raman, respectivamente.⁴ São técnicas complementares pois ambas se referem a modos de vibração molecular, determinados pelas regras de seleção^{5,6} discutidas a seguir.

15.2.2 ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) basicamente mede a transmitância de luz com uma distribuição contínua da amostra. As frequências das bandas de absorção ν , são proporcionais à diferença de energia entre os estados vibracionais excitado e fundamental, como ilustrado na Figura 15.2.1 (a). As bandas de absorção devido às transições vibracionais são encontradas na região de comprimentos de onda de $\lambda = 2,5$ a $1.000 \mu\text{m}$, o que é equivalente a uma faixa de números de onda de $k = 4.000$ a 10 cm^{-1} . Existem modos de vibrações pra moléculas não lineares e para moléculas lineares, compostas por n átomos.⁶ Essas vibrações só podem absorver radiação infravermelha se modular o momento de dipolo molecular μ , que é um vetor com componentes μ_x , μ_y e μ_z . A Equação (15.2.1)⁷ mostra as diferentes contribuições à variação do momento de dipolo da molécula quando irradiada no infravermelho. μ_0 refere-se ao momento de dipolo permanente. A primeira (μ') e segunda (μ'') derivada em relação às coordenadas normais são responsáveis pela absorção da radiação e pela presença de frequências dobradas e combinações (*overtones e combinations*) nos espectros de IR, respectivamente. A intensidade da radiação absorvida é resultado da interação do campo elétrico da luz (E), como os momentos de dipolos (μ'), segundo o produto escalar $I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E}$. A absorção é máxima quando μ' e E são paralelos e mínima quando são perpendiculares. Dessa forma, variando-se a orientação do campo elétrico é possível obter informações sobre o arranjo estrutural das moléculas devido à possível anisotropia induzida pelos processos de fabricação do material.

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (15.2.1)$$

Os modos de vibrações podem ser classificados em vibrações de deformação axial (estiramento) e de deformação angular (*bending*),⁸ ilustrados na Figura 15.2.1 (b). Os

estiramentos são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação antissimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*, cujas traduções são geralmente omitidas.^{8,9}

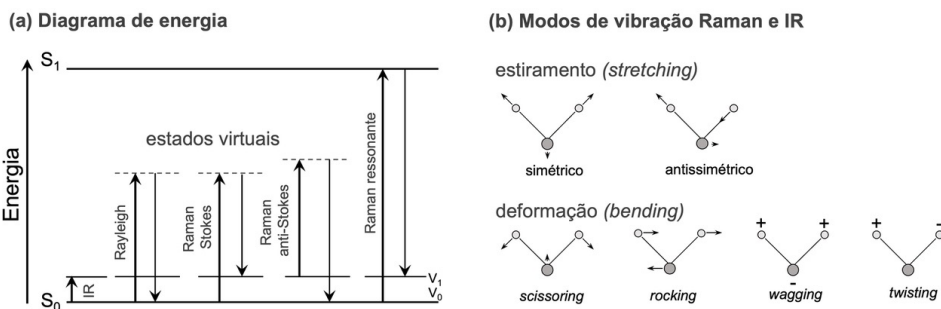


Figura 15.2.1 – (a) diagrama dos níveis energéticos eletrônicos, contendo estrutura vibracional e estados virtuais. S_0 = estado eletrônico fundamental; S_1 = primeiro estado eletrônico excitado; v_0 = estado vibracional fundamental e v_1 = primeiro estado vibracional excitado; (b) Modos de vibração Raman e infravermelho (IR).

15.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento de luz é um processo físico que consiste na interação de um quantum de luz (primário) com moléculas, agregados moleculares, íons moleculares ou cristais, dando lugar à geração de um quantum de luz (secundário) que se diferencia do primeiro em fase, polarização e energia. Ressalta-se que o processo de espalhamento ocorre em um tempo extremamente curto, quase instantaneamente. Considerando a energia da luz primária, observam-se dois processos: (i) o espalhamento elástico, que gera uma radiação de mesma energia; e o (ii) espalhamento inelástico, que gera uma radiação secundária com energia diferente.⁶ Em geral, o espalhamento elástico da interação da luz com partículas de diferentes tamanhos está relacionado a fenômenos experimentais que se classificam de acordo com a natureza e tamanho destas partículas. Em se tratando de moléculas, o espalhamento elástico é denominado espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico da luz foi previsto teoricamente em 1923 por Smeal¹⁰ e observado experimentalmente em líquidos por C. V. Raman e K. S. Krishnan,¹¹ no trabalho *A New Type of Secondary Radiation*. Assim, o espalhamento inelástico da luz é conhecido hoje como espalhamento Raman e proporciona uma formidável quantidade de informação acerca da natureza química ou estrutural das moléculas responsáveis pelo espalhamento, ou de suas interações com outras moléculas e com o meio que as circundam.

O intervalo da radiação eletromagnética de interesse para a espectroscopia Raman vai desde a radiação ultravioleta até o infravermelho próximo, passando pela região

do visível. A incidência de um quantum de luz ($h\nu_0$) em uma molécula produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia (Figura 15.2.1a). A radiação é espalhada com energia $h\nu_0 \pm h\nu$. Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontram em seu estado vibracional fundamental. Segundo a lei de Boltzmann, uma parcela muito menor se encontrará em estados vibracionais excitados.⁶ Portanto, o espalhamento que transfere energia vibracional para a molécula e deixa um quantum de menor energia $h\nu_0 - h\nu$ tem uma probabilidade maior de ocorrer, sendo denominado Raman Stokes. O processo reverso $h\nu_0 + h\nu$, de menor probabilidade, denomina-se Raman anti-Stokes. Quando a energia da radiação incidente coincide com a necessária para uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz (Figura 15.2.1a), tem-se o espalhamento Raman ressonante (*resonance Raman scattering* – RRS), o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman.⁵ De fato, o espalhamento Raman ressonante tem seção de choque cerca de cinco vezes maior que o espalhamento Raman convencional.¹²

Do ponto de vista clássico, o campo elétrico (E) oscilante da radiação eletromagnética gera um dipolo (p), segundo a relação $\vec{p} = \vec{\alpha}E$, sendo p e E vetores e a polarizabilidade (α) um tensor. Portanto, as três componentes cartesianas do vetor momento de dipolo induzido são:

$$p_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$p_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$p_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

Na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

A polarizabilidade α pode ser definida pela Equação (15.2.2), em que o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente. A primeira (α') e segunda (α'') derivada em relação às coordenadas normais são responsáveis pelo espalhamento Raman e pela presença de frequências dobradas e combinações (*overtones e combinações*) nos espectros Raman, respectivamente.^{5,12}

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots \quad (15.2.2)$$

A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade da radiação incidente (I_{laser}), de sua frequência (ν_{laser}) e da polarizabilidade da molécula, segundo a equação:^{6,12}

$$I_{\text{Raman}} = I_{\text{laser}} \cdot \nu_{\text{laser}}^4 \cdot \alpha^2 \quad (15.2.3)$$

Do ponto de vista prático, o efeito Raman tem grandes vantagens, já que pode ser

gerado com diferentes linhas de laser, não necessita de preparação de amostra e sua aplicação não as destroem e nem as altera. Contudo, é muito ineficiente, o que abre espaço para estratégias de amplificação por *plasmons* localizados em superfícies de nanopartículas metálicas.¹²

REFERÊNCIAS

1. Geraldes, C. F. G. C.; *Molecules* 2020, 25, 5547.
2. Hackshaw, K. V.; Miller, J. S.; Aykas, D. P.; Rodriguez-Saona, L.; *Molecules* 2020, 25, 4725.
3. Kurouski, D.; Dazzi, A.; Zenobi, R.; Centrone, A.; *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 3315.
4. Aroca, R.F.; Vallete, M. C.; Ramos, J.V.G.; Cortés, S.S.; Gil, J.A.S.; Sevilla, P.; Amplificación plasmónica de espectros Raman y de fluorescencia; CSIC: Madrid, 2014.
5. McCreery, R. L.; *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*; Wiley-Interscience; Toronto, 2000.
6. Sala, O.; Editora UNESP: São Paulo, 2011.
7. Alberty, R. A.; Silbey, R. J.; *Physical Chemistry*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1996.
8. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*; 5th ed.; Bookman: Toronto, 2002.
9. Nussenzveig, H. M.; *Curso de Física Básica 4*; 4th ed.; Edgard Blücher Ltda: Rio de Janeiro, 2002.
10. Smekal, A.; *Naturwissenschaften* 1923, 11, 873.
11. Raman, C. V.; Krishnan, K. S.; *Nature* 1928, 121, 501.
12. Aroca, R.; *Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 2006.

SOBRE O AUTOR



(nome) Possui graduação em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP (2008), mestrado (2011) e doutorado (2014) em Ciência e Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT/UNESP. Desenvolveu pós-doutorado no Instituto de Física da USP de São Carlos (2014-2015) e na Universidade de Victória (2015-2016) no Canadá. Atualmente é Professor Assistente no Departamento de Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Letras da Unesp de Assis. Tem experiência na área de Ciência de Materiais, com ênfase em moléculas orgânicas e suas aplicações, atuando principalmente nos seguintes temas: i) estudos sobre interações de materiais de interesse biológico em modelos de membranas celulares baseados em vesículas unilamelares gigantes (GUVs) e filmes finos (filmes de Langmuir, Langmuir-Blodgett e Layer-by-Layer); ii) fabricação de estruturas supramoleculares para dispositivos optoeletrônicos, sensores, e biossensores; e iii) caracterização de materiais por espectroscopia vibracional e eletrônica.

15.3 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

15.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

15.3.1.1 Teoria

Um dos objetivos da aplicação da Nanotecnologia a polímeros é o aprimoramento de suas propriedades, além do desenvolvimento de novos e estratégicos materiais, capazes de desempenhar necessidades específicas. Assim como outras propriedades, as propriedades térmicas, como temperatura de transição vítrea, estabilidade térmica e temperatura inicial de degradação dos polímeros nanométricos ou que contenham nanomateriais podem diferir daquelas do seu material de origem.¹ A análise térmica (AT), que consiste no estudo do comportamento da matéria e suas transformações quando esta é submetida a mudanças de temperatura de maneira controlada,² será, portanto, uma ferramenta crucial, visto que pode ajudar a monitorar, de maneira quantitativa, mudanças físicas e químicas dos materiais durante o aquecimento, resfriamento ou medições isotérmicas.¹

A Termogravimetria (TG) avalia variações de massa (m) de uma amostra em função (f) da temperatura (T) e/ou do tempo (t).³ Mudanças de massa por efeito do aumento de temperatura podem ser resultantes de transformações ocorridas no material como absorção, adsorção, dessorção, vaporização, sublimação, decomposição, oxidação e redução.^{1,4} Os experimentos de TG são executados com o auxílio de uma termobalança (associação forno-balança), que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura.² A partir desses experimentos são geradas curvas, as quais fornecem informações quanto à estabilidade térmica e à composição da amostra, conforme a Equação (15.3.1).⁵ Na Termogravimetria Derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, simultaneamente à TG. Assim, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG.² A DTG pode ser representada pela Equação (15.3.2).

$$\text{TG:} \quad m = f(T \text{ ou } t) \quad (15.3.1)$$

$$\text{DTG:} \quad dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (15.3.2)$$

Exemplos de curvas termogravimétricas TG e DTG são apresentados na Figura 15.3.1, que demonstram a perda de massa ou decomposição em um único estágio.

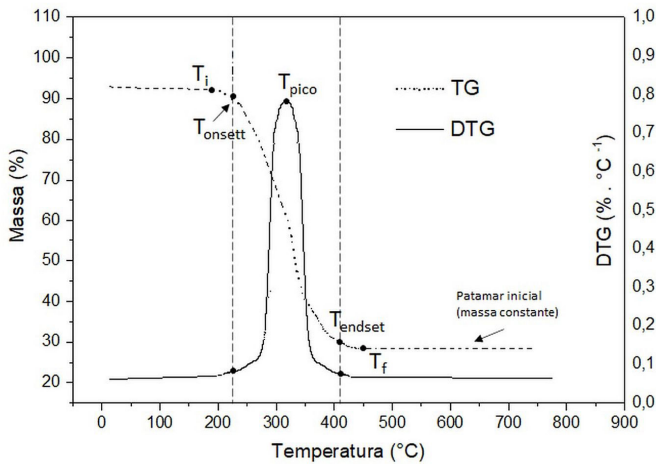


Figura 15.3.1 – Exemplo de curvas de TG e DTG geradas durante experimento.

A curva TG mostrada na Figura 15.3.1 exibe um único estágio de decomposição. Na curva, “ T_i ” representa a temperatura na qual ocorre o início da decomposição, enquanto “ T_f ” representa a temperatura na qual a reação de decomposição é encerrada ou concluída. Adicionalmente destacam-se as temperaturas T_{onset} e T_{endset} , definidos com o início e o final extrapolado do evento térmico, respectivamente, em que se tem o início e o final da perda de massa. A curva DTG mostra a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (T_{pico}) e a área sob a curva é diretamente proporcional à variação de massa sofrida pela amostra. Os valores de T_i e T_f , T_{onset} , T_{endset} e T_{pico} dependem da estabilidade térmica da amostra analisada.^{4,5}

Por serem geradas a partir de experimentos empíricos, as curvas termogravimétricas sofrem influências de fatores instrumentais e fatores inerentes à amostra, como listados na Tabela 15.3.1.^{2,3,5} Cabe ao analisador, portanto, definir as condições de análise e a preparação da amostra, de forma a minimizar erros.

Tabela 15.3.1 - Fatores instrumentais e fatores relacionados à amostra que influenciam nas curvas termogravimétricas

Fatores instrumentais	Fatores relacionados à amostra
Atmosfera de análise, incluindo existência ou não de gás de purga	Tamanho, composição e formato da amostra
Geometria do forno	Tamanho de partícula que compõe a amostra
Localização da balança em relação ao forno	Compactação da amostra
Taxa de aquecimento ou resfriamento	Condutividade térmica do material
Formato, tamanho e material de composição do cadinho (porta-amostra)	Quantidade de água presente no material
Velocidade e sensibilidade de registro das respostas	Liberação de gases e sua solubilidade

15.3.1.2 Funcionamento do equipamento

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. O forno consiste em uma zona quente na qual o cadinho e a amostra são colocados e deve ser construído de forma a permitir que uma taxa de aquecimento linear possa ser alcançada.⁴ A razão de aquecimento do forno, ou a velocidade de variação da temperatura da amostra é controlada pelo programador de temperatura do forno. A temperatura do forno e/ou da amostra são determinados por meio de um sensor termopar, devendo este estar o mais próximo possível da amostra.^{2,5} O porta-amostra, ou cadinho, pode ser de diferentes formatos e materiais, sendo os mais comuns formados de platina, alumina, quartzo ou vidro. É desejável que a balança seja exata (calibrada) e reprodutível, sendo o modelo mais comum as que se baseiam no princípio da “Balança de nulo”. O princípio usado nessas balanças é a aplicação de uma força restauradora eletromagnética ao suporte do prato da balança. Quando um objeto é colocado no prato da balança, o deslocamento do suporte é compensado. A intensidade da força restauradora é controlada pela corrente que passa pelas bobinas do sistema de compensação eletromagnética, que, por sua vez, é proporcional à massa adicionada.^{6,7} A Figura 15.3.2 apresenta os principais componentes de um equipamento de termogravimetria.

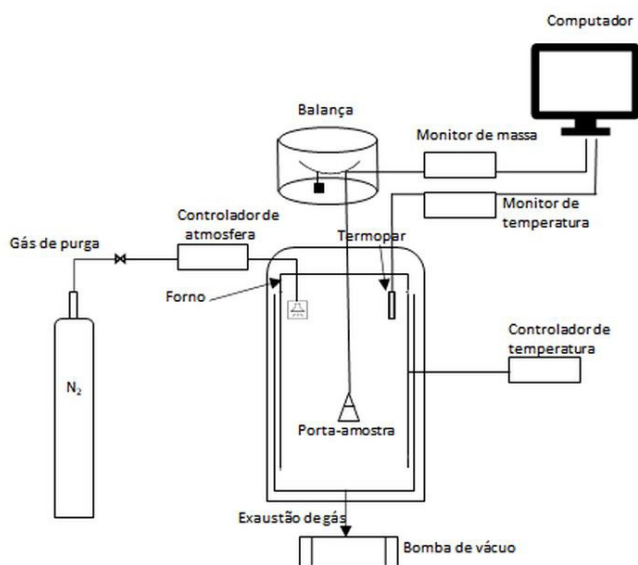


Figura 15.3.2 – Principais componentes de um equipamento de termogravimetria.

15.3.1.3 Preparação da amostra

A preparação da amostra é uma parte extremamente importante da análise química em geral. É fundamental que a amostra a ser analisada seja representativa do

material. A amostragem, feita a partir de um lote, deve conter fragmentos obtidos aleatoriamente deste, em pontos diferentes, em seguida, misturadas novamente para formar uma amostra composta. A amostra a ser testada será, por sua vez, uma fração representativa dessa amostra.⁸ A Figura 15.3.3 apresenta uma metodologia adequada para a amostragem a partir de um lote. Ao realizar uma análise por TG, o analista deve estar atento aos seguintes pontos:^{2,8}

- O TG mede a variação de massa dos constituintes individuais de uma mistura. Com isso, deve-se atentar ao constituinte de menor massa presente na amostra, sendo que sua massa deve ser maior que o peso mínimo da balança utilizada. Com isso, pode ser que seja necessário concentrar ou purificar a amostra;

- A compactação (ou aglomeração) do material pode interferir na análise, pois altera sua densidade e sua condutividade térmica;

- Na realização de análises comparativas, deve-se usar massas de amostra que sejam tão semelhantes quanto possível. Isso elimina a possibilidade de artefatos devido a amostras de tamanhos diferentes;

- Quanto mais ampla a distribuição de tamanho de partícula que compõe o material, mais significativos serão os erros;

- É necessário garantir bom contato entre amostra e suporte (cadinho); e

- A preparação de amostras líquidas requer cuidados extras, visto que a amostra começa a evaporar-se antes do início do experimento. Além disso, devem ser usados cadinhos especiais com tampa.

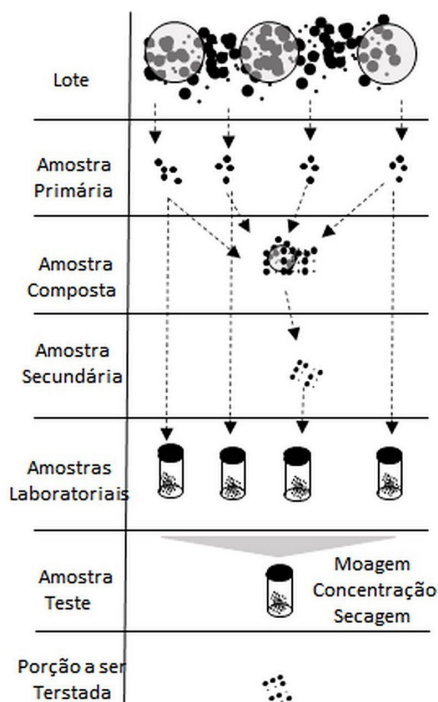


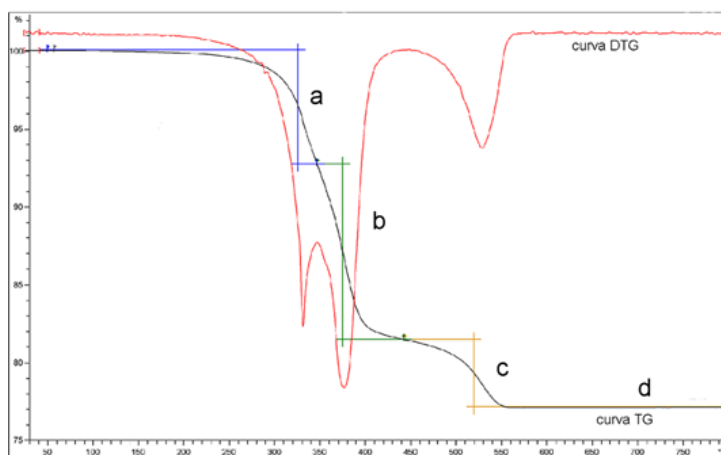
Figura 15.3.3 – Exemplo de um procedimento de amostragem típico.

15.3.2 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 3

Tendo a figura de TG e DTG a seguir, de um termofixo reforçado com fibra de vidro, determinar:⁹

- A TG ocorreu em atmosfera inerte ou em presença de oxigênio?
- Indique os possíveis fenômenos ocorridos em a, b, c, d.
- Indique, nas curvas, $T_{inicial}$, T_{final} , T_{onset} e T_{endset} , T_{max} para cada estágio de perda de massa.
- Qual é a estabilidade térmica do material?



REFERÊNCIAS

- Seifi, H.; Gholami, T.; Seifi, S.; Ghoreishi, S. M.; Salavati-Niasari, M.; J. Anal Appl. Pyrol. 2020, 149, 104840.
- Ionashiro, M. Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz Editorial: São Paulo, Brasil, 2004.
- Mothé, C. G.; Azevedo, A. D; Análise térmica de materiais, Artliber Editora: São Paulo, Brasil, 2009.
- Loganathan, S.; Valapa, R. B.; Mishra, R. K.; Pugazhenthii, G.; Thomas, S. In Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization (pp. 67-108). Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., & Kumar, R., eds.; Elsevier, 2017
- Canevarolo Jr, S. V.; Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber Editora: São Paulo, Brasil, 2004.
- Brown, M. E. (1988). Thermogravimetry (TG). In Introduction to Thermal

- Analysis (pp. 7-22). Springer, Dordrecht.
7. Yang, Y.; Teng, L.; Seetharaman, S.; *Metall. Mater. Trans. B* 2012, 43(6), 1684
 8. Nejman, M.; *Thermal Analysis in Practice Tips and Hints Booklet*. Mettler Toledo International Inc.: Zurique, Suíça, 2016 <https://www.mt.com/gb/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html>, acessado em Fevereiro 2021.
 9. Ludwig, C.: *Glasfaserverstärkte Kunststoffe unter hoher thermischer und mechanischer Belastung*; Dissertação, Universität Stuttgart, Stuttgart, Alemanha, 2009, disponível em <http://dx.doi.org/10.18419/opus-67>, acessado em Fevereiro 2021.

15.3.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

15.3.3.1 Teoria

A nanotecnologia e a nanociência têm se destacado como principal fronteira de pesquisa e desenvolvimento do século XXI, sendo aplicada na busca da compreensão de fenômenos e em pesquisas de novos materiais para tecnologias convencionais e/ou inovadoras.¹

Dentre os diversos métodos que são utilizados para caracterizar esses materiais, as técnicas de análise térmica ocupam importante papel. Essas técnicas baseiam-se na determinação de uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação em função da temperatura, sendo que cada técnica difere nas propriedades medidas e nos programas controlados de temperatura.²

A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são consideradas métodos termoanalíticos, pois se baseiam na medição de propriedades físicas em função direta ou indireta da temperatura sob condições controladas de temperatura.² Ambas as técnicas monitoram eventos que envolvam troca de calor, sejam endotérmicos ou exotérmicos. São técnicas empregadas para estudar transições de fase sob influência de diferentes atmosferas, temperaturas e taxas de aquecimento/resfriamento.

O DTA consiste na diferença de temperatura entre a amostra (A) analisada e um material de referência (R) termicamente inerte, Equação (15.3.1), sendo determinada em função da temperatura quando ambos são submetidos a uma programação controlada.² O resultado é visto pela curva térmica diferencial, obtida pela diferença de temperatura traçada na ordenada e a temperatura/ou tempo na abscissa.

$$T = T_A - T_R \quad (15.3.3)$$

As alterações de temperatura na amostra são oriundas das transições ou reações entálpicas.³ Em geral, pode-se considerar que transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ao passo que a cristalização, a oxidação e outras reações de decomposição geram efeitos exotérmicos.³ A Figura 15.3.4 ilustra uma curva típica obtida pela técnica DTA, evidenciando a transformação endotérmica, transformação exotérmica e transição de segunda ordem (deslocamento da linha de base oriundo da alteração da capacidade calorífica).

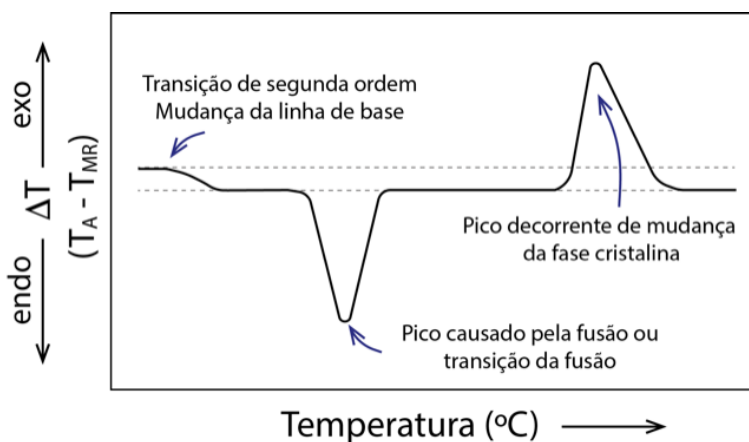


Figura 15.3.4 – Ilustração de uma curva típica obtida com análise térmica diferencial (DTA).

A análise de DTA não é quantitativa em relação ao calor envolvido nas transformações, pois, a variação de temperatura é determinada em função da condutividade térmica e da densidade da amostra.³ A área de cada pico é proporcional à mudança de calor envolvido nas transformações.³

O DSC é considerado uma técnica de grande importância dentro das análises térmicas, pois fornece a determinação de curvas de aquecimento e resfriamento com os recursos quantitativos da calorimetria.^{4,5} A temperatura é determinada continuamente e uma ferramenta diferencial é utilizada para avaliar o fluxo de calor na amostra.

A calorimetria é responsável por determinar o calor liberado ou absorvido por uma substância quando sofre alteração física ou química, sendo que essa mudança altera a energia interna da substância.⁵ Quando trabalhamos em pressão constante, a energia interna é descrita como entalpia (H), entretanto, o que analisamos é a variação de entalpia (ΔH) entre dois estados,⁵ Equação (15.3.4).

$$H = \int C_p \cdot dT \quad (15.3.4)$$

O ΔH é determinado com o auxílio de um calorímetro, que é identificado pelo deslocamento do fluxo de calor (Q) com alteração da linha de base (parte linear da curva que ilustra as condições nas quais nenhuma reação ou transição está ocorrendo).⁵ Como a capacidade calorífica específica (C_p) necessita de equipamento elabora-

do para sua obtenção, no DSC determinamos o Q , que é descrito pela quantidade de calor transferida por unidade de tempo e massa. Esse é diretamente proporcional a C_p , sendo o fator de proporcionalidade a razão de aquecimento (v),⁵ como demonstrado na Equação (15.3.5).

$$\frac{Q}{m} = v \cdot C_p \quad (15.3.5)$$

Os resultados obtidos do DSC apresentam informações importantes do ponto de vista térmico, como determinação das temperaturas de transição (transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m)) e medidas quantitativas (calor específico (c_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e calor de reação (ΔH_r).⁴ A Figura 15.3.5 ilustra uma curva típica obtida pelo DSC de compensação de potência. A mesma curva seria obtida para o DSC de fluxo de calor, porém terá a imagem verticalmente oposta com a variação de C_p e do pico endotérmico no sentido descendente e o pico exotérmico no sentido ascendente.⁶

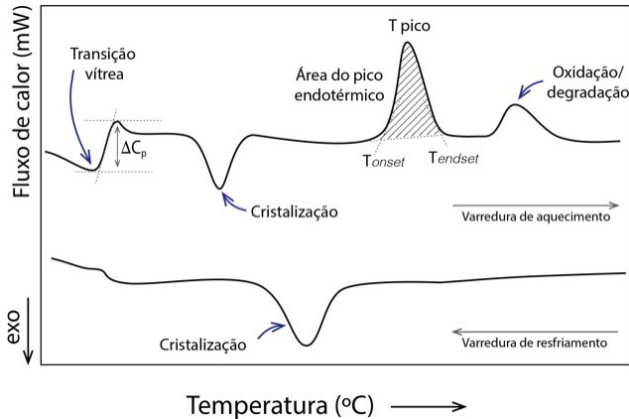


Figura 15.3.5 – Ilustração de uma curva típica obtida com a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para polímeros.

O DSC, assim como o DTA, possui a área da curva diretamente proporcional à variação de entalpia, como descrito na Equação (15.3.6).

$$\text{Área} = \frac{H_m}{K} \quad (\text{K é independente da temperatura}) \quad (15.3.6)$$

A diferença entre o DTA e o DSC é que o último é um método calorimétrico em que a diferença de energia é determinada, ao passo que no DTA a diferença de temperatura que é registrada. Pode-se considerar que os programas de temperatura para os dois métodos são semelhantes, entretanto, o DSC é considerado uma técnica quantitativa ao contrário do DTA. Vale ressaltar, que os eventos térmicos que modificam as curvas de DTA e DSC são classificados em transições de primeira ordem e de segunda

ordem, sendo as de primeira com variações entálpicas mostradas na curva na forma de picos e as de segunda, caracterizadas pela variação da capacidade calorífica alterando a linha de base.²

15.3.3.2 Funcionamento do equipamento

Os equipamentos utilizados para as análises DTA e DSC são formados basicamente pelo forno, sensores (geralmente termopares), cadinhos e um sistema de fluxo de gás.

No DTA, a temperatura de operação pode atingir 2.400 °C e é determinada por termopares conectados aos suportes da amostra e do material de referência³ como mostrado pela Figura 15.3.6.

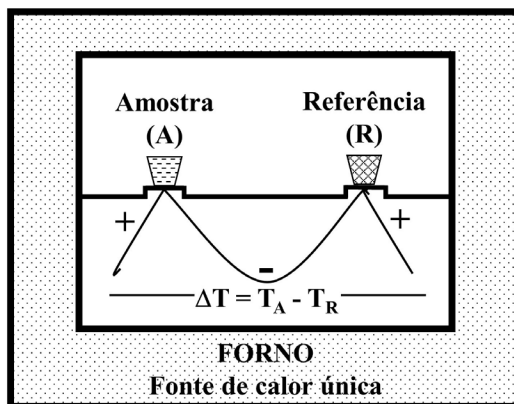


Figura 15.3.6 – Ilustração do sistema básico da calorimetria térmica diferencial (DTA).

O sistema no DTA é aquecido por uma única fonte de calor e cada porta-amostra (da amostra A e da referência R) possui um sensor de temperatura que monitoram a programação feita. O aquecimento ocorre uniformemente e a temperatura da amostra é monitorada por meio do detector e comparada com a temperatura da referência que está submetida à mesma programação. As temperaturas T_A e T_R são iguais até que ocorra alguma alteração química ou física na amostra.

O DSC pode ser dividido em dois grandes grupos, sendo o DSC de *fluxo de calor* e o DSC de *compensação de potência*. Os ensaios, de forma geral, podem variar de -180 a 725 °C. O DSC de *fluxo de calor* é uma técnica decorrida da DTA, ou seja, a propriedade física medida baseia-se na diferença de temperatura entre amostra analisada e o material de referência sob uma programação controlada de temperatura. A amostra e a referência são aquecidas por uma única fonte de calor, onde o calor é transferido para as cápsulas idênticas (amostra e a referência) por meio de um disco termoeletrico. Os termopares controlam o fluxo de calor diferencial entre os cadinhos, isso ocorre porque a variação de temperatura em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.²

Já o DSC de *compensação de potência* permite a medição direta da energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. Em ambos os fornos, considera-se condições isotérmicas que permitem detectar qualquer alteração de temperatura oriunda de processos endotérmicos e exotérmicos na amostra.² Essas alterações são detectadas pelos termopares que automaticamente modifica a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar a temperatura, sendo a diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t).² A Figura 15.3.7 ilustra o sistema básico dos dois tipos de equipamentos.

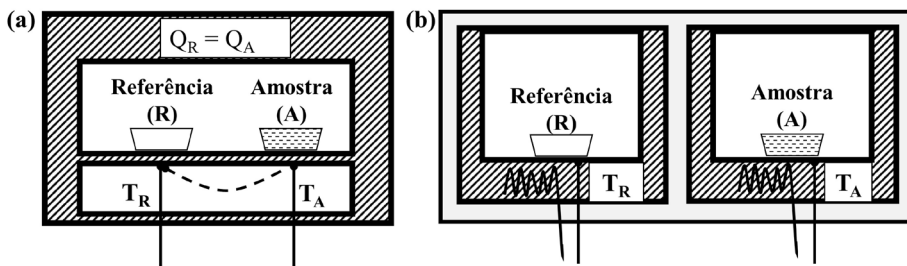


Figura 15.3.7 – Ilustração do sistema básico da calorimetria diferencial de varredura (DSC): (a) de fluxo de calor; e (b) de compensação de potência.

15.3.3.3 Preparação da amostra

O processo de preparação da amostra pode afetar muito os resultados, portanto, essa etapa precisa ser a mais cuidadosa possível. Vale ressaltar que a escolha do método de amostragem e a preparação adequada de amostras são cruciais, levando sempre em consideração que o método é escolhido com base na natureza do problema e deve ser documentado. A preparação da amostra não deve danificar, deformar ou aquecer o material. Os porta-amostras, denominados cadinhos ou conhecido popularmente como panelas, existem em diferentes materiais e formas, sendo que os formados por alumínio são os mais comumente empregados.

Na preparação da amostra é necessário levar em consideração alguns fatores de extrema importância, conforme descrito a seguir:^{4,7}

- Que o cadinho seja o adequado para o tipo amostra (padrão ou hermético);
- Obtenção do melhor contato térmico entre a amostra e o cadinho, pois influencia na resolução dos picos registrados;
- Influência da atmosfera ao redor da amostra no ensaio; e
- Prevenção de contaminação da superfície externa do cadinho.

Levando em consideração a amostra que será analisada e o objetivo da aplicação, deve-se escolher o cadinho e verificar se há necessidade de utilização de tampa. Na

maioria dos ensaios utiliza-se a tampa, que será fechada com auxílio de uma prensa específica para esses cadinhos no caso da utilização do DSC. Para os cadinhos utilizados no DTA, um pequeno disco é colocado sobre o cadinho evitando a projeção de líquidos.

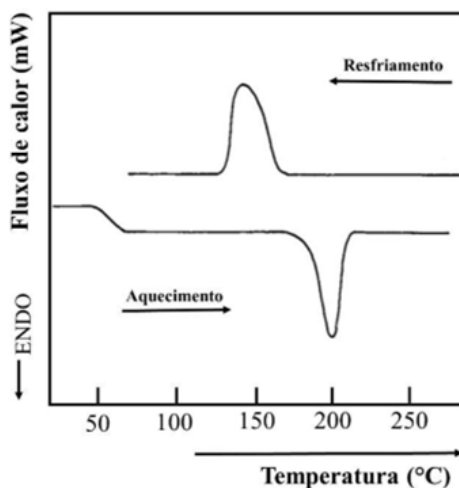
Após a escolha, a amostra homogeneizada deve ser colocada dentro do cadinho e pesada, sendo que o cadinho e a tampa/disco devem ser pesados com aproximação de 0,01 mg. A massa da amostra depende da transição térmica a ser medida, mas geralmente utiliza-se de 1 a 10 mg de amostra. Se necessário, o mesmo deve ser higienizado para não conter contaminação na parte externa, que pode interferir na operação do trocador de amostra caso tenha, e principalmente afetar a transferência de calor.⁷ O cadinho com amostra e o da referência devem ser colocados no suporte de acordo com cada equipamento. Para evitar reações com o meio ambiente, a câmara é purgada com gás inerte (nitrogênio, hélio ou argônio) durante o experimento. O gás pode ser nitrogênio, hélio ou argônio, pois o uso de oxigênio promoveria a oxidação.

Ao fazer DSC para amostras desconhecidas, a massa que deve ser pesada pode variar de acordo com origem da substância, sendo que orgânicas variam de 1 a 10 mg e inorgânicas de 10 a 30 mg.^{2,7} Também, recomenda-se a pesagem do cadinho fechado antes e após o ensaio para verificar possíveis perdas de massa, considerando que até 30 μg pode ser atribuído à evaporação de umidade da superfície do cadinho e que perdas maiores indicam eliminação de substâncias voláteis da amostra.⁷

15.3.4 EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Questão 4

As curvas de aquecimento e resfriamento de DSC do náilon 6 foram determinadas a partir de 10 mg para cada corrida e fluxo de ar de 10 mL/min. De acordo com as transições observadas, determine os eventos ocorridos e as temperaturas de início (T_i), término (T_f).



REFERÊNCIAS

1. Koshy, O.; Subramanian, L.; Thomas, S. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*; 2nd ed.; Thomas, S.; Thomas, R.; Zachariah, A. K.; Mishra, R. K.; eds.; Elsevier, 2017; p. 109;
2. Canevarolo Jr., S. V.; *Técnicas de Caracterização de polímeros*; Artliber: São Paulo, 2007, p. 229.
3. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D., eds., *Análise térmica de materiais*; Artiber: São Paulo, 2009, p. 125.
4. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E., eds., *Caracterização de Polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica*; E-papers: Rio de Janeiro, 2001, p. 247.
5. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P., eds., In *Thermal Analysis of Plastics*; Hanser Gardner Publications: Ohio, USA, 2004, p. 1.
6. Cheremisinoff, N. P., ed., In *Polymer Characterization*; Elsevier: Westwood, USA, 1996, p. 17.
7. Wagner, M., ed., *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects*; 1st ed.; Hanser: Munich, 2018.

15.3.5 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

15.3.5.1 Análise termomecânica (TMA)

15.3.5.1.1 Introdução

A análise termomecânica (TMA) avalia a deformação de uma amostra em contato com uma sonda mecânica, em função de uma programação controlada de temperatura ou da variação do tempo à temperatura constante. Os testes realizados pela TMA ocorrem, geralmente, sob uma carga estática, utilizando sondas de geometria variadas, visando diferentes tipos de respostas, como expansão, compressão, penetração, tensão ou flexão do material analisado.

O tipo de geometria da sonda utilizada determina o modo de operação do instrumento, a maneira como a tensão é aplicada à amostra e a quantidade dessa tensão. Além disso, vários acessórios estão disponíveis para permitir que o instrumento opere em modos especiais, como relaxamento de tensão, tração de filmes e fibras, reometria de placa paralela e dilatométrica de volume. Devido à sensibilidade dos equipamentos de TMA mais modernos, essa técnica é frequentemente usada para medir a transição vítrea (T_g) que são difíceis de obter por calorimetria exploratória diferencial (DSC), por exemplo, em polímeros termofixos altamente reticulados.

O esquema de funcionamento do equipamento da análise termomecânica é mos-

trado na Figura 15.3.8 (a). A realização dos testes de TMA consiste em condicionar a amostra no interior do forno em contato com sonda, que está conectada ao detector de comprimento e ao gerador de força. O termopar para medição de temperatura fica localizado próximo à amostra. A deformação da amostra, como expansão térmica, é medida com o deslocamento da sonda pelo detector de comprimento. O transformador diferencial linear variável (LVDT) é utilizado como sensor de detecção de comprimento.¹ A Figura 15.3.8 (b) mostra os principais tipos de sondas e a escolha depende da finalidade da medição. As sondas de expansão ou compressão são utilizadas para a medição da deformação pela expansão térmica e a transição da amostra sob a força de compressão aplicada. As sondas de penetração são utilizadas para determinar o ponto de amolecimento dos materiais, através da aplicação de uma força constante enquanto se varia a temperatura. As sondas de tensão são utilizadas na medição da expansão e contração térmica das amostras, como no caso de filmes e fibras.

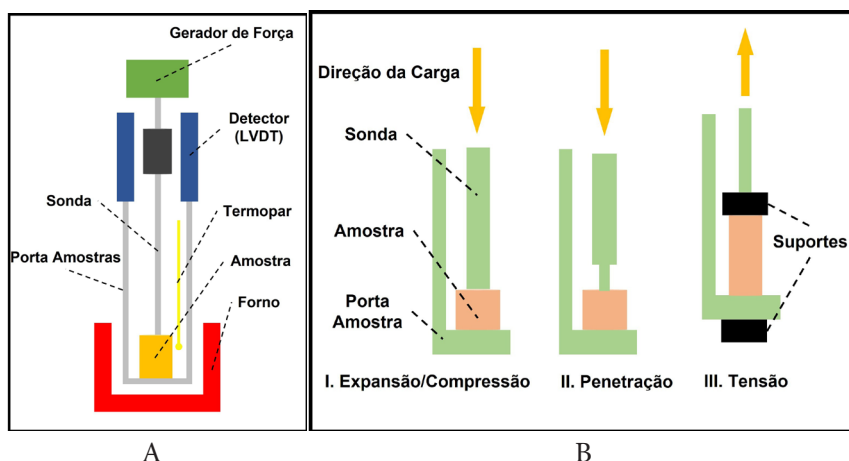


Figura 15.3.8 – A) Representação esquemática de um analisador termomecânico típico (TMA); e B) Principais geometrias de sonda ou modos de operação para TMA: (I) Expansão/Compressão; (II) Penetração; e (III) Tensão.

15.3.5.1.2 Preparação das amostras

Para os testes de TMA o recomendado são amostras com faces paralelas planas ($\pm 7 \text{ mm}^2 \times 1$ a 2,5 mm de espessura). A utilização de amostras de espessura elevada (acima de 2,5 mm) não é aconselhável, pois aumenta a possibilidade de desenvolvimento de gradientes térmicos no interior da amostra. A necessidade de uma superfície lisa para as análises de TMA faz com que alguns elastômeros, de peso molecular elevado, não sejam passíveis desse estudo. Artíficos, como prensagem a quente ou pó de sílica são utilizados para regular superfícies irregulares. No caso de medidas de penetração, a superfície não precisa ser lisa.

No caso de polímeros termofixos uma superfície plana pode ser obtida por moldagem, usinagem ou prensagem por fusão da amostra. Segundo CHARTOFF e SIRCAR

(2004)¹, a amostra do polímero termofixo deve ser condicionada no aparelho TMA por aquecimento até um pouco acima da T_g e o resfriamento deve ocorrer com a sonda posicionada sob a amostra. Esse procedimento ajuda a aliviar o estresse interno, diminui ou remove por completo o histórico térmico (como por exemplo, os efeitos do envelhecimento físico) e permite que a amostra se adapte à sonda. Para amostras que não estão totalmente curadas, esse procedimento deve ser evitado.

15.3.5.1.3 Determinação da T_g

A transição vítrea (T_g) descreve a temperatura limite na qual a amostra ou polímero está no estado de borracha ou estado de vidro ou quebradiço. A determinação da T_g pela técnica de análise termomecânica é representada (Figura 15.3.9) como a interseção de duas linhas retas, analisando a variação do deslocamento da amostra em função do aumento da temperatura.² Acima de T_g , a mudança dimensional é a de um material em estado líquido, com todos os seus graus de liberdade moleculares. Abaixo de T_g , as mudanças dimensionais com a temperatura são aquelas de um sólido não cristalino cujos graus de liberdade de rotação e translação estão fixos.

O resfriamento rápido de um termoplástico acarreta uma estrutura sólida com um número de vazios em comparação se o material fosse resfriado lentamente ou deixado por um longo tempo na extremidade inferior de sua região de T_g , e este caso é denominado “envelhecimento físico”. O material não cristalino armazenado em sua faixa de temperatura T_g mudará as propriedades mecânicas, como o módulo, o que afetará suas características de processamento. A transição vítrea medida pelo TMA usando a interseção das tangentes acima e abaixo da T_g indica a extensão do envelhecimento físico.

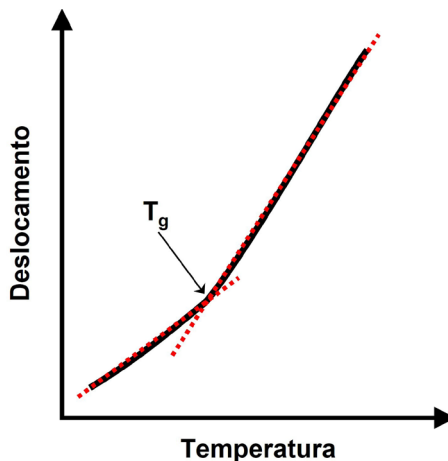


Figura 15.3.9 – Determinação da T_g através da técnica de análise termomecânica.

REFERÊNCIAS

1. Chartoff, R. P.; Sircar, A. K. Thermal Analysis of Polymers Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Major Reference Works, 2004.
2. Saba, N.; Jawaid, M. J. Ind. Eng. Chem. 2018, 67, 1.

15.3.6 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é utilizada para estudar processos de relaxamento molecular em polímeros. As medidas de DMTA envolvem a perturbação mecânica, impondo uma pequena deformação cíclica a uma amostra e medindo a resposta ao estresse; os resultados são utilizados para determinar as propriedades viscoelásticas de polímeros em função do tempo, temperatura e frequência. As principais aplicações dessa técnica são na detecção de transições decorrentes de movimentos ou relaxamentos moleculares e na determinação de propriedades mecânicas e da relação entre morfologia e propriedades dos materiais. Tensão e deformação são os dois principais conceitos em que a técnica DMTA está baseada. A tensão (σ) fornece uma medida da força (F) aplicada a uma área (A):

$$\sigma = F/A \quad (15.3.7)$$

A tensão em uma amostra causa a sua deformação (γ). A deformação pode ser calculada dividindo a mudança na dimensão do material (ΔY) pela dimensão inicial (Y). Esse valor geralmente é fornecido como uma porcentagem de deformação.

$$\gamma = \Delta Y/Y \quad (15.3.8)$$

Os resultados de tensão e deformação fornecem informações relacionadas ao módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou também conhecido como atrito interno ($\tan \delta$). A análise dessas variáveis leva à correlação e compreensão das principais propriedades dos materiais, como transição vítrea, transições secundárias, cristalinidade, massa molecular, separação de fases (misturas de polímeros, copolímeros, ligas poliméricas e compósitos), envelhecimento (físico e químico), grau de entrecruzamento (cura), orientação das cadeias e o efeito de aditivos.

Os dados do módulo de armazenamento (E') representam o módulo de elasticidade e o módulo de perda (E''), o módulo de dissipação viscosa. O comportamento de amortecimento do material é calculado a partir do fator $\tan \delta$ (ou seja, a razão entre E'' e E'). Os valores como E' , E'' e $\tan \delta$ são calculados usando as equações a seguir.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (15.3.9)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (15.3.10)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (15.3.11)$$

onde σ_0 e ϵ_0 representam a tensão de pico e a deformação de pico, respectivamente, e δ é a diferença de fase entre a tensão e a deformação. Para sistemas elásticos ideais, a deformação e a tensão estão completamente em fase, e o ângulo de fase (δ) é igual a 0. Para sistemas viscosos, a tensão aplicada leva à deformação em 90° . O ângulo de fase dos materiais viscoelásticos está entre valores de 0 e 90° .

Os materiais viscoelásticos, como os polímeros, apresentam comportamento intermediário entre o sólido ideal (que não sofre deformação, mesmo para altos valores de tensões) e o líquido ideal (que é um fluido incompressível e possui viscosidade nula), apresentando características de ambos. A escala de tempo e a temperatura de observação são críticas para o grau relativo de comportamento sólido e líquido exibido por materiais viscoelásticos. Geralmente, eles se comportarão de forma mais próxima de um sólido a temperaturas baixas ou em escalas de tempo curtas, mas de forma mais próxima de um líquido em temperaturas elevadas ou em escalas de tempo longas.

O típico equipamento de DMTA consiste em um sensor de deslocamento que mede a mudança na tensão como resultado do movimento da sonda do instrumento (detector LVDT), realizada através de um núcleo magnético, um sistema de controle de temperatura ou forno, um motor de acionamento um suporte do eixo de transmissão e sistema de orientação e pinças para segurar a amostra.¹ A Figura 15.3.10 mostra o esquema geral dos componentes primários de um instrumento DMTA.

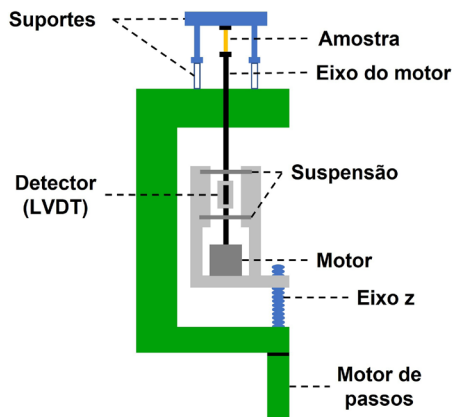


Figura 15.3.10 – Esquema geral dos componentes do equipamento de análise térmica dinâmico-mecânica.

A varredura de temperatura é o teste mais comumente utilizado em materiais sólidos. Nesse experimento, a frequência e a amplitude da tensão oscilante são mantidas constantes enquanto a temperatura é variada. A temperatura pode ser aumentada em etapas, onde a temperatura da amostra é aumentada em intervalos maiores (por exemplo, 5°C) e pode se equilibrar antes que as medições sejam feitas. Rotinas de aquecimento contínuo também podem ser usadas ($1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{minuto}$). Normalmente, os resultados das varreduras de temperatura são exibidos como módulos de armazena-

mento e perda, bem como $\tan \delta$ em função da temperatura. Para polímeros, esses resultados são indicativos da estrutura do polímero.

Em varreduras de tempo, a temperatura da amostra é mantida constante e as propriedades são medidas como funções de tempo, mudanças de gás ou outros parâmetros. Esse experimento é comumente utilizado ao estudar a cura de termofixos, materiais que mudam quimicamente com o aquecimento. Os dados são apresentados graficamente usando o módulo em função do tempo; os perfis de cura podem ser derivados dessas informações.

Varreduras de frequência testam uma faixa de frequências a uma temperatura constante para analisar o efeito da alteração na frequência nas mudanças causadas pela temperatura no material. Esse tipo de experimento é normalmente executado em fluidos ou polímeros fundidos. Os resultados das varreduras de frequência são exibidos como módulo e viscosidade como funções de \log de frequência.

Os tipos de deformação exercidos pela DMTA são impostos pela geometria dos suportes de amostra. A escolha de um tipo de deformação depende em particular da natureza (sólido, pastoso ou líquido) e do estado (vítreo, borracha, rígido, fluido, entre outros) do material. No geral, três casos podem surgir dependendo do valor do módulo de Young:

I – Materiais com valores elevados de módulo de Young ($E > \sim 10$ GPa), como certos compósitos ou cerâmicas, são analisados na tração-compressão ou na flexão;

II – Materiais sólidos com valores inferiores de módulo de Young podem ser caracterizados em tensão-compressão ou em cisalhamento;

III – Materiais pastosos são geralmente analisados em cisalhamento. Líquidos (por exemplo: óleos, tintas, adesivos, vernizes) são testados apenas em cisalhamento.

Existem porta-amostras adequados para cada tipo de deformação ou especificidade do material.

O DMTA é adequado para materiais poliméricos com rigidez variando de 1 kPa a 1.000 GPa. A técnica é particularmente útil para determinar os efeitos da umidade na transição vítrea (T_g), pois a permeação de água geralmente diminui a T_g em materiais poliméricos.

A análise mecânica dinâmica é uma técnica analítica essencial para determinar as propriedades viscoelásticas de polímeros. Ao contrário de muitos métodos comparáveis, o DMTA pode fornecer informações sobre transições principais e secundárias de materiais; também é mais sensível a mudanças após a temperatura de transição vítrea dos polímeros. Devido ao uso de tensão oscilante, esse método é capaz de digitalizar e calcular rapidamente o módulo para uma faixa de temperaturas. Como resultado, é a única técnica que pode determinar a estrutura básica de um sistema polimérico enquanto fornece dados sobre o módulo em função da temperatura. Finalmente, o ambiente de testes de DMTA pode ser controlado para simular as condições operacionais do mundo real, de modo que este método analítico seja capaz de prever com precisão o desempenho dos materiais em uso.

O DMTA possui limitações que levam a imprecisões de cálculo. O valor do módulo é muito dependente das dimensões da amostra, o que significa que grandes imprecisões são introduzidas se as medições dimensionais das amostras forem ligeiramente imprecisas. Além disso, a superação da inércia do instrumento usado para aplicar o estresse oscilante converte a energia mecânica em calor e altera a temperatura da amostra. Visto que manter as temperaturas exatas é importante nas varreduras de temperatura, isso também introduz imprecisões. Como o processamento de dados de DMTA é amplamente automatizado, a fonte final de incerteza de medição vem do erro do computador.

O aumento da temperatura de um polímero leva a uma série de transições menores (T_γ e T_β) devido à expansão nas cadeias, e nessas transições o módulo também sofre alterações. A transição vítrea dos polímeros (T_g) ocorre com a mudança abrupta das propriedades físicas, e o módulo de armazenamento (elástico) do polímero cai drasticamente. Conforme a temperatura sobe acima do ponto de transição vítrea, o material perde sua estrutura e torna-se emborrachado antes de finalmente derreter.² A transição do módulo idealizada, em função do aumento da temperatura, é ilustrada na Figura 15.3.11. A temperatura de transição vítrea pode ser determinada usando o módulo de armazenamento, módulo complexo ou $\tan \delta$ (em função da temperatura). Ao usar o módulo de armazenamento, a temperatura na qual E' começa a diminuir é usada como sendo a T_g .

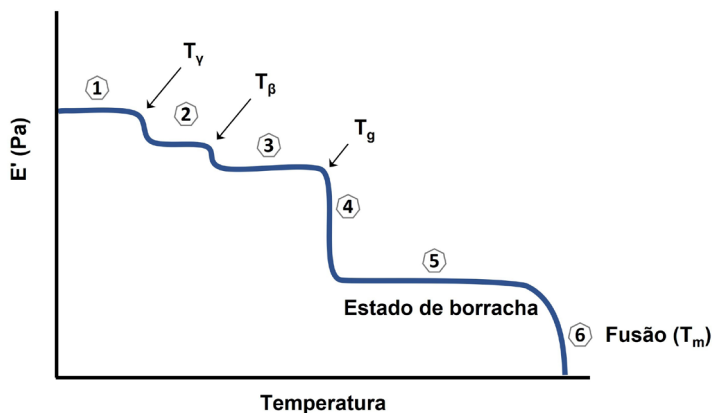


Figura 15.3.11 – Transições de módulo de armazenamento ideal de polímeros viscoelásticos, onde: 1) Movimento local; 2) Dobramento e estiramento; 3) Movimento dos grupos laterais; 4) Movimento gradual das cadeias; 5) Movimento em grande escala das cadeias; e 6) Deslizamento das cadeias.

REFERÊNCIAS

1. Chartoff, R. P.; Menczel, J. D.; Dillman, S. H., 2009. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In: Menczel, J.D.; Prime, R.B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009, p. 387-491.

2. Menard, K. P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2ª ed., Boca Raton, Flórida: CRC Press, 2008, 205 p.

SOBRE OS AUTORES



Irati. Tem experiência na área de biopolímeros, filmes finos, micro/nanomotores e divulgação científica.

Jorge Augusto de Moura Delezuk: Possui graduação em Licenciatura em Química (2007) pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), mestrado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2009), pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado em Ciências, área de concentração Físico-Química (2013), pela Universidade de São Paulo (USP), doutorado Sanduíche (2010), pela Université Claude Bernard LYON 1 e pós-doutorado na University of California San Diego (2016). É professor e pesquisador na área de Físico-Química, desde 2018, no Instituto de Educação do Paraná, Campus



Desenvolveu projetos na área de nanocompósitos na UFABC e na obtenção de nanofibras a partir de diferentes fibras naturais na UFSCar. Atualmente, é pesquisadora 1A na Embrapa Instrumentação, bolsista produtividade em desenvolvimento tecnológico 1D do CNPq, e também atua como professora orientadora na UFLA nos Programas de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBIOMAT) e de Engenharia Ambiental (PPGEAMB). Tem experiência em materiais e nanomateriais para aplicação na agricultura e meio ambiente; avaliação da borracha natural de novos clones de seringueira, desenvolvimento de materiais a partir de fontes renováveis, polímeros e aplicações.

Maria Alice Martins: Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Mestrado em Engenharia Química e Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Pós-doutorado na Embrapa Instrumentação, no Instituto Agrônomo (IAC) e no Western Regional Research Center (WRRC-ARS-USDA) em Albany/EUA.



Anny Manrich: Pós-doutorado na Embrapa Instrumentação desde 2012, atuando em pesquisa e em projetos conjuntos com empresas na área de pesquisa e desenvolvimento. Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil (2001) e dois semestres de graduação sanduíche pela Universidade Técnica de Munique, Alemanha (1999-2000). É mestre e doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2012). Pela Universidade Técnica de Munique também cursou dois semestres de doutorado sanduíche (2009-2010). Tem experiên-

cia na área de Engenharia de Alimentos e Materiais e Nanotecnologia. Atua em P&D nas áreas de alimentos, materiais, nanotecnologia e fibras vegetais. Projeto atual como bolsista do CNPq: Extração e caracterização de cutina de resíduos agroindustriais e sua utilização na produção de filmes biodegradáveis.



Maycon Jhony Silva: Possui formação de nível Técnico em Química (2008) pela Escola Técnica Estadual Elias Nechar, graduação em Licenciatura em Química (2014) e mestrado em Química (2017) pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é doutorando do Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar. Tem experiência na área de Química de Materiais, Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, com foco em biopolímeros, fibras naturais e nanomateriais.

15.4 ANÁLISE MECÂNICA DE POLÍMEROS

15.4.1 INTRODUÇÃO

Conhecer as propriedades mecânicas de um material é uma tarefa importante para os profissionais que trabalham no desenvolvimento de um novo produto, bem como na conferência da matéria-prima ou no produto acabado avaliando se este apresenta características de segurança e eficiência com relação ao seu uso.

Nos últimos séculos, não havia um controle regulado da qualidade dos produtos acabados porque a construção dos objetos era basicamente feita à mão. Avaliava-se a qualidade por meio do uso. Atualmente, pode-se entender que o controle de qualidade deve começar com as matérias-primas e deve ser realizado em todo o processo de produção, incluindo a inspeção e o teste final dos produtos acabados. O ensaio mecânico de materiais é o procedimento padronizado mais utilizado para isso, contando com cálculos, gráficos e consulta de tabelas, todos obedecendo às respectivas normas técnicas.

Os ensaios mecânicos possuem grande importância, uma vez que servem para averiguação das propriedades mecânicas do material, realização de análises de risco, análise de possíveis falhas e verificação do comportamento do material sob determinadas condições de trabalho.

Os ensaios mecânicos podem ser realizados em protótipos/produtos ou em corpos de prova. A importância da realização de ensaios em protótipo/produtos é pela possibilidade de verificar o comportamento do material sob as condições de uso do objeto, deste modo, é possível avaliar se o protótipo apresenta características adequadas à sua função. Sob outra perspectiva, quando o ensaio é feito em corpos de prova, os resultados obtidos são mais gerais, normalmente utilizados para testar as propriedades intrínsecas do material.

Os ensaios mecânicos podem ser do tipo destrutivos como o ensaio de tração, compressão, flexão, cisalhamento, torção, entre outros, e não destrutivos, como avaliação por raios x, ultrassom, ópticos etc. Ainda, os ensaios podem ser classificados como Estático: o carregamento no corpo de prova é aplicado gradativamente, com a mesma taxa de deformação (mesma velocidade), até a ruptura do material. E ensaio dinâmico: o carregamento é intermitente (ou cíclico), seguindo uma frequência de aplicação, com a tensão variando entre tensões máximas e mínimas. As tensões podem ser fixas ou variáveis, bem como a frequência de aplicação.

O ensaio mecânico mais amplamente utilizado atualmente é o ensaio de tração, devido à facilidade e praticidade da realização do ensaio e pela quantidade de informações adquiridas. O ensaio também pode ser realizado tanto no produto acabado, matéria-prima, corpos de prova e desenvolvimento de novos materiais.

15.4.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma força de tração axial num corpo de prova padronizado, promovendo a deformação do material na direção do esforço, que tende a alongá-lo até fraturar, conforme representação apresentada na Figura 15.4.1. Devido à facilidade de execução e reprodutibilidade dos resultados, esse ensaio é amplamente utilizado. Com ele é possível determinar o gráfico de Tensão x Deformação e determinar as propriedades de Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade, Tensão no Escoamento, Tensão na Ruptura, Deformação no Escoamento, Deformação na Ruptura etc.

A tensão, que é expressa em megapascal (MPa) ou Newton por milímetro quadrado (N/mm^2), é calculada dividindo a força (F) ou carga aplicada, pela área da secção inicial da parte útil do corpo de prova.

Em uma máquina universal de ensaio projetada para esse tipo de ensaio, os dados são obtidos e computados durante todo o processo, permitindo assim, a posterior análise das informações referentes ao material empregado.

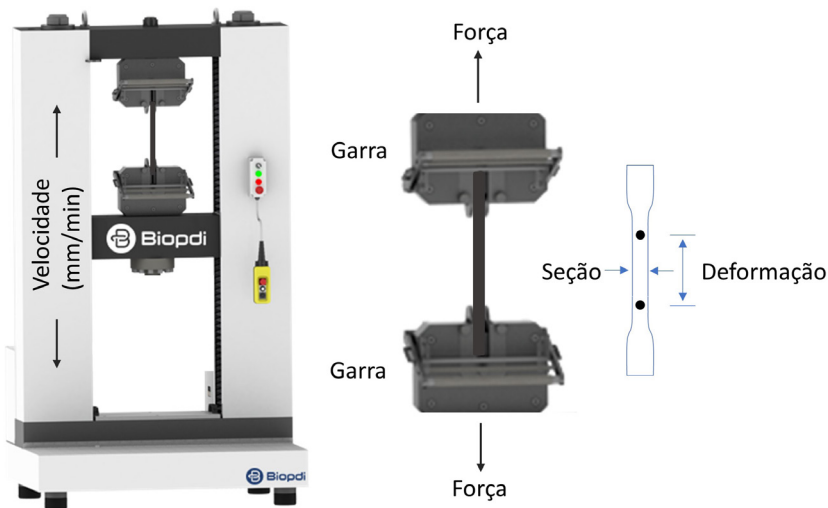


Figura 15.4.1 – Máquina de ensaio universal (a); e detalhe da garra e corpo de prova padrão a ser ensaiado por tração (b).

15.4.3 GRÁFICO DE TENSÃO *VERSUS* DEFORMAÇÃO

A partir do gráfico de tensão *versus* (*vs*) deformação de uma amostra podemos determinar todos os parâmetros mais importantes no ensaio. A seguir podemos entender melhor esses parâmetros, que aparecem quando o material está sujeito a esforços de natureza mecânica, isso quer dizer que esses parâmetros determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados.

A partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se o gráfico de tensão vs deformação, como mostra a Figura 15.4.2. Os principais parâmetros obtidos são o limite elástico, limite de escoamento, limite de resistência, limite de ruptura, módulo de elasticidade.

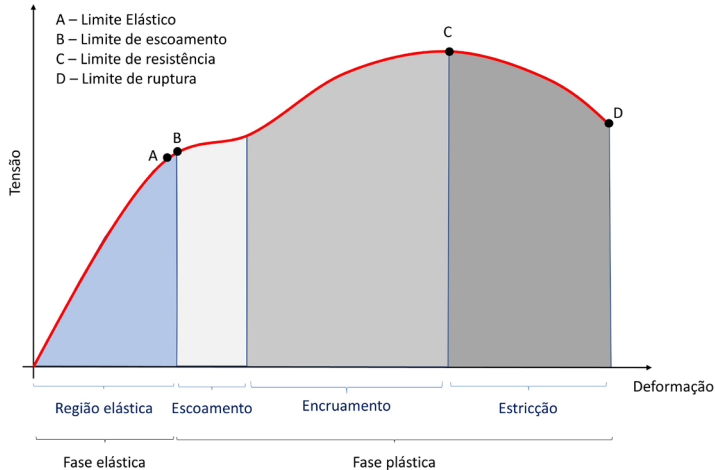


Figura 15.4.2 – Gráfico típico de tensão vs deformação de um ensaio de tração.

A seguir são descritos os principais parâmetros que podem ser obtidos através do gráfico de tensão vs deformação e do ensaio de tração.

Módulo de elasticidade (ou módulo de Young): corresponde à inclinação (coeficiente angular) do segmento linear no gráfico tensão vs deformação na Região Elástica, sendo apresentado conforme a relação mostrada na Equação (15.4.1).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (15.4.1)$$

Onde pode ser observado a proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação (ε).

Deformação Plástica: À medida que o material continua a ser deformado além do regime elástico, a tensão deixa de ser proporcional à deformação e, portanto, a lei de Hooke não mais será obedecida, ocorrendo uma deformação permanente e não recuperável denominada deformação plástica. Para a maioria dos materiais metálicos, a transição do comportamento elástico para o plástico é gradual, ocorrendo uma curvatura no ponto de surgimento da deformação plástica, a qual aumenta mais rapidamente com a elevação de tensão.

Limite elástico: O limite elástico, também denominado limite de elasticidade e limite de fluência, é a tensão máxima que um material elástico pode suportar sem so-

frer deformações permanentes após a retirada da carga externa. Dentro do limite elástico, o material retorna ao seu estado original depois de sofrer uma dada deformação.

Limite de escoamento: É o limite a partir do qual o alongamento do material não é mais proporcional a tensão aplicada.

Limite de resistência: O limite de resistência à tração (algumas vezes representada pela sigla LRT) é a tensão no ponto máximo do gráfico de tensão *vs* deformação à qual corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura sob tração. Observando ainda o gráfico da Figura 15.4.2, após o escoamento a tensão necessária para continuar o processo de deformação plástica em materiais metálicos aumenta até alcançar um valor máximo e a partir desse ponto, a tensão diminui até a fratura do material. Isso ocorre devido à rápida diminuição da seção resistente do corpo de prova ao se ultrapassar a tensão máxima, sendo expressa pela Equação (15.4.2).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (15.4.2)$$

Onde F é a força ou carga instantânea aplicada em uma direção ortogonal à seção reta (A_0) e A_0 representa a área da seção original (antes da aplicação da força).

Ductilidade: Representa uma medida do grau de deformação plástica que o material suportou até a fratura. Um material que fratura quando experimenta uma deformação plástica muito pequena (ou mesmo nenhuma deformação) é chamado de frágil. A ductilidade pode ser expressa quantitativamente tanto pelo alongamento percentual como pela redução de área percentual. Pode-se obter o alongamento percentual AL% através da Equação (15.4.3).

$$AL\% = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100 \quad (15.4.3)$$

onde l_f representa o comprimento da porção útil do corpo de prova no momento da fratura e l_0 o comprimento útil original. Um conhecimento da ductilidade dos materiais é importante, pois dá uma indicação do grau segundo o qual uma estrutura irá se deformar plasticamente antes de fraturar, além de especificar o grau de deformação permissível durante operações de fabricação.

Tenacidade: A Tenacidade representa uma medida da capacidade de um material em absorver energia até a fratura. Essa é uma propriedade desejável para casos de peças sujeitas a choques e impactos, como engrenagens, correntes etc., portanto, a geometria do corpo de prova, bem como a maneira como a carga é aplicada, são fatores importantes nas determinações de tenacidade. Além disso, a tenacidade à fratura é uma propriedade indicativa da resistência do material à fratura quando este possui uma trinca.

Resiliência: É definida como a capacidade de um material absorver energia quando é deformado elasticamente, e após o descarregamento recuperar essa energia. Os

materiais resilientes são aqueles que possuem limites de escoamento elevados e módulos de elasticidade pequenos, normalmente ligas utilizadas na fabricação de molas. Pode ser representada pela Equação (15.4.4)

$$U_f = \frac{\sigma_{ESC}^2}{2E} \quad (15.4.4)$$

Onde o módulo de resiliência (U_f) relaciona a tensão de escoamento com o módulo de elasticidade.

Encruamento: O encruamento é um fenômeno modificativo da estrutura dos metais, em que a deformação plástica causará o endurecimento e aumento de resistência do metal. O encruamento de um metal pode ser definido então como sendo o seu endurecimento por deformação plástica.

Estricção ou Empescoçamento: Pode ser entendido como uma “formação de pescoço” ou “estiramento” que ocorre, no corpo de prova, quando o aumento da dureza por encruamento é menor que a tensão aplicada e o material sofre uma grande deformação. Fica localizado na região em uma seção reduzida em que grande parte da deformação se concentra.

Coeficiente de Poisson: o coeficiente de Poisson (ν) é um parâmetro resultante da razão entre as deformações lateral e axial. Uma vez que as deformações laterais e a deformação axial sempre terão sinais opostos, o sinal negativo foi incluído nesta relação para que ν seja sempre um número positivo. O coeficiente de Poisson mede a rigidez do material na direção perpendicular à direção de aplicação da carga uniaxial. Os valores de ν para diversos metais estão entre 0,25 e 0,35 e no máximo 0,50. O coeficiente de Poisson é definido então como sendo o valor positivo ν que satisfaz a relação apresentada na Equação (15.4.5).

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} \quad (15.4.5)$$

Onde ϵ representa a deformação, e os subíndices, a direção dessa deformação (z para a direção do esforço, e x e y para as direções transversais).

15.4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO TÍPICO

Considerando agora um ensaio de tração típico, que pode ser observado na Figura 15.4.3, inicialmente, ocorre a deformação elástica, ou seja, a tensão e deformação tendem a aumentar linearmente e quando a carga é retirada o corpo de prova tende a retomar à sua forma original dessa região do gráfico é possível obter-se o módulo de elasticidade que é proporcional à rigidez do material.

Prosseguindo o ensaio, há um ponto em que o corpo entra no regime plástico de deformação, esse ponto é denominado limite de escoamento (B), isto é, a deformação é permanente. Em seguida, o corpo deforma-se até que a tensão limite de resistência

seja atingida (C), onde se inicia a estrição. Por fim, o ensaio segue até a ruptura do corpo (D).

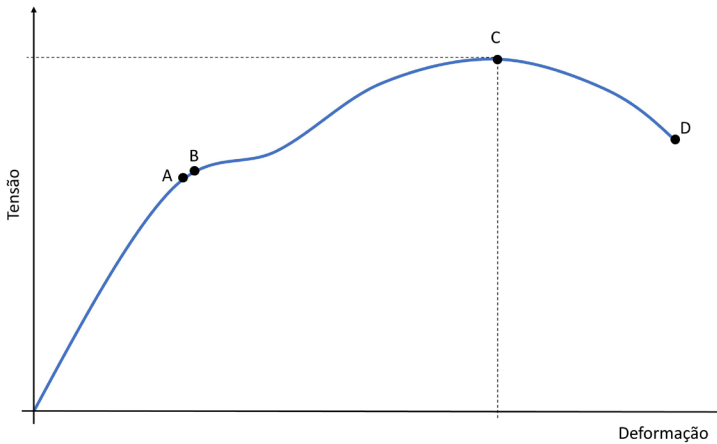


Figura 15.4.3 – Gráfico de Tensão deformação de um ensaio de tração.

Além das propriedades mecânicas, através da curva é possível avaliar a resiliência e tenacidade de um material, em outras palavras, a capacidade de um material absorver energia no regime elástico e plástico, respectivamente. Ainda, através da análise macroscópica da fratura, do perfil das regiões do gráfico e das normas técnicas, é possível classificar um material em dúctil ou frágil.

Na Figura 15.4.4 são apresentados os ensaios de tração típicos de materiais poliméricos onde temos a curva característica de materiais frágeis (a); dúcteis ou plásticos (b); e elastoméricos (c). Sendo que nos materiais frágeis, ocorre pouca ou nenhuma deformação plástica, pois o material armazena toda a energia aplicada para deformá-lo e fratura catastróficamente. Já os materiais dúcteis tendem a apresentar grande deformação plástica, ocorrendo estrição no corpo de prova durante o ensaio.

A forma e a magnitude do gráfico de tensão x deformação dependerá da composição, tratamento térmico, histórico prévio de deformação plástica, taxa de deformação, temperatura, e estado de tensão imposto durante o ensaio.

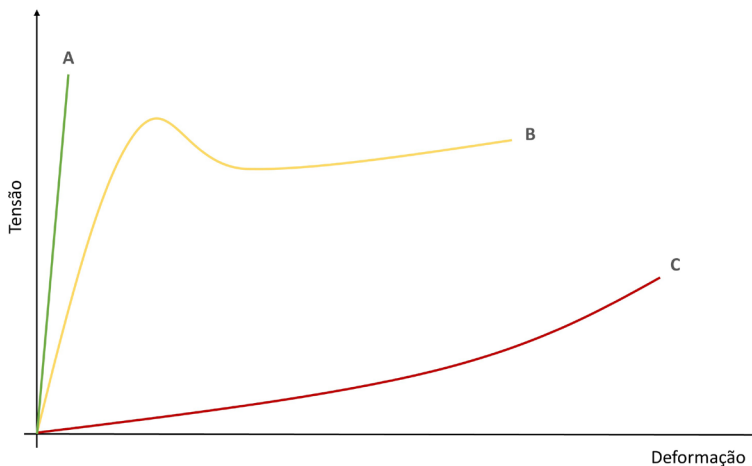


Figura 15.4.4 – Gráfico de tensão vs deformação para polímeros (A) frágeis; (B) dúcteis ou plásticos; e (C) elastômeros.

As principais normas utilizadas para os ensaios de tração em polímeros são a ISO 527: Plásticos – Determinação das propriedades de tração,¹ a ASTM D638: Método padrão para propriedades de tração de plásticos,² ASTM D412: Método padrão para borracha vulcanizada e elastômeros termoplásticos – tensão.³

15.4.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

Como visto na Figura 15.4.4, os polímeros podem ter três comportamentos distintos: (A) frágil, (B) plásticos e (C) altamente elásticos (ou elastoméricos).^{4,5} O conceito de escoamento só é aplicável para polímeros plásticos, que apresentam um valor máximo na curva logo após o término da região elástica linear. A tensão nesse ponto de máximo é o limite de escoamento. O limite de resistência à tração (*LRT*), que corresponde à tensão na qual ocorre a fratura, pode ser maior ou menor que a tensão de escoamento.

Em muitos aspectos, os polímeros são mecanicamente diferentes dos metais. Como exemplo, podemos compará-los em termos de:

Módulo de elasticidade: nos polímeros, esse valor pode ser tão baixo quanto 7 MPa (polímeros altamente elásticos), até valores da ordem de 4 GPa (polímeros mais rígidos). No caso dos metais, esses valores variam entre 48 GPa e 410 GPa;

Limite de Resistência à Tração: nos polímeros, esses valores são da ordem 100 MPa; enquanto para metais podem chegar até 4.100 MPa; e

Alongamento: os metais raramente atingem grandes deformações (além de 100%); mas para polímeros, no caso dos altamente elásticos, o alongamento pode passar dos 1.000%.

As características mecânicas dos polímeros são muito sensíveis a mudanças de temperatura. Geralmente, um aumento na temperatura produz redução no módulo de elasticidade, redução no limite de resistência à tração, e aumento da ductilidade. Para temperaturas mais baixas, o material pode apresentar um comportamento totalmente frágil, com um aumento no módulo de elasticidade, aumento no limite de resistência à tração, e diminuição da ductilidade. Esse comportamento depende das temperaturas de transição vítrea (T_g) característica do material: se o ensaio for realizado abaixo dessa temperatura, o material terá comportamento predominantemente frágil; já acima de T_g , o material terá comportamento predominantemente dúctil.

Outro ponto importante é a taxa de deformação aplicada ao material. Geralmente, uma diminuição da taxa de deformação tem o mesmo efeito sobre a curva tensão vs deformação que um aumento na temperatura; ou seja, o material se torna mais macio e mais dúctil.

Além disso, cada tipo de polímero apresentará um comportamento característico durante o ensaio de tração: polímeros termofixos, com alta densidade de ligações cruzadas, são menos propensos a deformações, apresentando um comportamento frágil, pois há uma menor mobilidade das cadeias poliméricas (curva A, Figura 15.4.3); termoplásticos, em temperatura ambiente acima da T_g , geralmente apresentam o comportamento dúctil, pois há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas (curva B, Figura 15.4.3); e elastômeros podem sofrer altas deformações e ainda recuperam a forma original quando o esforço é cessado, pois apresentam densidade de ligações cruzadas relativamente baixa que possibilitam a mobilidade das cadeias, mas propiciam a recuperação da forma original.

Durante o ensaio de tração de polímeros semicristalinos, alguns aspectos são muito importantes. No limite de escoamento superior, há a formação de um pequeno pescoço na seção útil do corpo de prova. Nesse pescoço ocorre a orientação das cadeias, ou seja, as cadeias poliméricas ficam alinhadas paralelamente à direção axial na qual a carga está sendo aplicada, levando a um aumento localizado da resistência. Dessa forma, o alongamento prossegue com a propagação desse pescoço ao longo do comprimento útil, devido à orientação das cadeias nessa região. Esse comportamento é muito diferente nos metais dúcteis, pois após a formação do pescoço, toda a deformação fica concentrada nesse local.

15.4.6 MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIO

O ensaio de tração pode ser realizado em uma máquina universal de ensaio,⁶ que pode ser visualizado Figura 15.4.5, que permite realizar diversos tipos de ensaios mecânicos. Essa máquina pode ser hidráulica ou eletromecânica, sendo que a eletromecânica é baseada em um motor elétrico que permite maior controle sobre a variação de velocidade e deslocamento da travessa móvel.

A máquina possui diversos tipos de garras que garantem a fixação e o alinhamento axial dos corpos de prova e os sistemas de fixação mais comuns são cunha, flange

ou rosca. Para traçar o gráfico de tensão x deformação, a força aplicada é medida instantaneamente utilizando uma célula de carga, enquanto o alongamento é medido através do encoder do equipamento ou por extensômetros. O equipamento possui um software que permite o controle e ajuste dos parâmetros e funções, bem como permite a visualização dos resultados do ensaio permitindo a geração de relatórios que podem ser salvos em um computador conectado ao equipamento para posterior análise.

Vale lembrar que a precisão de um ensaio de tração depende, evidentemente, da precisão e qualidade do equipamento. O dimensionamento correto do equipamento, bem como a utilização de células de cargas precisas acompanhadas do uso de extensômetro que garante a confiabilidade dos resultados do ensaio.

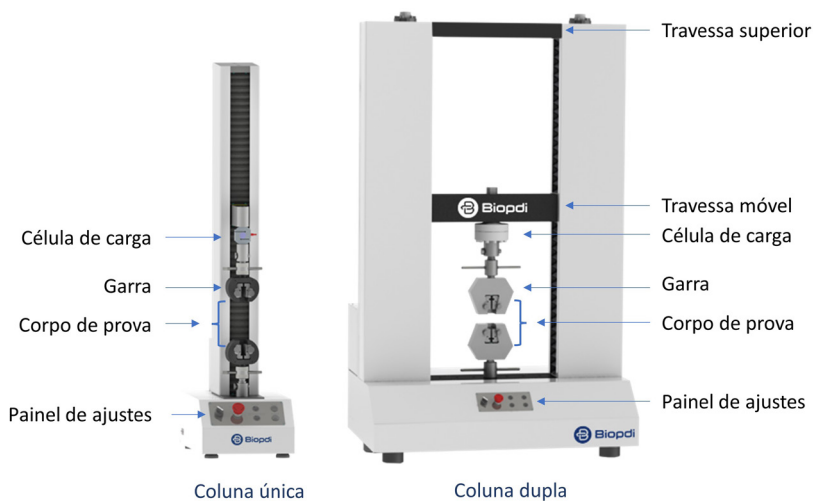


Figura 15.4.5 – Máquina universal de ensaio: Modelo de coluna única (a); e coluna dupla (b).

Para realização do ensaio coloca-se adequadamente o corpo de prova preso às garras, ajustando manualmente a altura da barra tracionada, de modo que as garras estejam alinhadas e que não haja nenhuma força atuando na célula de carga. Define-se no software o método no qual será realizado o ensaio (tração), as dimensões do corpo de prova, velocidade do ensaio e de retorno, os limites de operação do equipamento, a forma de apresentação dos resultados, entre outros. O ensaio termina quando o material se rompe.

Para a execução do ensaio de tração, a confecção do corpo de prova é de fundamental importância. O comprimento e formato do corpo de prova, a velocidade de aplicação da carga e as imprecisões dos ensaios afetam diretamente nos resultados obtidos. A fim de tornar os ensaios reproduzíveis, normas técnicas que garantem a padronização das dimensões e formatos dos corpos de prova são utilizadas.

A forma e as dimensões do corpo de prova variam de acordo com a rigidez do material ensaiado, com a capacidade da máquina e com a geometria do produto acabado de onde foi retirado, de modo a garantir que ocorra a fratura na região útil do corpo de prova para poder validar o ensaio.

As propriedades mecânicas do material são medidas na parte útil do corpo de prova, como pode ser observado na Figura 15.4.6, (região L_0) e as regiões extremas que são fixadas nas garras da máquina, são conhecidas como cabeças (D). As cabeças devem ter seção maior do que a parte útil para que a ruptura do corpo de prova não ocorra nelas e suas dimensões e formas dependem do tipo de fixação da máquina.

Em geral, corpos de prova apresentam seção transversal circular quando produzidos por fundição ou torneados a partir de um produto acabado cilíndrico, mas também podem apresentar seção transversal retangular quando retirados de chapas, nesse caso, deve-se atentar para a direção que o corpo de prova será retirado, pois chapas laminadas apresentam propriedades mecânicas anisotrópicas.

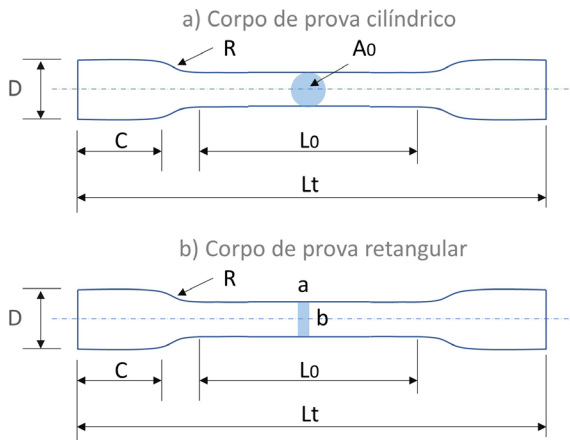


Figura 15.4.6 – Corpos de prova para ensaio de tração segundo norma técnica sendo (a) corpo de prova cilíndrico; e (b) corpo de prova retangular.

Assim, em função do corpo de prova é possível determinar informações tanto do comportamento mecânico do material, quanto do processo de fabricação, como laminação, injeção, fundição ou de juntas soldadas.

Referências

1. ISO 527-1 Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles; Int. Organ. Stand. 1999.
2. ASTM-D638-14 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics; ASTM Stand. 2014.
3. ASTM D412 - 16 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension; ASTM Stand. 2016.
4. Canevarolo Jr., S. V.; Técnicas de Caracterização de Polímeros; Artiliber.; São Paulo, 2003.

5. Sebastião Vicente, C. J.; Ciência dos Polímeros; Artliber E.; São Paulo, 2006.
6. Biopdi; Máquina Universal de Ensaio <https://biopdi.com.br/ensaios-mecanicos/maquina-universal-de-ensaios/> (accessed Jun 1, 2021).

SOBRE O AUTOR



Mardoqueu Martins da Costa, Possui Graduação em Ciências Exatas com habilitação em Física pelo Instituto de Física de São Carlos – USP (2008), Mestrado em Engenharia Elétrica pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP (2010) e Doutorado em Engenharia Elétrica pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP (2015). Atua desde 2005 nas áreas de Engenharia Biomédica, com ênfase em Instrumentação, Engenharia de Materiais e Empreendedorismo, principalmente nos seguintes temas: Desenvolvimento de equipamentos e instrumentos para área médica e de materiais; Desenvolvimento de software; Ensaio mecânicos de materiais; fabricação, comercialização de dispositivos médicos e equipamentos científicos e na avaliação e desenvolvimento de novos negócios. Atualmente é Diretor das empresas Biopdi – Indústria e comércio de equipamentos LTDA e Eclean – Indústria, comércio e prestação de serviços de limpeza e higienização, atuando também como professor e pesquisador do programa de pós-graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil.

15.5 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA E MAPEAMENTO DE SUPERFÍCIES

Quando trabalhamos com filmes poliméricos é, quase sempre, necessário determinar a sua espessura. Isso é importante pois quase todos os processos que podemos citar (por exemplo: difusão, condução iônica e/ou eletrônica, condução térmica) são dependentes de fatores geométricos. Em geral, largura e comprimento possuem dimensões em escala da ordem de milímetro ou mais, sendo a espessura a menor dimensão. Obviamente, que para espessuras da ordem de dezenas de micrômetros, podemos utilizar um micrômetro de barril ou um micrômetro de superfície. Para dimensões menores, precisamos recorrer a outras técnicas, sendo as mais comuns a perfilometria e a microscopia de força atômica.

Essas duas técnicas também permitem obter outras informações além de uma simples medida de espessura. É possível obter parâmetros como rugosidade, ondulação, textura, entre outras informações que podem ser analisadas de uma superfície.

15.5.1 PERFILOMETRIA

O nome da técnica deriva exatamente do que esta é capaz de realizar, um perfil, um relevo. Existem duas grandes categorias de perfilômetros, os de contato e os de não contato. Os mais comuns de se encontrar nos laboratórios são os perfilômetros de contato, também chamados perfilômetros mecânicos (Figura 15.5.1). O funcionamento desses é baseado no mesmo princípio dos tocadores de disco de vinil. Existe uma agulha acoplada a um sensor piezoelétrico que é responsável por traduzir a flexão da agulha em um sinal elétrico. Ao varrer a agulha sobre a superfície, é possível obter um perfil das variações das alturas. Em alguns perfilômetros, é possível varrer toda a superfície para se obter um mapa 2D. Para realizar tais medidas é necessário que o filme polimérico seja rígido ou esteja suportado por um substrato. Ainda é preciso prestar atenção se a força aplicada pela ponta da agulha não é suficiente para riscar o material, o que prejudica a precisão da medida.¹

Para se obter a medida da espessura do filme, é necessário que exista um degrau entre o substrato e a superfície do filme. Esse degrau pode ser criado utilizando uma fita adesiva para delimitar uma área ou, o que é mais comum de se fazer, risca-se o filme manualmente. Via de regra, a menor espessura/altura que se mede com boa precisão para um perfilômetro instalado numa bancada antivibração é da ordem de 10 nm.

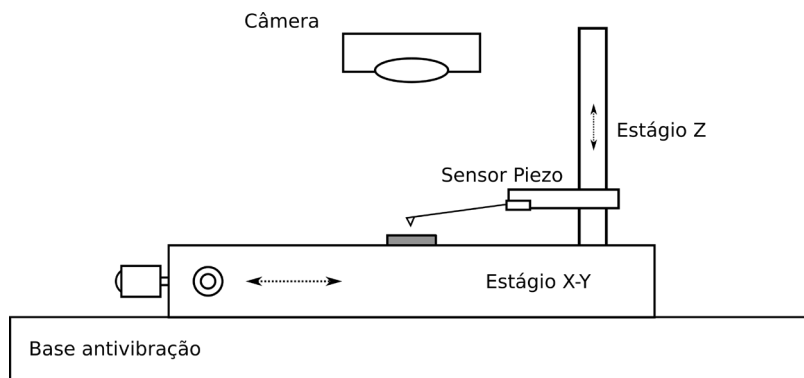


Figura 15.5.1 – Desenho esquemático de um perfilômetro mecânico.

É importante destacar que a medida da espessura é só uma das caracterizações físicas que a técnica permite, podendo servir para quaisquer caracterizações de superfícies, por exemplo, rugosidade.

Há que se frisar também que a perfilometria e a microscopia de força atômica são semelhantes, sendo a escala que operam a principal diferença. A perfilometria é excelente para caracterizar estruturas que variam entre 100 nm e 0,5 cm verticalmente, com resolução lateral da ordem de 10 μm . Comparativamente, com a microscopia de força atômica é possível obter facilmente resoluções verticais e horizontais na escala nanométrica, até mesmo, chegando a resoluções atômicas em algumas montagens.

Os perfilômetros ópticos têm se popularizado recentemente principalmente por permitirem análises em tempo real, já que não interagem mecanicamente com a amostra analisada. As informações topográficas podem ser obtidas por interferometria, abertura confocal, detecção de foco ou fase ou por sobreposição de padrão. Cada variação da técnica possui limitações distintas de resolução vertical e horizontal.

15.5.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

No Brasil, existe o costume de se atribuir o nome, microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), a uma vasta família de microscopias, cujo nome mais correto seria microscopia de ponta de prova (*surface probe microscopy*, SPM). Essa família de microscopias deriva da perfilometria, no entanto, por utilizar pontas devidamente preparadas e outras técnicas que não apenas o contato mecânico para medir a superfície, permite realizar uma gama de caracterizações que podem ser mecânicas, ópticas, elétricas ou simplesmente topográficas, ou seja, a técnica permite obter informações que vão muitíssimo além de se apenas medir espessuras. Aliás, a técnica só é recomendada para a medição de espessuras de no máximo 100 nm. Outra limitação que precisa estar clara para os usuários é que dificilmente um microscópio de ponta de prova fará medidas em regiões maiores que 100 μm x 100 μm . Não é nem um pouco ousado dizer que a microscopia de ponta de prova é a mais versátil de todas as

microscopias e teve um desenvolvimento vertiginoso desde sua invenção por volta de 1980. A Figura 15.5.2 ilustra os principais componentes de um microscópio de ponto de prova.

Para a caracterização de filmes poliméricos, a técnica de AFM é a mais corriqueira. No entanto, é importante que o leitor saiba da existência de outras técnicas de microscopia de ponto de prova que permitem extrair parâmetros mecânicos da superfície,² como rigidez, deformação, adesão e técnicas que permitem obter espectros vibracionais (infravermelho e Raman) na escala da ponta de prova,³ que é da ordem de alguns nanômetros. Essa informação pode ser valiosa para a caracterização, por exemplo, da separação de fase em blendas poliméricas.

A microscopia de força atômica está baseada num princípio que nos passa muitas vezes despercebido no cotidiano, o princípio de que dois corpos não ocupam o mesmo espaço, ou sua versão quântica, o princípio da exclusão de Pauli. É daí que deriva o nome da técnica, o que se mede é a força de repulsão causada pelos átomos da ponta de prova e os átomos da superfície amostrada. Fica claro que a perfilometria é a versão menos refinada da microscopia de força atômica.

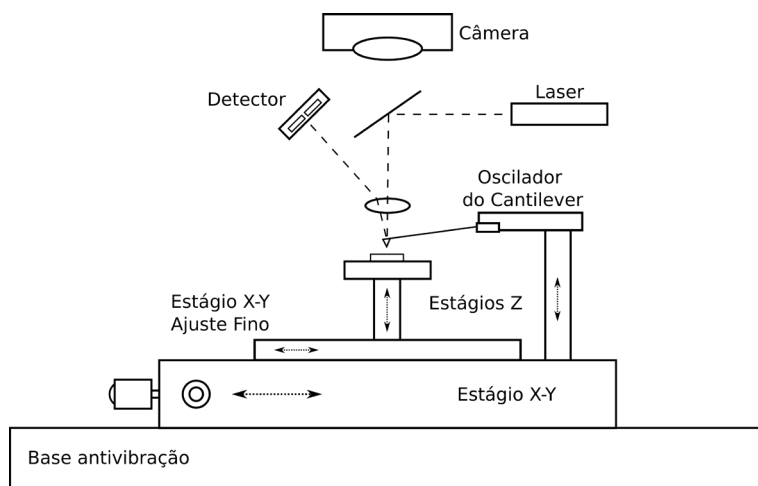


Figura 15.5.2 – Desenho esquemático de um microscópio de ponto de prova.

A microscopia de força atômica possui três modos de operação, o de contato, não contato e intermitente também conhecido como *tapping*, sendo este o mais utilizado para caracterização de materiais poliméricos.^{4,5}

No modo intermitente, a ponta de prova é posta a oscilar forçadamente próxima de sua frequência natural de oscilação e, então, é levada a se aproximar da superfície de interesse de modo que a ponta a toque suavemente. Com o contato, a amplitude de oscilação será afetada. O que se faz a partir daí, é varrer toda a superfície mantendo-se um valor de amplitude constante. Para que isso aconteça, é necessário fazer a ponta de prova ter sua altura alterada e é isto que será registrado como a altura medida. É importantíssimo destacar que o valor da amplitude de oscilação é determinado pelo

operador do microscópio, fato que muitas vezes passa despercebido pois nem sempre somos os operadores deste equipamento. A variação dessa amplitude entre amostras diferentes pode inviabilizar comparações.

Além do mapa de alturas, a microscopia de força atômica gera um mapa de fases. Essas fases são a diferença entre a oscilação aplicada pelos atuadores na ponta de prova e a oscilação medida. Para entender um pouco melhor esse mapa, basta lembrar da equação de um oscilador harmônico amortecido forçado. As condições de ressonância dependem sensivelmente do coeficiente de amortecimento, causando deslocamento da frequência de ressonância e da fase da oscilação. É essa fase que é mostrada numa imagem de fases. Assim, a interpretação mais adequada para essa imagem é que as variações de fase indicam variações do coeficiente de amortecimento, que por sua vez indicam variações nas propriedades viscoelásticas e adesivas da superfície, em outras palavras, da interação ponta-superfície. No entanto, não é possível dizer nada além. A informação é qualitativa. Além disso, a imagem de fase depende sensivelmente da amplitude de oscilação utilizada na medida. Ou seja, há que se ter cuidado ao interpretar e comparar imagens de diferentes amostras com diferentes parâmetros. Ou ainda melhor, sempre solicite essas informações ao operador do microscópio. A Figura 15.5.3 traz um exemplo desses dois tipos de imagem, altura e fase, para uma blenda polimérica binária.

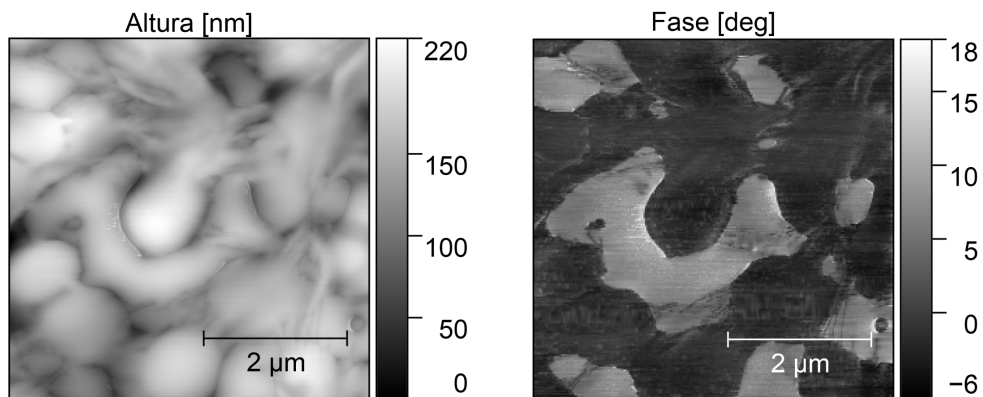


Figura 15.5.3 – Imagens de altura e fase obtidas por AFM de uma blenda polimérica.

Outro ponto importante de se destacar ao leitor, que provavelmente utilizará a técnica de AFM ou se deparará com alguma imagem produzida por ela, é a medida de rugosidade. Na verdade, esse alerta serve para toda medida de rugosidade. Não só a obtida por AFM. Em geral, se utiliza a rugosidade média quadrática, que apesar do nome, nada mais é que o desvio padrão das alturas medidas na superfície. Apenas essa grandeza não é suficiente para caracterizar uma superfície, como fica evidente na Figura 15.5.4 em que são mostradas três superfícies completamente diferentes, mas com a mesma rugosidade rms, fato demonstrado pelo histograma das alturas das três imagens que são literalmente iguais e possuem a mesma largura. A confusão ocorre

porque a noção cotidiana de rugosidade está associada à nossa interpretação sensorial de textura que não corresponde com a definição matemática de rugosidade. Além disso, a rugosidade é uma grandeza dependente de escala.⁶ Uma mesma superfície pode apresentar rugosidades diferentes em magnificações diferentes. Ou seja, rugosidades devem ser comparadas em escalas equivalentes e não representam toda a realidade de uma superfície se consideradas isoladamente.

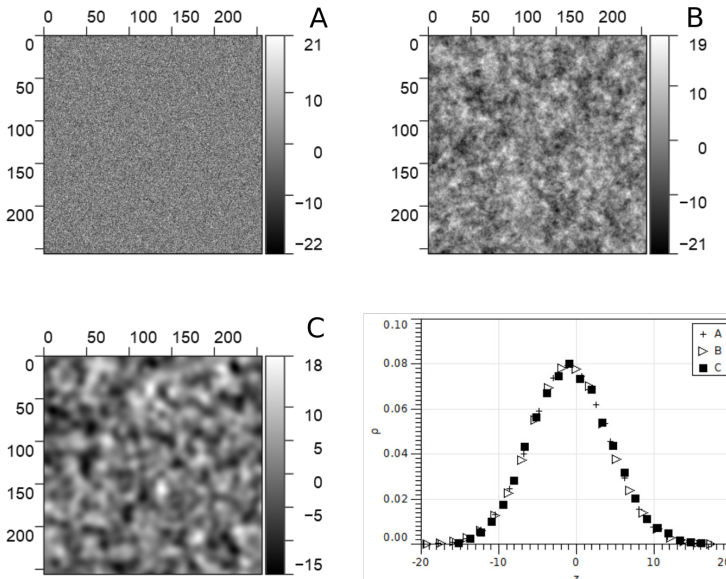


Figura 15.5.4 – Imagens de altura simuladas no software Gwyddion⁷ demonstrando que diferentes relevos podem ter a mesma rugosidade média quadrática.

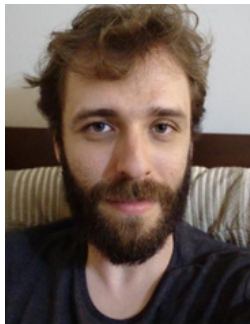
REFERÊNCIAS

1. Royo, S. Topographic measurements of non-rotationally symmetrical concave surfaces using Ronchi deflectometry, Universitat Politècnica de Catalunya, 1999.
2. Xu, K.; Sun, W.; Shao, Y.; Wei, F.; Zhang, X.; Wang, W.; Li, P. ;Nanotechnol. Rev.2018, 7, 605.
3. Pollard, B.; Maia, F. C. B.; Raschke, M. B.; Freitas, R. O. ;Nano Lett.2016, 16, 55.
4. Eaton, P.; West, P. Atomic Force Microscopy; Oxford University Press, 2010.
5. Voigtländer, B. Atomic Force Microscopy; NanoScience and Technology; 2nd ed.; Springer International Publishing: Cham, 2019.
6. Barabasi, A.-L.; Stanley, H. E. Fractal concepts in surface growth; Cambridge

University Press, 1995.

7. Klapetek, P.; Necas, D.; Anderson, C. Software Gwyddion gwyddion.net.

SOBRE O AUTOR



Bruno Bassi Millan Torres: É Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP, Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP e Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais pela mesma instituição. Desde 2010, é especialista em laboratório do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos – USP. Possui experiência na síntese e caracterização de materiais para aplicação em eletrônica orgânica, com ênfase em células eletroquímicas emissoras de luz. Possui experiência na fabricação de filmes poliméricos por diversas técnicas, dentre elas, filmes Langmuir-Blodgett e automontados.

15.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

15.6.1 RESUMO

A técnica de difração de raios X (DRX) trata-se de uma técnica não destrutiva e importante no estudo de materiais, possibilitando a identificação de fase cristalina, análises sobre tamanho de cristalito, mudanças nos parâmetros de rede, entre outros parâmetros estruturais.¹⁻⁹ Com isso, as informações obtidas através das medidas de DRX, além de importantes no estudo e desenvolvimento de materiais, podem ser complementares a vários outros métodos de caracterização, como os métodos espectroscópicos.¹⁻⁹

15.6.2 INTRODUÇÃO

A descoberta dos raios X ocorreu quando, ao estudar os raios catódicos, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, começou a observar uma radiação que denominou como “Raios X”, devido à sua natureza desconhecida à época. Essa radiação tinha como característica o poder de atravessar diversos materiais, excitar uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, se propagar em linhas retas e não ser afetada pela presença de campo magnético.¹⁻⁵ Assim, observou-se que esses raios tinham características de uma radiação eletromagnética, mas com comprimento significativamente menor que o da luz visível.¹⁻⁵ Logo, observou-se que se tratava de uma radiação mais penetrante, que era capaz de “atravessar” materiais espessos, como madeira, metais e até mesmo o corpo humano. Röntgen usou radiografias, como as feitas da mão de sua esposa (Bertha), caixas de madeira contendo pesos de balança, entre outras, para divulgar sua descoberta, que o levou a ganhar o prêmio Nobel de Física em 1901.¹⁻⁵

15.6.3 FUNDAMENTOS

Em relação às medidas de DRX, será abordado aqui o método mais convencional, conhecido como método de difração de pó, que relaciona o fato de os domínios cristalinos estarem aleatoriamente orientados na amostra estudada, que pode se tratar de amostras na forma de pó, amostras na forma de filmes, ou até mesmo partículas em suspensão líquida. Nesse método, as análises são realizadas através de um equipamento denominado difratômetro de raios X, que é basicamente constituído por três elementos principais: uma fonte de raios X, um porta amostra e o detector de raios X,¹ configurados de acordo com a Figura 15.6.1.

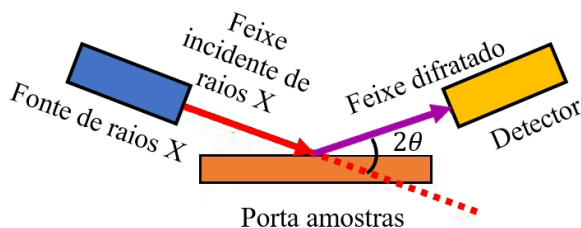


Figura 15.6.1 – Ilustração simplificada da montagem básica de um difratômetro de pó operando no modo de reflexão.

Os difratômetros convencionais mais utilizados nos laboratórios se baseiam na “geometria Bragg-Brentano”.^{1,5} Nessa configuração, a amostra deve possuir uma superfície plana perpendicular ao plano e ao feixe incidente, onde a amostra mantém sempre uma orientação simétrica com respeito aos feixes incidente e difratado (mediante uma rotação θ do porta amostra). Dessa forma, os feixes difratados durante a varredura θ - 2θ convergem para a abertura do detector.^{1,5} Entretanto é importante ressaltar que, além desses elementos principais, um difratômetro também utiliza outros elementos, como fendas, filtros e/ou monocromadores.^{1,5}

A fonte de raios X é responsável pela geração da radiação de interesse, onde nos equipamentos convencionais de laboratório é constituída de um tubo de vidro (denominado como tubo de raios X) evacuado, que contém um filamento de tungstênio (cátodo) para a geração de elétrons e um alvo metálico (ânodo).^{1,2,5} Para a produção de elétrons, o filamento é aquecido por uma corrente elétrica, onde estes elétrons produzidos são atraídos para o alvo do tubo (ânodo) devido à alta tensão aplicada entre os eletrodos (tipicamente entre 30 e 50 kV).^{1,2} Ao redor do filamento existe um copo metálico onde é aplicado a uma tensão negativa fazendo com que os elétrons sejam repelidos e focados em uma pequena região do alvo, denominada como ponto focal. Após os elétrons acelerados atingirem o alvo, ocorre a produção de raios X no ponto focal, sendo emitidos em todas as direções.^{1,2,5} Esses tubos possuem uma potência máxima de operação limitada pela quantidade de calor que pode ser dissipada no sistema de refrigeração, garantindo maior tempo de vida do tubo e impedindo danos.¹ Na produção de raios X por essa fonte, grande parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor enquanto menos que 1% será transformada em raios X, que consiste em uma mistura de diferentes comprimentos de onda.^{1,5} Devido a essa baixa eficiência relacionada ao aquecimento do alvo, existem tubos denominados como ânodos rotatórios que possibilitam análises com feixes de raios X com maiores intensidades.¹ Nesse tubo, o ânodo fica em movimento de rotação variando o ponto de colisão entre os elétrons acelerados e o alvo, evitando o aquecimento excessivo num mesmo ponto do alvo.¹

Outra forma de gerar raios X é através da fonte de luz síncrotron, que possibilita a geração de feixes com maiores intensidades e, conseqüentemente, dados com maiores precisões e até mesmo estudos mais avançados como medidas *in situ*, entre outros.

A Figura 15.6.2, ilustra a emissão de raios X característicos obtidos para o alvo (ânodo) de Cobre (Cu). Nessa figura, é possível observar a presença de uma curva

denominada como radiação contínua ou radiação branca por possuir vários comprimentos de onda (λ).^{1,3,5} A radiação branca, é proveniente da rápida desaceleração dos elétrons e conseqüentemente sua emissão de energia ao atingir o alvo. Essa radiação é conhecida como radiação de “*bremsstrahlung*”, termo alemão para radiação de frenagem.^{1,3,5} Esse espectro contínuo também apresenta como característica um comprimento de onda de corte que não depende da substância usada como alvo, mas da energia dos elétrons.¹

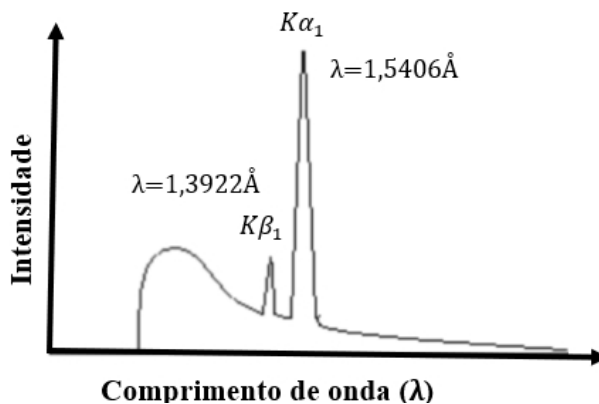


Figura 15.6.2 – Ilustração do espectro de emissão de raios X do Cobre (Cu). Figura adaptada da referência.⁹

Nessa figura, também é possível observar a presença de picos em determinados λ , estreitos, intensos e superpostos ao espectro contínuo.^{1,2,5} Esse pico é característico do metal usado como alvo e por isso é denominado como linhas características do elemento.^{1,2} A origem desse pico pode ser explicada de maneira simplificada pois, ao atingir o alvo, um elétron da camada K do átomo (que constitui o alvo) é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja uma lacuna nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, preenchendo essa lacuna e liberando energia na forma de um fóton de raio X, com energia correspondente à diferença de energia entre as duas camadas.^{1,2} Assim, os comprimentos de onda (λ) das radiações características dependem do elemento usado como alvo. O elemento cobre (Cu), ilustrado na Figura 15.6.2, um dos alvos mais utilizados em difratômetros de raios X, possui o λ igual a 1,5406 Å referente a $K\alpha_1$ e 1,3922 Å referente a $K\beta_1$.¹⁻⁹

Para a detecção dos raios X, são usados detectores eletrônicos que coletam e processam os raios X refletidos, convertendo o sinal em uma taxa de contagem. Dentre esses detectores, podem ser citados os detectores do tipo Geiger-Muller, cintilação ou contadores proporcionais.^{1,2}

Para a análise de DRX em um difratômetro de pó, é necessário que a radiação seja monocromática, o que não ocorre para o caso dos raios X gerados em um tubo, como descrito anteriormente. Nesse caso é necessário utilizar filtros ou então monocroma-

dores.^{1,2,5,9} Os filtros são escolhidos de tal forma que o material seja capaz de absorver as linhas da borda K entre os comprimentos de onda $K\alpha$ e $K\beta$ do alvo metálico, principalmente os comprimentos de onda $K\beta$.^{1,5} Entretanto, este filtro também afeta a intensidade do comprimento de onda $K\alpha$ diminuindo a intensidade do feixe que incidirá na amostra.¹ No caso dos monocromadores, um cristal com espaçamento de rede e orientação conhecida irá difratar, de acordo com a lei de Bragg, apenas os raios X com o comprimento de onda apropriado.^{1,2}

Em 1914, o físico Max von Laue obteve o prêmio Nobel de Física ao formular a teoria da difração de raios X, através de seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões.^{1,3,5} Laue, estudou a difração dos raios X em cristais, aplicando o modelo teórico para os cristais proposto por Ewald.^{1,3,5} Nesse modelo, os cristais consistiam em osciladores espaçados periodicamente com distâncias da ordem de 10^{-10} m, ou seja, com a mesma ordem de grandeza do comprimento dos raios X (a unidade de medida adotada é o angstrom (Å)).^{1,3,5} Assim, um cristal, que por definição trata-se de um sólido constituído de átomos, moléculas ou íons, organizados em um padrão tridimensional e periódico, poderia se comportar como uma rede de difração para os raios X.^{1,3,5}

Assim, a partir da geração dos raios X, estes incidirão na amostra a ser estudada, onde os fótons de raios X colidirão com os elétrons dos átomos que constituem a rede cristalina do material, em um processo de espalhamento elástico, onde parte destes fótons serão espalhados em relação à direção do feixe incidente. Esses raios X espalhados carregam as informações sobre a distribuição dos elétrons dos átomos que constituem os materiais.^{1,3,5} Usualmente, para simplificar a análise, os raios X são tratados como se fossem refletidos por uma família de planos cristalinos paralelos que contêm arranjos regulares de átomos do cristal.^{1,3,5} Uma vez que o fenômeno de difração ocorre a partir da existência de uma relação entre as fases de duas ou mais ondas eletromagnéticas, quando um feixe de raios X atinge um átomo, ele será espalhado em todas as direções e apenas os feixes espalhados que estão completamente em fase entre eles fará com que ocorra uma interação construtiva formando o feixe difratado.^{1,3,5} Dessa forma, quando duas ondas são difratadas por esse plano cristalino ocorrem interferências entre as ondas, sendo que, uma vez obedecida a lei de Bragg, a interferência será construtiva, surgindo então o pico de difração.^{1,3,5} A Equação (15.6.1) da lei de Bragg é dada por ^{1,3,5}:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15.6.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é o número de ordem de um dos máximos de intensidade; d é a distância interplanar, θ é o ângulo de reflexão.

A intensidade dos raios X difratados é continuamente registrada conforme a amostra e o detector giram em seus respectivos ângulos, como observado na Figura 15.6.1. Também como mencionado anteriormente, e a partir da lei de Bragg, o feixe incidente deve ser monocromático, o que pode não ocorrer experimentalmente, devido à proximidade dos comprimentos de onda das linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.¹ Assim, cada pico de difração observado no difratograma pode estar relacionado à duas reflexões sepa-

radas, ou seja, à $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.¹ Essas reflexões, para pequenos valores de 2θ , podem se sobrepor ou então aparecer como uma protuberância no lado do pico referente à $K\alpha_1$. Para maiores valores de 2θ , uma maior separação entre a posição desses picos relacionados às duas reflexões será observada.^{1,4} A presença do pico referente à reflexão de $K\alpha_2$, se não interpretada e/ou tratada adequadamente, pode levar a conclusões incorretas ou precipitadas.^{1,4}

A Figura 15.6.3 apresenta um padrão de difração de pó (difratograma) do dióxido de Titânio (TiO_2) na fase cristalina anatase. Ao analisar esse padrão de DRX é possível verificar a presença de picos em diferentes posições de 2θ . Esses picos, que possuem diferentes intensidades, são referentes a planos cristalográficos distintos do material, sendo identificados pelos índices de Miller.^{1,5}

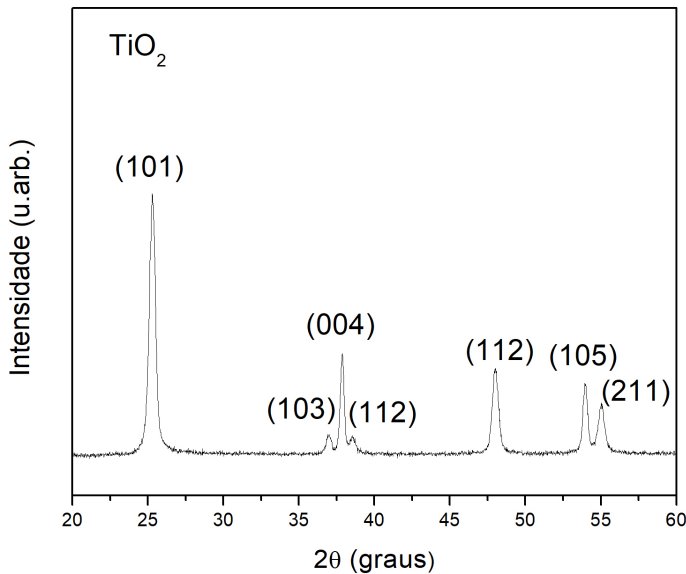


Figura 15.6.3 – Difratograma de raios X do TiO_2 na fase cristalina anatase.

De acordo com a lei de Bragg, as diferenças em intensidade observadas não deveriam ocorrer.^{1,5} Para entender as variações de intensidades do pico de difração, é necessário considerar diferentes aspectos, como: o fator de espalhamento atômico (f); fator de estrutura (F); fator de multiplicidade (p); e fatores geométricos de correção, como o fator de Lorentz e o fator de polarização.¹ O fator f é definido em relação ao quanto um átomo pode espalhar a um dado ângulo e um certo comprimento de onda.¹ Esses valores são tabelados para valores de $\sin\theta/\lambda$, e expressos como o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo sobre a amplitude da onda espalhada por um elétron.¹ O fator F , também é definido em relação a um quociente de duas amplitudes, mas neste caso, relaciona a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um elétron,¹ e é dada pela seguinte equação:

$$F_{hkl} = \sum_n^n f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

em que n é o número de átomos da célula unitária com coordenadas fracionárias (u_n, v_n, w_n) , e o conjunto de números inteiros h, k e l são os índices de Miller associados aos planos cristalográficos $(h\ k\ l)$ correspondentes aos diferentes picos de difração.¹

Assim, as variações da intensidade do pico podem ser explicadas pela sua dependência com o tipo de átomo e sua posição na célula unitária, dada pela relação $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$.¹ Como mencionado anteriormente, é importante ressaltar que a intensidade também depende de fatores geométricos, como o fator de Lorentz e de polarização e também o fator de temperatura.¹ Esse último, deve-se ao fato da temperatura agir diretamente na expansão ou contração da célula unitária, e conseqüentemente, gerar deslocamentos dos picos de difração.¹ Essa equação aproximada é descrita como¹:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (15.6.2)$$

em que p é o fator de multiplicidade, o termo trigonométrico entre parênteses é o fator de Lorentz e polarização e e^{-2M} o fator de temperatura.^{1,5}

Usualmente, as intensidades são apresentadas de maneira relativas, ou seja, em relação ao pico de maior intensidade.¹ Ao contrário do que ocorre em um cristal monocristalino, onde somente uma orientação seria possível, no caso da difração de pó, com um número significativo de cristais levemente desorientados entre si, um número maior de feixes difratados poderá ocorrer em função da posição (2θ) . É importante notar que, quanto maior o número de feixes difratados maior será a facilidade e/ou confiabilidade da indexação de fase cristalina de um material desconhecido.^{1,4,5} Isso ocorre, pois, muitos átomos possuem o f concentrados na mesma região de 2θ , podendo ocorrer superposições de picos para diferentes fases cristalinas, em especial para regiões de 2θ a 40° .^{1,5}

A posição de um pico de difração também pode ser calculada teoricamente através da lei de Bragg. Conhecendo-se o λ da fonte de raios X e as informações da estrutura cristalina do material, como parâmetros de rede e grupo espacial, é possível determinar a distância interplanar d , e conseqüentemente a posição teórica do pico de difração.^{1,4,5}

15.6.4 ANÁLISE

A estrutura cristalina de um material a ser estudado é o que determina o padrão de difração, onde o tamanho e a forma de célula unitária determinam a posição angular do pico de difração, enquanto o arranjo atômico na célula unitária determina a intensidade do pico.^{1,5} Assim, é possível determinar a estrutura a partir do difratograma, sendo que, para identificar a fase cristalina do material desconhecido, como na Figura 15.6.3, é necessário comparar o padrão de difração obtido com fichas cristaló-

gráficas dos bancos de dados disponíveis, como o banco do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), anteriormente denominado como JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*).^{1,5,9} Em sua forma mais simples, o arquivo denominado como PDF1 (arquivo de difração de pó) lista espaçamentos d e as intensidades relativas. Em arquivos que possuem maiores informações, denominados PDF2, estão presentes dados, como parâmetros de rede das células, densidade e outras propriedades do material.^{1,5,9}

No processo de indexação de fase cristalina do material desconhecido, ambas as posições de pico e intensidades relativas devem se ajustar, entretanto, é importante notar que vários materiais cristalinos podem ter o mesmo valor ou valores muito próximos de d .^{1,5} Assim, uma das estratégias existentes para identificar um material desconhecido usando um difratograma de pó é o método de Hanawalt, onde é necessário inicialmente identificar os picos das três linhas mais intensas.^{1,5} Entretanto, deve-se considerar que, eventuais variações entre as intensidades, ou até mesmo ausência dos picos da amostra desconhecida em relação a ficha cristalográfica podem ocorrer, devido a possíveis variações da forma do cristalito, orientação preferencial da amostra, ou até mesmo na forma de preparação e medida da amostra.⁶

Através dos resultados de DRX também é possível obter uma estimativa da quantidade de fases cristalinas em uma amostra, a partir da intensidade desses picos de difração.⁶

Em um difratograma de raios X, a largura do pico também carrega informações importantes acerca da característica estrutural do material em estudo. A largura do pico β é dependente principalmente de fatores instrumentais do difratômetro (β_{inst}), defeitos do cristal (β_{def}) e tamanho de cristalito (β_t), que podem ser relacionados através da Equação (15.6.3).^{1,5}

$$\beta = \beta_t + \beta_{def} + \beta_{inst} \quad (15.6.3)$$

Os fatores instrumentais levam em consideração diversos fatores, como largura de fenda, foco imperfeito, entre outros.^{1,5} Uma correção relacionada ao alargamento instrumental pode ser realizada através de medidas de padrões com tamanhos de cristalito grandes o suficiente para eliminar os efeitos de tamanho.^{1,5} Dessa forma, o alargamento instrumental, observado na medida da amostra padrão poderá ser subtraído do alargamento de pico observado para a amostra estudada. Para a subtração do alargamento do pico referente aos aspectos instrumentais, as equações utilizadas deverão ser aplicadas de acordo com o formato do pico, sendo:^{1,5}

Formato Lorentziano

$$\beta - \beta_{inst} = \beta_t + \beta_{def} \quad (15.6.4)$$

Formato Gaussiano

$$\beta^2 - \beta_{inst}^2 = \beta_t^2 + \beta_{def}^2 \quad (15.6.5)$$

Quando o pico possuir um formato Pseudo-Voigt, os picos deverão ser deconvoluídos nas frações das funções Gaussianas e Lorentzianas para então aplicar a subtração do alargamento instrumental.

Em relação ao tamanho do cristalito t , a largura do pico β_t em radianos (frequentemente medida como largura total na metade do máximo, FWHM) é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito perpendicular ao plano hkl .^{1,4,5} Essa relação é descrita pela Equação (15.6.6) de Scherrer^{1,5}:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta_t \cos\theta} \quad (15.6.6)$$

em que a constante k , é usualmente considerada igual a 0,9 e pode variar com a morfologia do domínio cristalino, ou seja, tamanho do cristalito.

Para o caso de o domínio cristalino ser esférico, ou seja, isométrico, cada pico fornecerá o tamanho do cristalito de maneira uniforme.^{1,5} Entretanto, a variação do tamanho do cristalito com o alargamento desse pico é limitado ao seu tamanho e as resoluções do equipamento/medidas.^{1,4,5} Para uma variação de tamanho de cristalito relativamente pequena, a análise poderá ser complicada pela baixa variação relativa da largura do pico ou mesmo pela baixa relação sinal-ruído da medida.^{4,5} Assim, para uma análise mais apropriada em relação ao tamanho da partícula, análises por microscopia eletrônica são de extrema importância.

Outro aspecto interessante em relação à análise de um difratograma de raios X, especialmente na caracterização de nanomateriais, está no fato de que a intensidade relativa entre os picos pode estar relacionada às diferenças em morfologias para um mesmo material, sendo que as posições dos picos de difração continuem os mesmos.^{4,7} Essa diferença na intensidade, também pode estar relacionada às possíveis orientações preferenciais das nanoestruturas no substrato, mesmo que em uma pequena fração, dependendo tanto do tamanho, da forma das partículas e também da metodologia para preparar as amostras.^{1,4,8}

A precisão na medição de parâmetros de rede, assim como o tamanho de cristalito, depende diretamente na natureza do material e também das condições de medida.⁴ Para materiais cristalinos com picos bem definidos (micrométricos) e alta relação sinal-ruído, os parâmetros de rede podem ser obtidos com até 4 casas decimais, desde que analisados através de procedimentos analíticos utilizando computadores, como o método de Rietveld.⁴ Além disso, para análise com maior confiabilidade de possíveis tendências de variações em parâmetros de rede e/ou variações de tamanho de cristalito, é necessário usar uma amostra padrão para calibração, que seja livre de defeitos cristalinos e/ou efeitos relacionados à tamanho de cristalitos, como por exemplo o LaB_6 .⁴ Dessa maneira, é possível correlacionar com maior confiabilidade que as alterações nas posições e largura dos picos são decorrentes da amostra estudada.⁴

REFERÊNCIAS

1. Cullity, B.D., Elements of X-ray Diffraction. Second ed. Vol. 547. 1978: Addison-Wesley.
2. Llewellyn, P.A.T.R.A., Física Moderna. 2017: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 530.
3. Halliday, D., Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna. Vol. 4. 2018: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
4. Holer, F. C., Schaak, R.E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. ACS Nano, 2019(13): p. 7.
5. Warren, B.E., X-ray Diffraction. 1969: Dover Publications.
6. Lopes, O.F., Carvalho, K.T.G, Nogueira, A.E, Avansi, W.Jr., Ribeiro, C.. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 188: p. 10.
7. Waldir Avansi Jr., Cauê Ribeiro, Edson R. Leite, Valmor R. Mastelaro. Crystal Growth & Design, 2009. 9(8): p. 3626-3631.
8. Catto, A.C., Mastelaro, V.R. Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás., in Escola de Engenharia de São Carlos. 2016, Universidade de São Paulo.
9. site: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/production.php>, acessado em 25/03/2022.

15.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

15.7.1 RESUMO

Os microscópios eletrônicos, desde sua criação, são equipamentos em constante evolução e fornecem a possibilidade de caracterização de materiais com alta resolução espacial e analítica. A técnica de microscopia eletrônica consiste em usar um feixe de elétrons para gerar uma série de sinais, frutos da interação desses elétrons de alta energia com a amostra a ser estudada.^{1,2} A partir desses diferentes tipos de sinais é possível obter uma série de informações a respeito da amostra como: morfologia, composição química, estrutura cristalina, entre outras.^{1,2} Assim, uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de combinação de imagens (baixa ou alta resolução) às análises estruturais (como difração de elétrons) e análises espectroscópicas em um único experimento.

15.7.2 FUNDAMENTOS

A microscopia se trata de uma técnica importante na caracterização de materiais baseado no fato de que o poder de resolução do olho humano é limitado à aproximadamente 0,2 mm.¹⁻³ Assim, para a observação/análise de objetos de menores dimensões, se faz necessário o uso de instrumentos, como um microscópio, capaz de magnificar esses objetos que não são visíveis aos nossos olhos.^{1,2,4}

De maneira simplificada, a resolução (definido como a menor distância entre dois pontos que podem ser observados) de um microscópio ótico pode ser definida em termos do critério de Rayleigh, em que a menor distância que um microscópio pode resolver, (poder de resolução - δ) pode ser aproximada pela Equação 15.7.1.¹⁻³

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\eta \text{sen}\beta} \quad (15.7.1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação, η é o índice de refração e β é o semi-ângulo de coleção das lentes de magnificação. O termo $\eta \text{sen}\beta$ é também denominado como abertura numérica da lente.^{2,3} Essa equação apresenta um aspecto importante, devido ao fato de o poder de resolução estar diretamente relacionado ao λ fornecido pela fonte.²

O microscópio eletrônico funciona de maneira similar ao microscópio ótico para se obter imagens, entretanto, ao invés de usar como fonte de iluminação um feixe usualmente na região visível do espectro eletromagnético, utiliza-se um feixe de elétrons e, dessa forma, se faz necessário o uso de lentes eletromagnéticas para seu controle.^{1,4}

O elétron é uma partícula com carga negativa e possui tanto características de ondas como de partículas⁵, sendo seu λ relacionado à tensão de aceleração (V) do microscópio eletrônico, dada pela Equação (15.7.2)^{1,4}.

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad (15.7.2)$$

em que h é a constante de Planck, m_0 é a massa do elétron, e é a carga do elétron.

Essa equação, apresentada de maneira simplificada, não considera correções relativísticas que possuem efeitos significativos e deverão ser usadas para energias maiores que 100 keV.² Entretanto, através dessa equação fica claro a relação entre λ e V , sendo que o aumento da tensão de aceleração levará a uma diminuição do comprimento de onda do elétron, e conseqüentemente proporcionará um aumento do poder de resolução do instrumento.^{1,2,4} Assim, o fato de usar um feixe de elétrons como fonte de iluminação permite obter análises com maiores resoluções, isto é, analisar amostras de dimensões nanométricas. Por outro lado, é importante ressaltar que a resolução de uma imagem obtida através de um microscópio eletrônico não pode levar apenas este aspecto em consideração, sendo de extrema importância o entendimento dos efeitos da interação do feixe de elétrons com a amostra, como será discutido posteriormente.^{1,2,4}

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) e o microscópio eletrônico de transmissão (MET) possuem similaridades entre si, em especial em relação a alguns componentes e sua funcionalidade, mas diferem bastante em relação ao seu funcionamento, tipos de amostras, tipos de sinais e conseqüentemente possibilidades de análises.^{1,2} O microscópio eletrônico (ME) consiste basicamente de um sistema ótico-eletrônico (também denominado como sistema de iluminação), a câmara de amostra, detectores específicos para coletarem os sinais gerados pela incidência do feixe de elétrons (usualmente também denominado como feixe primário) e também computadores e monitores para operar o equipamento, assim como realizar as análises das medidas.^{1,4}

O sistema ótico-eletrônico é responsável por produzir e direcionar o feixe de elétrons, sendo constituído basicamente por uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e aberturas.^{1,4} No caso do MEV, também há a presença de bobinas de varredura. Devido à natureza de operação desse tipo de instrumento, bem como os tipos de sinais gerados e utilizados na análise, estes operam em vácuo, tanto a parte do sistema ótico-eletrônico, como a câmara de amostras, sendo que o nível de vácuo dependerá de algumas características do instrumento, como o tipo de canhão utilizado.² Cada um desses componentes e sua função no equipamento serão discutidos a seguir, de maneira simplificada.

O feixe de elétrons de alta energia, produzido e direcionado à amostra na coluna ótica-eletrônica, é capaz de gerar uma série de sinais, como ilustrados na Figura 15.7.1, e que poderão ser coletados em detectores apropriados fornecendo informações estruturais, eletrônica e químicas do material estudado.^{1,2} Esses sinais são gerados pela interação do elétron (do feixe) com os elétrons e/ou o núcleo do átomo que constitui o objeto (amostra), fazendo com que a imagem seja formada a partir da interação dos elétrons espalhados, tornando-os visíveis aos nossos olhos.^{1,2,4}

Especificamente, em um MEV, utiliza-se um feixe de elétrons (usualmente denominado como feixe primário ou incidente) focado na superfície da amostra para agir como uma sonda, varrendo a amostra na região a ser analisada e consequentemente gerando os sinais ilustrados na parte A da Figura 15.7.1.^{1,4} No caso do MEV, os principais sinais são: os secundários (ES) e os elétrons retroespalhados (ER), responsáveis pelas análises morfológica, superficial e/ou composicional da amostra;^{1,4} emissão de raios X característicos que possibilitam a análise de composição química da amostra;^{1,2,4} elétrons Auger, que são elétrons ejetados a partir do retorno ao estado fundamental de um átomo ionizado, sendo característico do átomo, podendo também ser usado na obtenção de informações sobre a composição da amostra;^{1,2,4} e o sinal de catodoluminescência, que ocorre quando um elétron da banda de valência é excitado à banda de condução pelo feixe de elétrons deixando um buraco na banda de condução, que poderá ser preenchida novamente pelo decaimento de um elétron da banda de condução. Nesse caso, um fóton com frequência relacionada ao *bandgap* do material será emitido, e poderá ser aplicada no estudo de semicondutores e os efeitos da presença de impurezas.²

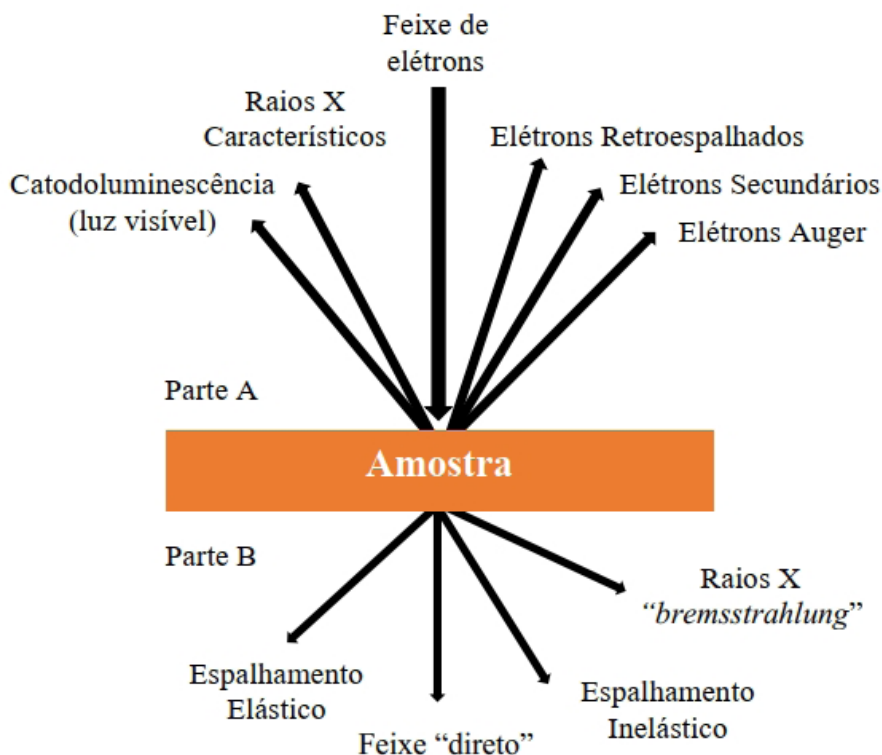


Figura 15.7.1 – Tipos de sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra em um MEV.

No caso do MET, o feixe de elétrons ao atingir a amostra produz os mesmos tipos de sinais presentes em um MEV, entretanto, o princípio desta técnica está no uso dos

elétrons que atravessam a amostra, como os elétrons do feixe direto, e os elétrons que sofreram espalhamentos (elásticos e inelásticos), Figura 15.7.1 (parte B).²

Como mencionado anteriormente, os microscópios eletrônicos, MEV e MET, além do fato de usarem um feixe de elétrons e operarem em alto vácuo, possuem similaridades em relação a alguns componentes que serão brevemente descritos a seguir, como a fonte de elétrons, as lentes eletromagnéticas para controlar o tamanho e a trajetória do feixe eletrônico e também o uso de aberturas. O MEV possibilita resoluções em torno de 0,5 nm, enquanto microscópios de MET com corretores de aberrações podem chegar até a 50 pm de resolução.^{1,2} Além disso, em termos de análise, o equipamento de MEV fornecem informações tridimensionais (3D) da amostra, enquanto o MET fornece uma projeção bidimensional (2D) da amostra.^{1,2}

15.7.3 FONTES DE ELÉTRONS

Inicialmente, é necessário entender o funcionamento da fonte de elétrons e a importância das suas características nas análises a serem realizadas. A fonte de elétrons trata-se de um componente importante para a performance de um microscópio eletrônico, sendo responsável pela geração de elétrons que irão atingir a amostra e consequentemente a geração dos diferentes sinais que serão analisados.² A geração de elétrons é feita por uma fonte, posicionada no topo da coluna do equipamento. Basicamente existem 2 tipos principais de fonte de elétrons (muitas vezes denominadas como cátodos), as fontes termiônicas, e as fontes por emissão de campo (denominada em inglês "*Field Emission Gun*" – FEG).^{1,2,6} Em uma fonte termiônica, os elétrons são produzidos através do aquecimento de um filamento, de acordo com lei de Richardson, onde este aquecimento fornece energia suficiente para que os elétrons possam superar a função trabalho (Φ) do material, produzindo assim um feixe de elétrons.^{1,2,6} Como as temperaturas necessárias para a emissão de elétrons são em torno de 2.800 K, para o material ser usado como filamento é necessário que ele tenha alto ponto de fusão e baixo valor de Φ , possibilitando assim a produção de uma densidade de corrente adequada.^{1,2,6} Dentre os materiais comumente usados, pode-se citar os filamentos de tungstênio (W), similares aos filamentos presentes em lâmpadas incandescentes, e o filamento de cristal de Hexaborreto de Lantânio (LaB_6).^{1,2,6} O LaB_6 possui menor valor da Φ , necessitando ser aquecido em temperaturas menores (em torno de 1.900 K), possuindo uma vantagem em relação ao filamento de W, pois, embora de acordo com a lei de Richardson, quanto maior o aquecimento, maior será a densidade de corrente, os filamentos destas fontes podem se degradar mais facilmente, diminuindo sua vida útil.² Ainda assim, é necessário aquecer o filamento em uma condição apropriada de maneira a obter a maior densidade de corrente sem comprometer a vida útil do filamento.²

Além da fonte de elétrons, existem outros componentes responsáveis pela geração do feixe, onde este conjunto é denominado como canhão de elétrons.^{1,2,6} A Figura 15.7.2 ilustra os principais componentes de um canhão termiônico. Após a emissão dos elétrons pelo filamento, esses são acelerados em direção à coluna por uma placa

metálica que possui um buraco no centro e atua como o ânodo.^{1,2,6} Assim, os elétrons irão passar pelo buraco desse ânodo e serão acelerados por uma diferença de potencial, que em um MEV, tipicamente pode ser ajustada entre 1-30 kV (existem equipamentos que possibilitam trabalhar com tensões menores que 1 kV), enquanto um MET opera usualmente em tensões de 60 a 300 kV.^{1,2,6} Importante ressaltar que em um MEV, a tensão pode ser alterada facilmente, o que não ocorre no MET, que para operar em tensões diferentes necessita de ajustes mais sofisticados das lentes e pode levar um tempo maior para a estabilização dos componentes da coluna ótica-eletrônica. No MEV, a escolha adequada da tensão de aceleração é importante, pois além da sua relação com o poder de resolução, a aquisição de uma imagem de boa resolução também está diretamente relacionada ao tipo de material estudado.^{1,4,6} Amostras condutoras permitem a utilização de altas tensões de aceleração o que permite análises com maior resolução. Para materiais, como polímeros ou mesmo cerâmicas, baixas tensões são necessárias para evitar danos ou mesmo carregamento destas.^{1,4,6}

Entre o cátodo e o ânodo encontra-se o cilindro de Wehnelt, onde é aplicado uma diferença de potencial fazendo com que este atue como uma lente eletrostática, focando o feixe de elétrons e também sendo responsável por ajustar a corrente do feixe de elétrons.^{2,6,7} O ponto onde o feixe de elétron é focalizado, é denominado de região de “crossover”, caracterizado por possuir um diâmetro d_0 .^{1,2,6,7} As principais características de um canhão de elétrons são: o diâmetro do crossover, emissão de corrente do cátodo e o ângulo de divergência, pois são estas características que irão definir o brilho de uma fonte de elétrons^{1,2,6}, parâmetro mais utilizado para se definir e comparar a performance de uma fonte.

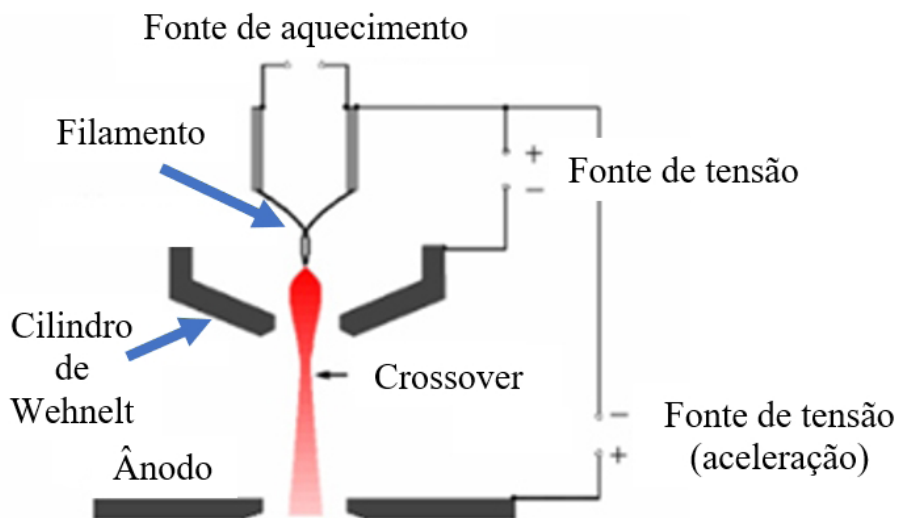


Figura 15.7.2 – Ilustração do funcionamento de um canhão de elétrons do tipo termiônico. Figura adaptada da referência.⁷

Nas fontes por emissão de campo (FEG), os elétrons são produzidos através da aplicação de um alto campo elétrico (em torno de 10^{10} V.m⁻¹) entre o filamento (cáto-

do) de cristal de W, que possui uma ponta muito fina, e o ânodo.² Existe também uma fonte, denominada “Schottky” que combina a geração do feixe por emissão de campo e o efeito do aquecimento.²

Devido às suas características, os canhões de elétron possuem a necessidade de operarem em diferentes condições de vácuo.² Isso ocorre pois os filamentos possuem necessidades distintas em relação ao vácuo de operação, como por exemplo, o cátodo feito de LaB₆ que possui alta reatividade em relação ao feito de W. Para o caso de um canhão do tipo FEG, o vácuo necessário é maior devido ao grande efeito deletério na sua operação na presença de impurezas na ponta do emissor.^{1,2} Devido a essas condições específicas de operação, em especial ao alto vácuo, os equipamentos do tipo FEG possuem preços mais elevados tanto no que diz respeito à aquisição como manutenção, mas com grandes vantagens em relação à obtenção de análises com maiores resoluções.² As análises com maiores resoluções são possíveis pois, o canhão do tipo FEG pode fornecer um diâmetro de *crossover* entre 5-10 nm, sendo muito menor quando comparado ao valor dos canhões termiônicos (entre 10-20 μm).^{1,2,6} Além disso, a variação de energia dos elétrons gerados por esse emissor possui um valor menor em comparação aos emissores termiônicos, uma vez que não necessitam de aquecimento, e, conseqüentemente possibilitam maior resolução devido aos efeitos menores da aberração cromática.^{1,2,6}

Os canhões do tipo Schottky utilizam como cátodo um cristal de W recoberto com óxido de zircônia (ZrO), que faz com que a função trabalho seja menor, necessitando aquecimento em torno de 1.800 K para ocorrer a emissão de elétrons.^{1,2,6} Dessa forma, esse canhão tem como vantagem maior estabilidade do feixe de elétrons gerados e o fato de não ocorrer deposição de gás no filamento, devido à temperatura de trabalho. Em comparação com o canhão do tipo FEG, a variação em energia ainda é maior, mas esse canhão produz uma corrente de sonda muito maior, trazendo grandes vantagens em análises espectroscópicas de maneira simultânea à obtenção das imagens morfológicas.^{1,2,6} Devido às características específicas das fontes, ocorre uma variação significativa entre os custos para aquisição e manutenção do equipamento, em especial devido à diferença entre a vida útil de cada filamento.

15.7.4 LENTES ELETROMAGNÉTICAS

Como mencionado anteriormente, um microscópio eletrônico funciona de maneira similar a um microscópio ótico, sendo assim, as lentes eletromagnéticas atuam como lentes convergentes, controlando o caminho do feixe, neste caso de elétrons.^{1,2} Os elétrons são controlados por campos magnéticos gerados pela passagem de corrente elétrica nas bobinas que estão dentro de peças metálicas presentes nas lentes.^{1,2} Dessa forma, as lentes eletromagnéticas atuam na demagnificação do feixe eletrônico, a partir da região do *crossover* do canhão, e também na mudança de foco ou mesmo a mudança de magnificação.^{1,2}

Em um MEV, tipicamente, tem-se dois tipos de lentes eletromagnéticas: as lentes condensadoras (usualmente duas) e a objetiva.^{1,4,6} As lentes condensadoras, posiciona-

das logo abaixo do canhão de elétrons, são responsáveis por fazer com que o feixe chegue até a amostra, demagnificando e convergindo o feixe na superfície da amostra, criando a sonda (feixe primário) responsável pela formação dos sinais.^{1,2,6} Em relação à lente objetiva, esta possui como função focar e determinar o diâmetro final dessa sonda dos elétrons.¹ Assim, o conjunto de lentes (condensadoras e objetivas) são responsáveis por produzir a menor sonda possível, sendo responsável pelo tamanho do feixe que irá atingir a amostra, o que interfere diretamente na resolução.^{1,2,6} Através do controle da lente objetiva também é possível focar o feixe em diferentes alturas na superfície da amostra, alterando a denominada distância de trabalho (em inglês “*working distance*”), que se trata da distância entre a superfície da amostra e a parte inferior da lente objetiva, possuindo um efeito direto na resolução da imagem e também na profundidade de foco na imagem.^{1,6}

No MET, para se obter imagens no modo convencional, as lentes condensadoras são ajustadas de modo a fazer com que o feixe incida de maneira paralela na amostra.² Uma imagem inicialmente ampliada é produzida pela lente objetiva, que será o objeto para a lente intermediária presente na coluna ótica-eletrônica, de maneira similar ao que ocorre um microscópio ótico, que por sua vez, após a passagem por uma lente denominada projetora, produzirá a imagem final em uma tela de visualização (feita de material fluorescente), chapa fotográfica e/ou em uma câmera de detecção (como a CCD – *Charge-Coupled Device*).²

Além da imagem da amostra (no plano da imagem), a lente objetiva também faz com que os elétrons transmitidos da amostra formem um padrão de difração (no plano focal posterior).² Assim, um dos aspectos mais importantes de um MET é a possibilidade de se obter a imagem ampliada de um objeto ou o padrão de difração de uma área selecionada.² Logo, através da alteração das configurações das lentes é possível alterar o modo imagem para o modo de difração de maneira relativamente simples, onde no modo imagem, a lente intermediária é focalizada no plano imagem da lente objetiva, que produz versão magnificada da imagem ao longo do eixo óptico na tela de visualização.² Para visualizar um padrão de difração, a lente intermediária é ajustada de modo que seu plano objeto coincida com o plano focal posterior da lente objetiva, onde o primeiro padrão de difração é formado.²

Entretanto, os MET modernos, possibilitam combinar a tecnologia do MEV e do MET operando o equipamento no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). Nesse modo de operação, é necessário alterar o procedimento do alinhamento do microscópio, focando o feixe em uma região específica, criando uma sonda e varrendo a região de interesse, de maneira similar ao que ocorre em um MEV.² Esse modo de operação permite o uso de técnicas avançadas no estudo de materiais combinando as vantagens da técnica de MEV e MET.² De maneira similar, o MEV moderno também possibilita análises do feixe transmitido da amostra, entretanto, tendo sua potencialidade de análise limitada à tensão de aceleração máxima de operação, ou seja, 30 KV, bem como os detectores usados.¹

Assim como ocorre nas lentes de vidro, usadas em microscópios óticos, as lentes eletromagnéticas possuem aberrações e causam uma limitação experimental na reso-

lução teórica de um microscópio eletrônico^{1,2,6}. As três principais aberrações das lentes eletromagnéticas são: astigmatismo, aberração esférica e aberração cromática.^{1,2}

O astigmatismo é resultado do campo magnético não simétrico gerado pela lente devido a não homogeneidade do material usado em sua fabricação ou até mesmo possíveis impurezas alojadas na lente.^{1,2} Devido a essa assimetria, a lente faz com que elétrons que divergem de um mesmo ponto sejam focados em pontos diferentes, causando uma distorção da imagem como um alargamento final do feixe.^{1,2,6} A correção dessa aberração pode ser feita de maneira relativamente simples através do uso de oito bobinas que criam um campo para compensar a não homogeneidade criada pela lente.^{1,2,6}

A aberração esférica ocorre quando a trajetória dos elétrons que estão mais distantes do centro do eixo ótico é mais defletida pelo campo magnético das lentes do que a trajetória dos elétrons mais próximos ao centro.^{1,2,6} Esse fato irá originar vários focos cuja posição depende da distância do centro do eixo ótico. A aberração esférica é característica da lente do microscópio, e pode ter seus efeitos diminuídos através de uso de aberturas, que por sua vez poderá trazer um outro efeito deletério, que é a diminuição da corrente do feixe que irá atingir a amostra.^{1,2,6} Para a correção da aberração esférica seriam necessárias lentes eletromagnéticas para criar efeitos divergentes (similar a uma lente côncava), consideradas complexas em relação à sua construção e operação.^{1,2,6} Atualmente existem microscópios que possuem corretores de aberração esférica, mas são menos comuns por possuírem valores elevados.^{1,2}

A aberração cromática está relacionada à variação de energia dos elétrons do feixe de elétrons primário, que se trata de uma característica da fonte.^{1,2} Dessa maneira, elétrons que estejam posicionados a uma mesma distância do centro do eixo ótico do microscópio, serão focados em pontos diferentes dependendo dos valores de suas energias.^{1,2} A aberração cromática poder ser corrigida através do uso de monocromadores e também eleva de maneira considerável o custo do equipamento.²

15.7.5 DEMAIS COMPONENTES

Além do canhão de elétrons e das lentes eletromagnéticas, o microscópio eletrônico possui outros componentes, como: aberturas, bombas de vácuo, porta amostras, bobinas de varredura (para o MEV ou STEM) e detectores.^{1,2} No caso do MEV, as bobinas de varredura estão localizadas na coluna ótica-eletrônica e são responsáveis pela varredura do feixe na área da amostra a ser analisada.¹

As aberturas são componentes de extrema importância para operação do equipamento durante a análise. Em um MEV convencional, a abertura na lente objetiva possibilita a seleção do tamanho do feixe, e também a divergência do feixe eletrônico, de maneira a controlar a profundidade do foco e também o controle da quantidade adequada de sinal gerado que será responsável pela formação de imagem.^{1,4} Quanto menor o diâmetro do feixe de elétrons (sonda) que atinge a amostra, maior a resolução de imagem que poderá ser obtida. Entretanto, a qualidade da imagem obtida também está relacionada à relação sinal/ruído (S/N), ou seja, rendimento dos sinais gerados.^{1,4,6}

Dessa forma, quanto menor o seu diâmetro, menor será o número de elétrons dessa sonda que irá chegar até amostra, fazendo com a geração de sinais fique comprometida.^{1,4,6} Esse fato, faz com que seja necessária a seleção adequada da abertura a ser usada nas amostras estudadas. O uso da abertura também pode contribuir na minimização dos efeitos das aberrações das lentes, uma vez que, quanto mais distante do eixo ótico os elétrons estiver, maiores serão os efeitos das aberrações. Assim, o uso de aberturas irá excluir esses elétrons. Outro aspecto interessante é que a utilização correta do tamanho da sonda através das aberturas, e conseqüentemente a corrente de sonda, permitem evitar possíveis danos na amostra.^{1,4,6}

Em um MET, as aberturas também possuem papel similar ao citado para o MEV, pois quando posicionadas nas lentes condensadoras será responsável pela delimitação do feixe.² Entretanto, a abertura presente na lente objetiva é responsável pelo contraste da imagem e também pelo modo de observação, por campo claro, quando a imagem é formada apenas pelo feixe direto, ou por campo escuro, quando a imagem é formada pelo feixe difratados.²

15.7.6 INTERAÇÃO FEIXE-AMOSTRA

15.7.6.1 MEV

O conhecimento do princípio de funcionamento e de como ocorre a geração dos sinais usados em um MEV são essenciais para a operação do instrumento, possibilitando a obtenção de resultados de boa qualidade, que, interpretados de forma correta, trazem grande contribuição ao estudo, desenvolvimento e aplicação de materiais.

Como mencionado anteriormente, a resolução em um ME depende das características do instrumento (efeitos de difração e aberração das lentes) e também do processo de interação do feixe de elétrons com a amostra estudada, em especial no caso do processo de formação de imagens de um MEV.^{1,4,6} A imagem será produzida a partir da detecção de sinais que são gerados pela varredura do feixe de elétrons em uma região da amostra. Quando os elétrons de alta energia do feixe primário incidem na amostra, estes sofrerão espalhamentos, perdendo energia de maneira gradual.^{1,4} O espalhamento que os elétrons sofrem dentro da amostra dependem de sua energia, número atômico e densidade dos elementos que constituem a amostra estudada.^{1,4} A região da amostra onde ocorre a interação entre os elétrons do feixe primário (ou incidente) e os átomos que constituem a amostra, é denominada como volume de interação, e se trata da região onde são gerados esses sinais.^{1,4,6} Os diversos sinais gerados, mostrados na Figura 15.7.1, frutos dos espalhamento elásticos e inelásticos, são provenientes de diferentes regiões do volume de interação e são coletados por detectores apropriados.¹⁻⁶

A Figura 15.7.3 ilustra o volume de interação dos elétrons no interior da amostra, bem como os diferentes tipos de sinais gerados por esta interação. Como pode ser

observado, embora o diâmetro do feixe de elétrons que incide na amostra possa ser da ordem de nanômetros (como discutido anteriormente), alguns sinais são provenientes de uma região significativamente maior. Devido a sua complexidade, apenas através de simulações, como o método de Monte Carlo é possível prever estatisticamente os caminhos percorridos pelo elétron na amostra, fornecendo o volume de interação em função das diferentes características da amostra e também do feixe incidente.^{1,2,6}

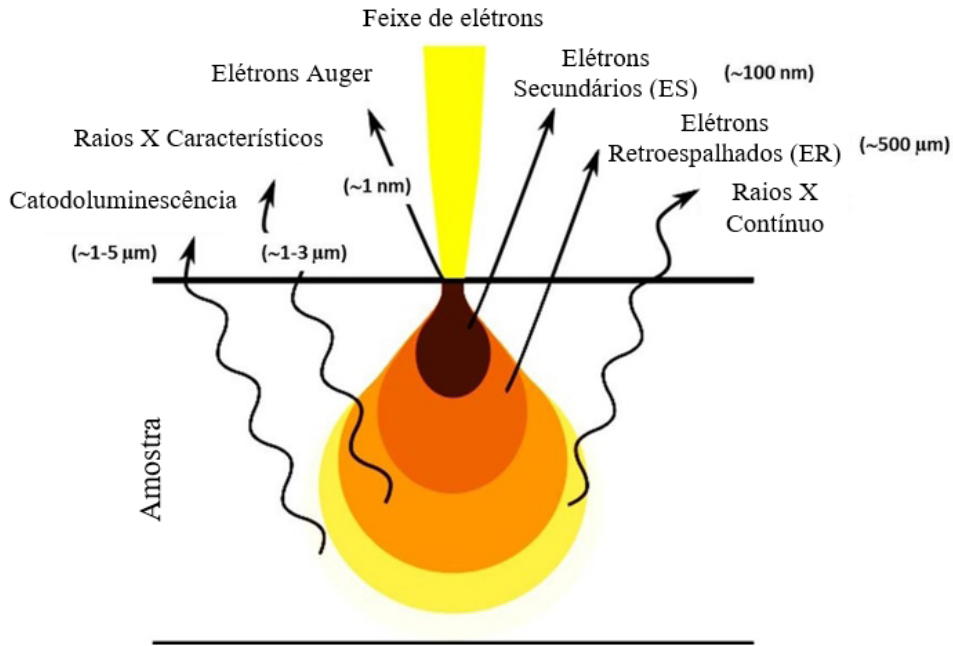


Figura 15.7.3 – Volume de interação e os sinais gerados. Figura adaptada da referência.⁸

A forma e a profundidade do volume de interação dependem da tensão de aceleração, inclinação (ângulo de incidência), e do número atômico do material.^{1,2} A seção transversal para espalhamento elástico, que relaciona a probabilidade deste tipo de espalhamento ocorrer, pode ser descrita pela equação do espalhamento de Rutherford, sendo diretamente proporcional ao quadrado do número atômico do material.^{2,5} Assim, para uma energia de feixe fixa, elétrons entrando em um material de número atômico alto, se espalharão para longe das suas direções originais, fornecendo ‘largura’ ao volume e reduzindo penetração no material.^{1,2,6} Porém, em materiais com baixo número atômico, os elétrons penetrarão na amostra perdendo energia quando eles sofrem eventos de espalhamento inelásticos, até que a energia dos elétrons seja tal que a probabilidade de se espalhar elasticamente comece a dominar (a seção transversal para espalhamento elástico segue uma dependência com o inverso do quadrado da energia).^{2,5} Isso dá origem à forma do denominado ‘volume em forma de pêra’.¹

Um fator adicional que afeta a forma geral e dimensões do volume de interação é a taxa com a qual os elétrons perdem energia, como determinado pela equação de Be-

the,^{1,2} que diz que a taxa de perda de energia é inversamente proporcional à energia do elétron. Isso significa que quando a energia de feixe de elétron aumenta, a taxa com a qual estes elétrons perdem energia diminui, desta forma eles penetrarão mais na amostra.^{1,2}

No espalhamento elástico, o elétron pode interagir tanto com a nuvem eletrônica do átomo como com o seu núcleo.^{1,2} Na nuvem eletrônica, o elétron sofrerá espalhamentos elásticos em pequenos ângulos quando comparados ao espalhamento resultante da interação entre o elétron incidente e o núcleo do átomo, dando origem ao elétron retroespalhado (ER).^{1,2} O espalhamento inelástico ocorre quando há a transferência de energia (parcial ou total) dos elétrons do feixe incidente aos elétrons do átomo.^{1,2} Esse tipo de interação dá origem aos sinais: elétrons secundários (ES), emissão de raios X característicos, geração de raios X contínua, catodoluminescência e espalhamento de fônons e plasmons.^{1,2} Os principais e mais usualmente empregados nas análises de MEV serão discutidos adiante.

Os ESs são provenientes da banda de valência ou de condução do material.^{1,4,6} Esses elétrons possuem baixa energia relativa, aproximadamente igual a 50 eV e desta forma, os ESs gerados na região mais profunda da amostra são absorvidos e apenas os elétrons próximos à superfície possuem energia suficiente para vencer a função trabalho e chegar aos detectores.^{1,4,6} Assim, os ESs são provenientes de uma região superficial da amostra, em torno de 10 nm, e não sofrem influência relacionada ao processo de difusão dos elétrons incidentes, o que os torna muito sensíveis às características superficiais da amostra sendo responsáveis pela formação de imagens de alta resolução em um MEV.^{1,4,6} O coeficiente de geração dos ESs em uma superfície é dependente da diferença do ângulo de incidência do feixe de elétrons em relação à superfície da amostra, variando de maneira significativa quando comparados ao feixe de elétrons que incide de maneira perpendicular ou de maneira oblíqua em relação à superfície da amostra.^{1,4,6} Essa diferença no coeficiente de geração dos ESs em função do ângulo de incidência e da topografia da amostra leva a um aumento significativo de contraste da imagem obtidas pelos ESs.^{1,4,6} Dessa forma, ao usar esse tipo de sinal para obter uma imagem da amostra analisada, será possível obter informações detalhadas acerca da superfície (ou topografia) da amostra.^{1,4,6} Por outro lado, a natureza dos ESs faz com que, devido às características da amostra ou mesmo à metodologia adotada em sua preparação, apresentem anomalias de contraste devido ao carregamento elétrico provocado na amostra pela incidência do feixe.¹

O detector utilizado para esse sinal é do tipo Everhart-Thornley posicionado na câmera da amostra e que possui uma grade onde é aplicada uma diferença de potencial, funcionando como uma gaiola de Faraday de forma a inclinar a trajetória dos ESs até o detector.^{1,4,6}

Os ERs possuem maior energia (acima de 50 eV), e são originários do espalhamento elástico, principalmente devido à interação com o núcleo dos átomos que constitui a amostra, sendo provenientes de uma região mais profunda do volume de interação,^{1,2,6} Figura 15.7.3. Dessa forma, a geração de sinal de ER possui dependência com o número atômico desses átomos (de acordo com modelo de espalhamento de Ruther-

ford), dando origem ao contraste de composição, sendo que quanto maior for o valor do número atômico, maior será o coeficiente de emissão deste sinal.^{1,2,6} Adicionalmente, o contraste de imagem obtido por esse tipo de sinal também dependerá da topografia local e cristalografia do material.^{1,4,6}

A emissão de ERs também depende da inclinação da amostra, pois quando a amostra está inclinada em relação à direção horizontal, o volume de interação não será simétrico e o desvio necessário para que os ERs necessitam para sair da amostra diminui, aumentando o rendimento deste tipo de sinal.^{1,4}

Os detectores dos ERs são posicionados em torno do feixe de elétrons primários, possuindo geometria circular, ficando abaixo da lente objetiva.^{1,4} Dois tipos de detectores são usualmente empregados para detecção desse sinal, como os detectores de estado sólido e cintilador.^{1,2,4,6} Em um detector do tipo cintilador, os ERs ao atingirem o fotocintilador geram fótons que serão conduzidos por uma guia de luz até a fotomultiplicadora, que irá amplificar o sinal, de maneira similar ao que ocorre no detector do tipo Everhart-Thornley.^{1,2,4,7}

15.7.6.2 MET

No caso do MET, ocorrem os mesmos mecanismos de interação entre os elétrons do feixe incidente (primário) e a amostra, citados anteriormente, fornecendo, entretanto, informações internas da estrutura do material, uma vez que é analisado o sinal transmitido pela amostra.² Esse fato faz com que seja necessário a amostra ser extremamente fina (o suficiente para não absorver todos os elétrons), não ocorrendo a formação do volume de interação como ilustrado na Figura 15.7.3, ocorrendo assim, apenas desvios dos elétrons incidentes (relativamente pequenos) em relação ao eixo ótico.² Como mencionado anteriormente, em seu modo de operação convencional, na coluna ótica-eletrônica ocorre a formação de um feixe paralelo com intensidade uniforme que irá incidir na amostra.² Após atingir a amostra, os elétrons serão espalhados por uma variedade de processos com variações de intensidade que contêm toda a informação estrutural, eletrônica e química da amostra.²

O feixe denominado como feixe direto é o feixe que atravessa a amostra mantendo-se paralelo à direção do feixe incidente. No MET, o espalhamento dos elétrons transmitidos devido às interações eletrostáticas (Coulomb) é o mecanismo responsável pela formação das imagens, em especial o espalhamento elástico.² Os mecanismos principais que originam os contrastes de imagem são: espessura, número atômico e interferência.² As imagens de campo claro são formadas pelos elétrons do feixe direto, selecionados pela abertura localizada na lente objetiva.² Na microscopia de campo escuro, o feixe direto é bloqueado também pela abertura existente na lente objetiva permitindo a passagem do feixe difratado (de um ou mais “spots” de difração), o que possibilita análise cristalográfica do material.² Uma das vantagens da análise de uma amostra por essa técnica também é a possibilidade de obter informação estrutural através da obtenção de uma imagem de difração de elétrons.² A difração de elétrons possui muitas vantagens em relação à difração de raios X, discutida anteriormente,

devido ao fato de que os elétrons são espalhados tanto pela nuvem eletrônica como pelo núcleo atômico.²

O espalhamento elástico dos elétrons dá origem ao contraste de massa-espessura, que, como mencionado anteriormente, depende diretamente do número atômico e espessura da amostra, sendo também importante no estudo de materiais não cristalinos.^{1,2} A interação dos elétrons com o núcleo dos átomos da amostra também pode provocar o espalhamento dos elétrons em grandes ângulos o que permite o uso de uma técnica considerada avançada como a denominada HAADF (*High-angle anular dark field*).² Essa técnica permite mapear elementos de diferentes pesos atômicos pela variação da intensidade relativa na imagem.²

Os microscópios atuais podem ter sua resolução ampliada através do uso de elementos que corrijam as aberrações naturais das lentes, permitindo alcançar resoluções da ordem de angstroms.² Tal fato permite a obtenção de imagens pela técnica HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) que permitem a observação de planos do arranjo atômico do material estudado.² Vale ressaltar que, nesse caso, o termo “alta resolução” (*high-resolution*) está relacionado ao fato de possibilitar a imagem em escala atômica.

O espalhamento inelástico é o mecanismo responsável por uma série de sinais, como mencionados anteriormente, que são importantes para a análise espectroscópicas do material, tanto em um MEV como em um MET. Além da técnica de EDS, citada anteriormente, e que será discutida com mais detalhes a seguir, as perdas de energia específica do elétron ao interagir com os átomos da amostra dá origem à Espectroscopia de Perda de Energia de Elétron – EELS (*Electron Energy – Loss Spectroscopy*) fornecendo informações como estado de oxidação, estrutura atômica, *bandgap*, e espessura da amostra.² Esse aspecto, associado à resolução espacial nanométrica trata-se de uma das grandes vantagens de um MET.² Entretanto, no MET o espalhamento inelástico também traz como efeito possíveis danos na amostra, levando às mudanças químicas ou estruturais. Esses efeitos podem ser minimizados ou até mesmo evitados através de procedimentos específicos para operação e preparação da amostra.²

15.7.7 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A possibilidade de acoplar um detector de EDS em um ME, de forma a coletar os sinais de raios X característicos emitidos pela amostra, faz com que seja possível a obtenção de informações sobre a composição química da amostra em estudo.^{1,2,4} De maneira similar ao que ocorre em uma fonte de raios X de um difratômetro, como discutido anteriormente, o elétron de alta energia, ao interagir com o átomo através de espalhamentos inelástico irá provocar a emissão de raios X contínuos e característicos. Os raios X contínuos são gerados pela perda de energia devido à desaceleração dos elétrons pela interação com o núcleo atômico ao penetrarem na amostra, processo este chamado de *bremstrahlung*.^{2,5} Um elétron de alta energia, ao atingir um átomo, provocará a ejeção de um fotoelétron de uma camada atômica interna (por exemplo, camada K), deixando-o em um estado excitado (provocando uma lacuna nesta cama-

da), fazendo com que um elétron de uma camada externa (por exemplo, a camada L) preencha esta lacuna emitindo um fóton de raio X com energia característica àquela transição.^{2,5} Essa radiação, por ser determinada pela estrutura eletrônica de um átomo, é denominada como raios X característicos, sendo este processo ilustrado na Figura 15.7.4 (a).^{1,2} A notação dessas linhas características é dada de acordo com a camada de onde os elétrons são retirados e a camada de origem do elétron que preenche a lacuna.^{1,2} Dessa forma a detecção e tratamento adequado desses sinais podem fornecer informações sobre a composição química da amostra, tanto em relação à quantidade, como distribuição de um dado elemento.^{1,2} A Figura 15.7.4 (b) apresenta um exemplo de espectro obtido pela técnica de EDS, onde o eixo horizontal representa a energia dos fótons enquanto o eixo vertical representa a contagem dos raios X.

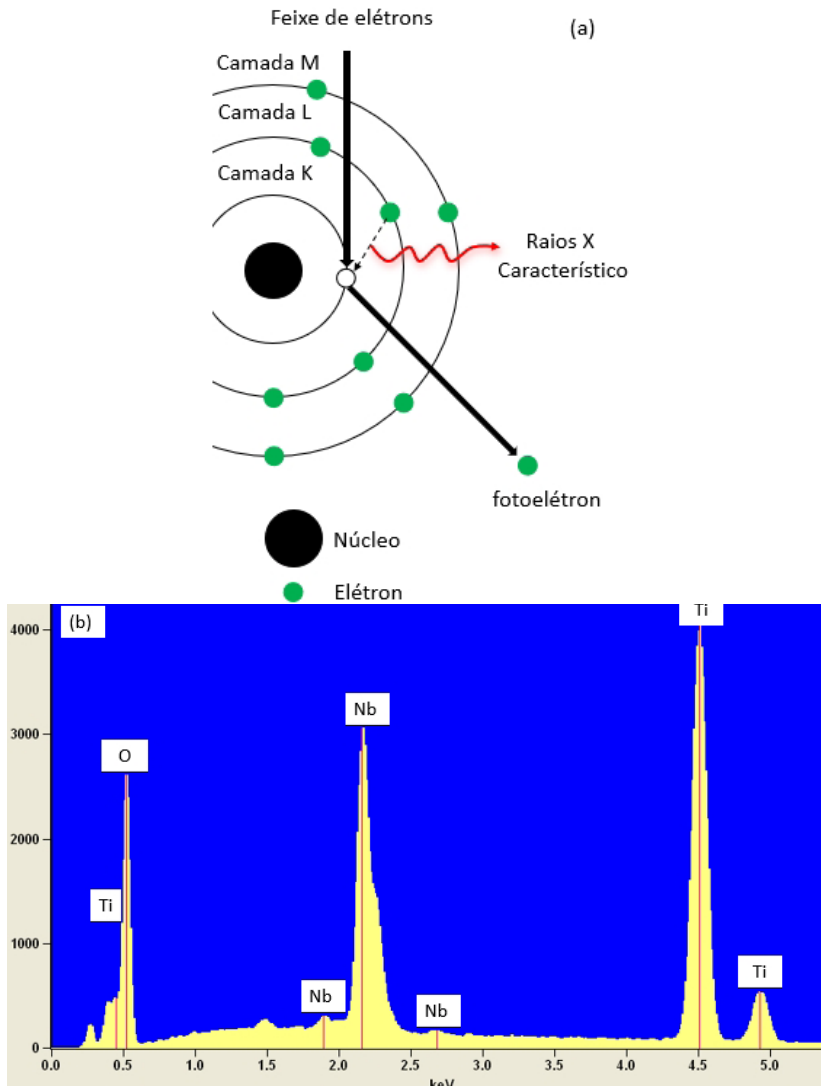


Figura 15.7.4 – (a) Ilustração do processo de geração de raios X característico pela ionização através da ejeção de um elétron da camada K ao ser atingido por elétron com alta energia; (b) Espectro de EDS obtido a partir de uma amostra contendo Titânio (Ti), Nióbio (Nb) e Oxigênio (O).

A análise desse tipo de informação ocorre através de um detector capaz de coletar e determinar a energia dos fótons emitidas pela amostra. Na espectroscopia por EDS, o espectrômetro é composto por um detector, constituído por um semicondutor, como o cristal de silício (Si) ou germânio (Ge) dopados, que ao ser atingido pelos raios X emitidos pela amostra gerará pares elétron-buraco de energia correspondente à energia do raios X.^{2,4} Esse detector, usualmente é mantido em nitrogênio líquido e isolado da coluna do microscópio por uma janela, feita de material resistente ao vácuo e transparente aos raios X.^{2,4} O tipo de janela adotada poderá limitar o tipo de elemento a ser analisado pois poderão absorver os fótons de raios X. Por exemplo, janelas feitas de Berílio (detectores mais antigos) absorvem fótons com energia menor que 1 keV.^{1,2,4} Além do detector, também é necessário a parte eletrônica para processamento e análise em um computador. Dessa forma, a medida e o tratamento adequado da corrente gerada no detector possibilitará ter a energia dos raios X correspondentes.

Programas de computadores disponíveis para aquisição e tratamento de dados permitem a identificação dos elementos químicos de maneira automática, de acordo com a posição de energia dos picos e os valores encontrados em um banco de dados.^{1,2,4} Entretanto, é necessário considerar a resolução desta técnica (em torno de 144 eV) e artefatos no espectro que podem surgir, como por exemplo o “*peak scape*” e o “*sum peaks*”.² Ainda, para a detecção de sinais de determinados elementos químicos a tensão de aceleração deve ser de 1,5 a 2 vezes a maior que a energia da linha de emissão de interesse.²

Através do espectro de raios X, além da identificação do elementos químicos presentes na amostra, também é possível a quantificação e a distribuição destes elementos químicos.^{1,2,4} A análise quantitativa poder ser realizada, uma vez que, a intensidade de raios X característicos gerados é proporcional à concentração (ou frações de peso) do elemento químico.^{1,2,4} Entretanto, para a quantificação ser realizada de maneira correta é necessário comparar as intensidades de linhas de raios X da amostra com os valores de amostras padrões, com elementos e quantidade conhecidas. Além disso é necessário corrigir levando-se em conta os denominados efeitos da matriz, como os efeitos relacionados ao número atômico (Z), efeito de absorção (A) e efeito de fluorescência (F). Existem alguns métodos para realizar esse tipo de correção, como método denominado como ZAF e o método Phi-Rho-Z.^{1,2,4} No próprio programa de aquisição é possível selecionar o método desejado para realizar a correção, apresentando diretamente as quantidades de cada elemento químico com a correção aplicada. Essa técnica também é comumente classificada como uma técnica semiquantitativa, quando não é utilizado uma amostra padrão para posterior comparação com o espectro obtido para a amostra estudada.^{1,2,4}

15.7.8 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de amostras em microscopia eletrônica é um tópico amplo e está diretamente relacionada à natureza da amostra e o tipo de análise que se deseja fazer. Assim, este tópico irá resumir os aspectos principais de preparação da amostra, res-

saltando que este tópico é tratado de maneira apropriada em diversas referências específicas.

De maneira geral, as amostras a serem analisadas em um ME precisam possuir tamanho apropriado para ser fixado no porta-amostras, e ser estável quando submetida ao alto vácuo e ao feixe de elétrons.^{1,2,6}

15.7.8.1 MEV

De maneira específica, para as amostras serem analisadas em um MEV, estas, além de serem preparadas de forma a possuir tamanhos adequados ao porta-amostra, necessitam estar bem fixadas, e evitem o efeito de carregamento ao serem irradiadas pelo feixe de elétrons (em especial amostras não condutoras).^{1,4,6} Ainda, as amostras devem ser preparadas de maneira a evitar danos e até mesmo com o objetivo de aumentar a emissão de ESS.^{1,4,6}

As amostras que possuem dimensões adequadas, assim como a possibilidade de análise direta da superfície de interesse, como amostras na forma de filme, de pó ou partículas, precisam ser fixadas em um suporte (denominado “*stub*”).^{1,4,6} Para preparar amostras na forma de pó/partícula, inicialmente é necessário preparar uma suspensão através da dispersão de uma pequena quantidade das partículas em um meio como água, álcool, ou um solvente orgânico apropriado.^{1,2,6} O preparo da suspensão é necessário devido a importância das partículas estarem bem dispersas. Após a dispersão, pequenas quantidades dessa solução é depositada em placas de material condutor como, por exemplo, de *wafers* de Si, e então, submetida à secagem. Por fim, essas placas, contendo as partículas (pó) são fixadas através de uma pasta, tinta ou fita adesiva, feitos de material condutor.^{1,6}

Amostras que possuem baixa condutividade, em geral isolantes, são recobertas por um material condutor através do método de evaporação ou deposição de íons (“*sputtering*”), de forma a evitar o efeito de carregamento.^{4,6} O efeito de carregamento da amostra pode levar a uma deformação, deslocamento ou mesmo problemas de contraste nas imagens obtidas.^{1,4,6} Em uma amostra não condutora, ao serem irradiadas pelo feixe primário poderá ocorrer um acúmulo local destes elétrons (acumulando cargas negativas) impedindo a emissão de elétrons secundários.^{1,4,6} Ainda que seja possível diminuir esses efeitos através da redução da corrente de sonda, diminuição da tensão de aceleração ou mesmo através da inclinação da amostra, este procedimento é de extrema importância para realização de análises com boa qualidade.^{1,4,6}

Uma série de materiais podem ser utilizados para o recobrimento, como por exemplo o ouro (Au), carbono (C) platina (Pt), entre outros, sendo que a escolha do material está relacionada à magnificação e tipo de análise que se deseja realizar.⁶ A deposição de C pelo método de evaporação é recomendada para recobrir a superfície das amostras quando os átomos, como de Au, não produzem um recobrimento uniforme, devido ao seu tamanho.^{4,6} Além disso, a presença de átomos como Au ou Pt na superfície poderá prejudicar análises por EDS dependendo da composição da amostra

a ser estudada.^{4,6} Ainda, apesar dos procedimentos de recobrimento das amostras serem realizados de maneira frequente, análises da superfície das amostras podem ser prejudicadas.^{4,6}

Para o caso de amostras que não possuem dimensões adequadas, ou para o caso em que se deseja a análise da região interna de uma amostra (seção transversal), métodos de preparações específicos (e mais complicados) são necessários,^{1,2} assim como no caso de amostras biológicas.^{1,4,6}

15.7.8.2 MET

As análises realizadas por um MET apresentam restrições adicionais em relação às características das amostras a serem analisadas, entretanto, assim como ocorre no MEV, é possível torná-las adequadas através de procedimentos específicos.² A amostra para ser analisada em um MET deve possuir como característica principal ser fina o suficiente para ser “transparente” aos elétrons.² O método a ser adotado na preparação do material também está diretamente relacionado à sua natureza, (de tal forma que não poderá modificar suas características físico-químicas), assim como ao tipo de informação que se deseja obter.² Amostras de grandes dimensões devem ser reduzidas para tamanhos menores que 3 mm, dimensão máxima permitida no porta-amostra, com espessura menor que 200 nm.² Em análises por HRTEM ou mesmo EELS, a espessura deve ser inferior a 50 nm.² Assim, também se faz necessário adotar procedimento específico para cada tipo de amostra, como biológicas, poliméricas ou inorgânicas.²

A forma mais simples de preparação de amostras é no caso de as amostras possuírem a forma de pó e serem estáveis ao vácuo e ao feixe de elétrons, como materiais inorgânicos. Nesse caso é preparada uma suspensão, de maneira similar ao citado anteriormente para o caso do MEV, em que a partir desta, transfere-se uma gotícula sobre a grade (da palavra em inglês “*grid*”), esperando-se secar, para então fixá-la no porta-amostras, que será inserido no equipamento.²

REFERÊNCIAS

1. GOLDSTEIN, J.N.D.E., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists. Vol. 2. 1992: Plenum Press.
2. David B. Williams, C.B.C., Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. 2009: Springer.
3. Halliday, D., Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna. Vol. 4. 2018: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
4. Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G., MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras. 2007: EDIPUCRS.

5. Llewellyn, P.A.T.R.A., Física Moderna. 2017: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. 530.
6. Jeol, Scanning Electron Microscope A to Z.
7. site Jeol, www.jeol.co.jp, acessado em 25/03/2022.
8. Subramanian, K.S., Janavi, G.J., Marimuthu, S., Kannan, M., Raja, K., Hari-priya, S., Sharmila, D.J.S., Moorthy, P.S. A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, Astral, 2018.

SOBRE O AUTOR



Waldir Avansi Junior: Possui graduação em Física (Bacharelado e Licenciatura) pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), mestrado (2006) e doutorado (2010) em Física Aplicada pelo Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). Realizou estágios de pós-doutorado na Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA) (2011) e no Instituto de Química da UNESP (2013). Fez estágio no Institut Materiaux Microelectronique Nanosciences de Provence (I2M2NP), França (2009) e também estágio no Laboratorio de Microscopia Avanzada (LMA) do Instituto de Nanociências de Aragon (INA) da Universidade de Zaragoza, Espanha (2012). Atualmente é Professor do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Possui experiência na área de Física, com ênfase na área de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados, atuando nos seguintes temas: Caracterização da estrutura local e eletrônica de óxidos nanoestruturados, estudo dos mecanismos de crescimento de nanoestruturas e suas atividades catalíticas.

15.8 FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL POR GERAÇÃO DE SOMA DE FREQUÊNCIAS (ESPECTROSCOPIA SFG)

15.8.1 A ESPECTROSCOPIA SFG E SUAS POTENCIALIDADES

A espectroscopia por geração de soma de frequências (ou simplesmente espectroscopia SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*) foi desenvolvida no final da década de 1980 por Y. R. Shen, na Universidade da Califórnia, Berkeley.¹ Desde então, ela vem se difundindo por diversos laboratórios no mundo e atualmente apresenta larga aplicação em físico-química dos mais variados tipos de interfaces.² O crescente aumento da popularidade dessa técnica baseia-se no fato de que ela é uma ferramenta muito poderosa e versátil para o estudo de interfaces. Com espectroscopia SFG é possível investigar tanto estrutura eletrônica quanto molecular, e também a dinâmica das espécies presentes em interfaces, com a ilustre vantagem de adquirir estas informações sem a interferência de sinais provenientes do volume do meio de interesse.³ Devido a essas características, a espectroscopia SFG é classificada como uma técnica analítica intrinsecamente específica a interfaces. Entretanto, como a técnica ainda é pouco conhecida na comunidade brasileira e não há referências sobre a mesma em português, esta seção apresentará uma descrição um pouco mais detalhada da mesma, em comparação com as outras técnicas espectroscópicas descritas neste capítulo.

A espectroscopia SFG possibilita a obtenção de espectros vibracionais de moléculas orientadas preferencialmente em interfaces, pois as espécies interfaciais encontram-se em um ambiente assimétrico que permite a ocorrência de fenômenos ópticos não lineares, como a geração de soma de frequências. Tem-se que a informação espectral fornecida por essa técnica está intimamente relacionada com a estrutura da interface, sendo um de seus diferenciais a sua excelente especificidade química.⁴ Através da espectroscopia SFG pode-se realizar de forma direta a identificação e determinação da orientação de moléculas específicas. Por exemplo, o espectro SFG de cadeias alquila na interface (como as de surfactantes, lipídeos em filmes de Langmuir, cadeias laterais de polímeros etc.) é particularmente sensível ao grau de ordenamento conformacional das cadeias, ou seja, se elas estão estendidas na conformação *all trans*, ou se contêm defeitos *gauche*, que introduzem “dobras” nas cadeias. Além disso, devido à sua especificidade para moléculas orientadas na interface, também é possível estudar a interação de moléculas em solução com uma interface, já que as moléculas em solução no volume da subfase possuem orientação aleatória (na verdade, centrossimétrica) e não contribuem para o espectro SFG, enquanto as moléculas que interagem com a interface normalmente se organizam e adquirem uma certa orientação preferencial. A seguir serão abordados os conceitos básicos da técnica e serão destacados alguns exemplos de aplicações envolvendo diferentes tipos de polímeros em interfaces.

15.8.2 TEORIA BÁSICA DA ESPECTROSCOPIA SFG E SUA IMPLEMENTAÇÃO

Conforme mencionado, a espectroscopia SFG se baseia em um fenômeno óptico não linear de segunda ordem, a geração de soma de frequências. Esse fenômeno resulta da interação de radiação de alta intensidade com a matéria, a qual induz uma resposta não linear para a polarização do meio material (dipolos/volume).⁵ Nesse caso, a polarização induzida pode ser descrita matematicamente por uma expansão em potências do campo elétrico da luz incidente, composta por termos de primeira, segunda e ordens superiores, conforme representado na Equação (15.8.1). Como o campo elétrico associado com esse tipo de radiação é também intenso, entre 10^7 e 10^{10} Vm⁻¹, ou seja, é comparável ao campo elétrico experimentado pelos elétrons em uma molécula, os termos não lineares de ordem mais baixa presentes na Equação (15.8.1) não podem ser negligenciados.⁴ Esses correspondem ao segundo e terceiro termo da Equação (15.8.1), as suscetibilidades não lineares de segunda ($\chi_{ijk}^{(2)}$) e terceira ($\chi_{ijkl}^{(3)}$) ordem, respectivamente, as quais são consideravelmente menores do que a susceptibilidade linear, $\chi_{ij}^{(1)}$. As não linearidades de ordem superior a três são muito pequenas e podem ser negligenciadas, por isso não estão representadas na Equação (15.8.1).

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (15.8.1)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica no vácuo, $\chi^{(n)}$ a susceptibilidade elétrica de ordem n e E o campo elétrico associado à fonte de radiação utilizada.

A susceptibilidade não linear de segunda ordem ($\chi_{ijk}^{(2)}$) é um tensor de posto 3, com 27 elementos (considerações de simetria, entretanto, podem frequentemente reduzir consideravelmente a quantidade de elementos não nulos), que descreve a relação entre as componentes E_j e E_k do campo elétrico aplicado e a polarização resultante induzida (P_i). Ela está diretamente relacionada à média macroscópica da hiperpolarizabilidade (β) das moléculas presentes no sistema de interesse, sendo que a hiperpolarizabilidade determina a extensão das deformações não lineares de segunda ordem de elétrons e núcleos quando os materiais interagem com um campo elétrico intenso.³

Em geral, os campos elétricos intensos, necessários para que a geração de soma de frequências possa ser observada, são obtidos através da utilização de lasers de alta intensidade. Assim, a instrumentação para espectroscopia SFG (Figura 15.8.1) emprega dois feixes de lasers pulsados, um com frequência no visível (ω_{vis} , em 532 nm) e outro no infravermelho (ω_{IR} , sintonizável no infravermelho médio – IR), que se sobrepõem sobre a superfície da amostra para originar um pulso emitido como a soma das duas frequências: $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$, o qual deve ser gerado em uma direção bem definida, determinada com base na condição de casamento de fase e depende das frequências incidentes e seus ângulos de incidência. A intensidade deste “sinal SFG” é proporcional ao produto das intensidades dos feixes incidentes e ao quadrado da

susceptibilidade não linear de segunda ordem da interface, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})$, ou seja,

$$I(\omega_{\text{SFG}}) \propto \left| \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}) \right|^2 I(\omega_{\text{vis}}) I(\omega_{\text{IR}}) \quad (15.8.2).$$

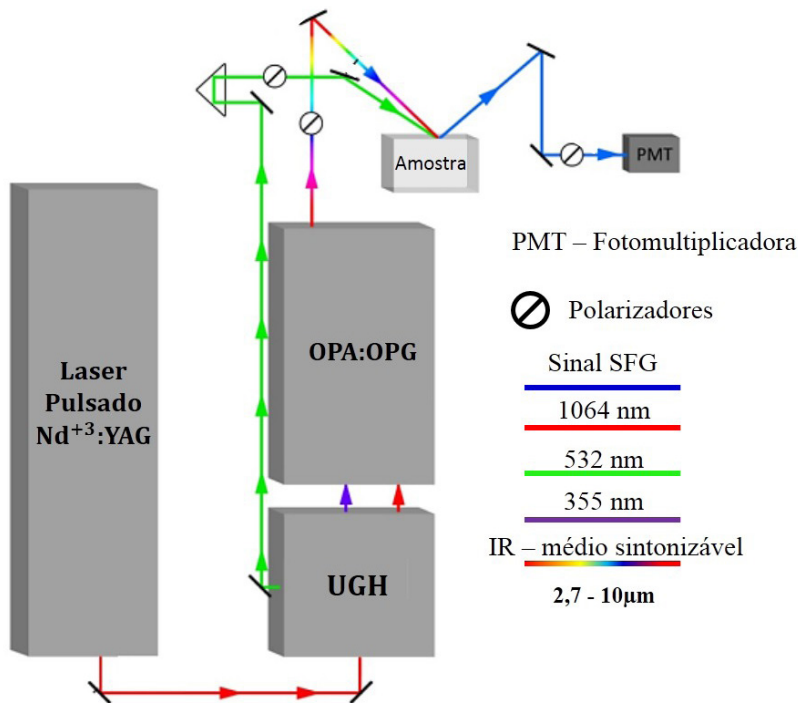


Figura 15.8.1 – Representação esquemática da instrumentação utilizada para espectroscopia SFG, sendo UGH = unidade geradora de harmônicos; OPG/OPA = gerador/amplificador paramétrico óptico e PMT = detector ultrasensível (fotomultiplicadora).

Em geral, o volume da amostra não contribui para o sinal SFG gerado, pois a orientação de cada molécula no interior do material é aleatória, ou de forma mais geral, o volume é centrossimétrico. Da teoria da óptica não linear,⁶ $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ é nulo para meios com simetria de inversão e, portanto, o sinal SFG não é gerado no volume de gases ou líquidos, sólidos amorfos ou cristais centrossimétricos (como Si, NaCl, mas não GaAs ou α -quartzo, que são exemplos de cristais não centrossimétricos). Portanto, a geração do sinal SFG (ou, qualquer outro processo de segunda ordem) só pode ocorrer quando a simetria de inversão é quebrada, como nas interfaces entre dois meios diferentes ou superfícies livres de um certo material (interface com ar ou vácuo). Nesses casos, a quebra de simetria de inversão resulta de forças de interação diferentes e não balanceadas sobre as moléculas da interface provenientes de cada uma das duas fases, permitindo que as moléculas interfaciais possam contribuir para o sinal SFG (pois nesta

situação $\chi^{(2)} \neq 0$). Além disso, para que as moléculas interfaciais possam emitir sinal SFG, elas devem ser assimétricas e ainda apresentar uma orientação polar líquida (“para cima” ou “para baixo”), pois moléculas dispostas em um número igual de orientações opostas em uma superfície ou em uma estrutura de superfície completamente desordenada não geram sinal SFG.⁴ A Figura 15.8.2 exibe possíveis regiões de um filme polimérico onde pode haver simetria de inversão, ou onde a simetria é quebrada. Como outro exemplo, somente as moléculas na superfície da água pura contribuem para o sinal SFG, e ao cobrir a superfície da água com moléculas formando uma monocamada de Langmuir (Figura 15.8.3a), além das moléculas de água na interface, as moléculas do filme também se orientam na interface e geralmente não apresentam simetria de inversão, contribuindo assim para o espectro SFG. Já as Figuras 15.8.3a e 15.8.3b ilustram como são realizadas medidas de espectroscopia SFG em superfícies livres (monocamadas de Langmuir), e em interfaces sólido/sólido (substrato/filmes poliméricos) ou sólido/líquido, respectivamente. Na Figura 15.8.3b, se o filme for muito fino e sua absorção no IR e visível for desprezível, então é possível incidir os feixes diretamente do ar sobre o filme, mas nesse caso haverá contribuição das duas interfaces ar/filme e filme/substrato (veja Figura 15.8.2).

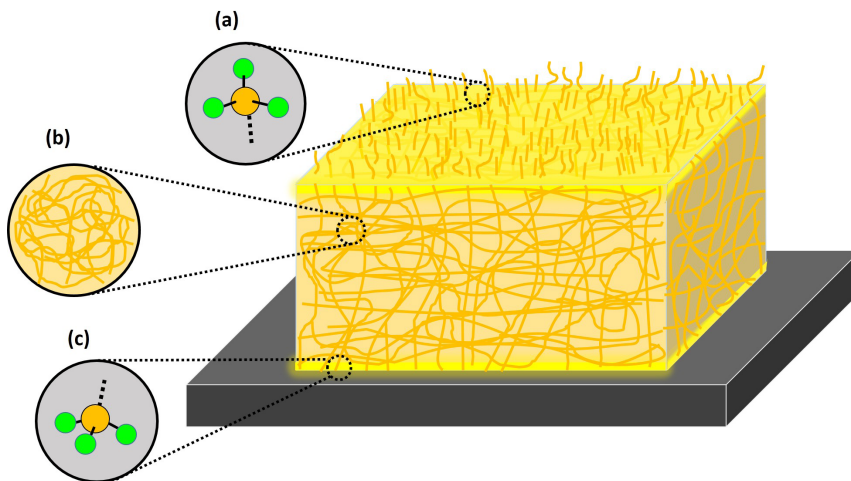


Figura 15.8.2 – Exemplo de grupo funcional assimétrico ($-\text{CH}_3$) com arranjos centrossimétricos e não centrossimétricos em um filme polimérico depositado sobre um substrato (cinza escuro). Em (a) temos grupos CH_3 terminais das cadeias laterais na superfície livre do filme que podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, além de possuírem orientação média para fora do filme; (b) Região com simetria de inversão válida e sinal SFG nulo. Em (c) temos grupos CH_3 terminais das cadeias laterais que podem gerar sinal SFG por não apresentarem simetria de inversão, por causa da sua interação preferencial com o substrato.

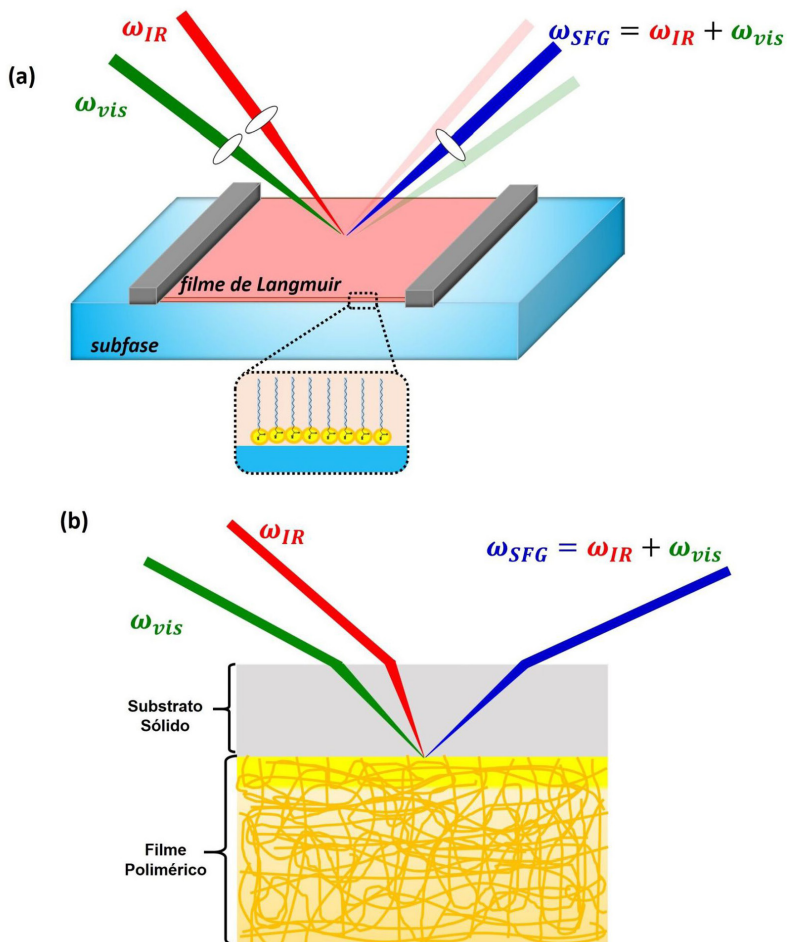


Figura 15.8.3 – (a) Arranjo experimental para medidas de espectroscopia SFG em filmes de Langmuir; e (b) filmes poliméricos (ou em geral interfaces sólido/sólido ou sólido/líquido). As medidas em filmes de Langmuir são realizadas diretamente na superfície livre (interface ar/água), enquanto as medidas nos filmes poliméricos são realizadas na interface sólido/filme com acesso à interface através do substrato que suporta o filme. Nesse caso, o substrato precisa ser transparente aos dois feixes (visível e IR). Note que o sinal SFG é emitido como um feixe direcional, não como a luz espalhada na espectroscopia Raman.

A espectroscopia SFG destaca-se também pela capacidade de detectar grupos funcionais em interfaces por meio do seu espectro vibracional. Isso ocorre porque ao varrer a frequência ω_{IR} usando um laser sintonizável no ω_{IR} , a susceptibilidade de segunda ordem da interface apresenta ressonâncias quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface, ou seja, $\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})$, que é representada matematicamente como uma função no plano dos números complexos. Tem-se que $\chi_{eff}^{(2)}$ pode ser dividida em duas contribuições distintas: a primeira contribuição refere-se a um termo não ressonante ($\chi_{NR}^{(2)}$), ou seja, que se mantém constante quando

o feixe infravermelho é sintonizado, e a segunda a um termo ressonante ($\chi_R^{(2)}$), que aumenta quando ω_{IR} coincide com uma frequência de vibração das moléculas na interface e depende da média da hiperpolarizabilidade (β) sobre todas as orientações moleculares na interface de interesse.⁷ A componente não ressonante ($\chi_{NR}^{(2)}$) é normalmente relacionada ao comportamento do substrato, sendo que para materiais dielétricos transparentes essa contribuição é muito pequena e pode até mesmo ser desprezada em alguns casos. Entretanto, em materiais metálicos essa contribuição não ressonante é geralmente significativa, devido à ressonância plasmônica de superfície, a qual é responsável por gerar intensa oscilação da nuvem de elétrons livres na interface, originando um sinal de soma de frequências considerável, mas que pode ser considerado invariante com a frequência do feixe IR. Portanto, medindo-se a intensidade do sinal SFG em função da frequência do feixe infravermelho obtém-se o espec-

tro vibracional de moléculas na interface, proporcional a $|\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})|^2$. O ajuste dos espectros SFG para realização de análises quantitativas é realizado com base na Equação (15.8.3), que relaciona a dependência de $\chi_{eff}^{(2)}$ com a frequência do infravermelho:⁴

$$|\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})|^2 = |\chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}|^2 = \left| \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} + \chi_{NR}^{(2)} \right|^2 \quad (15.8.3)$$

sendo $\chi_{NR}^{(2)}$ a contribuição não ressonante (complexa), A_q , ω_q , e Γ_q a amplitude, frequência e largura da linha do q-ésimo modo vibracional, respectivamente.

A Equação (15.8.3) revela que a contribuição ressonante para o sinal SFG é fortemente aumentada quando a frequência se aproxima da frequência ω_{IR} , sendo que, quando as duas frequências coincidem, tem-se $\omega_{IR} - \omega_q = 0$. Nessa situação ressonante, a magnitude de $\chi_R^{(2)}(\omega_{IR})$ aumenta significativamente. Além disso, a equação mostra que três informações importantes podem ser extraídas das ressonâncias nos espectros SFG: 1) a posição do pico (ω_q); 2) a largura do pico (Γ_q); e 3) a amplitude (A_q), sendo que estes parâmetros, em conjunto com o módulo e a fase da contribuição de $\chi_{NR}^{(2)}$, determinam a forma de linha dos espectros SFG.

Na Figura 15.8.4, estão ilustrados alguns padrões de variação das formas que as linhas de ressonância podem assumir em espectros SFG. Conforme é possível observar, tem-se que uma análise quantitativa do espectro SFG em função da frequência ω_{IR} pode ser complicada, devido às diferentes formas de linha que as ressonâncias podem assumir. Essas variações na forma de linha se devem à interferência entre picos próximos e entre ressonâncias e a resposta não ressonante.⁸

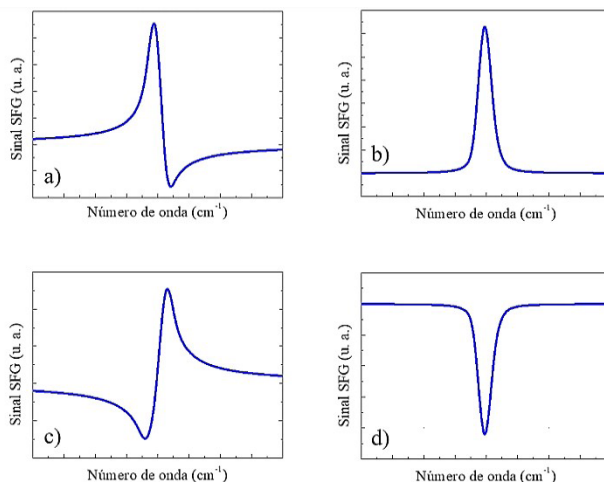


Figura 15.8.4 – Formas de linha do espectro SFG. a) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com mesmo sinal de A_q ; b) é desprezível comparado com $\frac{A_q}{\Gamma_q}$; c) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com sinal contrário a A_q ; e d) $\chi_{NR}^{(2)}$ é imaginário com sinal contrário a $\frac{A_q}{i\Gamma_q}$, onde $|\chi_{NR}^{(2)}| > \frac{A_q}{\Gamma_q}$.

Para que uma vibração seja observada em espectroscopia SFG, ela precisa necessariamente ser simultaneamente ativa em espectroscopia infravermelho (IR) e Raman. Como uma espectroscopia vibracional, assim como IR e Raman convencionais, espectros SFG podem ser usados para identificar grupos químicos que apresentam vibrações bastante características, sendo que os modos vibracionais podem ser atribuídos por comparação com espectros infravermelho e Raman apropriados e/ou cálculos computacionais. Diferentes ressonâncias vibracionais podem ser investigadas por espectroscopia SFG, entretanto os espectros SFG mais intensos são obtidos para aquelas com momentos de transição infravermelho ($\frac{\partial\mu}{\partial Q}$) e Raman ($\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$) fortes. Exemplos são os modos de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3 , os estiramentos de grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) ou as vibrações amida I, II e III em aminoácidos.⁹ Vale ressaltar que o sinal de soma de frequências de grupos funcionais específicos desaparece do espectro SFG se houver uma distribuição aleatória desses grupos na interface. Por outro lado, se houver um sinal substancial de soma de frequências é possível concluir que existem moléculas/grupos com uma orientação média na interface.⁴

15.8.3 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA SFG A INTERFACES ORGÂNICAS E POLIMÉRICAS

Uma particularidade da espectroscopia SFG para interfaces contendo surfactantes ou lípidos é a capacidade de analisar qualitativamente a conformação de cadeias al-

quílicas. Em um trabalho seminal, Guyot-Sionnest e colaboradores¹⁰ investigaram o espectro SFG de uma monocamada de Langmuir (Capítulo 12) em função da compressão do filme (Figura 15.8.5). Na fase condensada, onde se sabe que as cadeias alquílicas estão na conformação all trans (Figura 15.8.5c) e com orientação próxima da vertical, o sinal SFG na região dos estiramentos CH é dominado pelo grupo terminal metil (-CH₃) onde ocorre a quebra da simetria, mesmo havendo um número bem maior de grupos metileno (-CH₂) ao longo da cadeia hidrofóbica (Figura 15.8.5c). Isso é devido à simetria de inversão, pois o arranjo no plano dos grupos CH₂, os quais apontam em direções opostas (e perpendiculares ao eixo da cadeia alquílica), levam ao cancelamento da sua contribuição. Por outro lado, os grupos CH₃ são bem ordenados apontando para fora da superfície e gerando uma forte contribuição para o espectro SFG, a qual pode ser identificada através de três modos vibracionais, os quais estão representados nas Figuras 15.8.5b (painel IV) e 15.8.5d. O modo de estiramento simétrico é dividido por Ressonância de Fermi com um sobretom de um dobramento simétrico do grupo CH₃, originando duas frequências de vibração: o componente de baixa frequência r^+ e o componente de alta frequência r^+_{FR} .¹¹ O terceiro modo de vibração é aquele relacionado ao estiramento assimétrico (r^-) das ligações C-H.

Quando a monocamada é expandida, conformações do tipo gauche são ativadas termicamente (Figura 15.8.5c), quebrando o arranjo simétrico dos grupos CH₂ e fazendo os grupos CH₃ ficarem orientados menor ordenadamente. Isso leva ao aparecimento de sinais referentes aos grupos metileno simultaneamente à redução do sinal do grupo terminal metil.¹² Os grupos CH₂ originam três modos vibracionais, sendo que duas ressonâncias (d^+ e d^+_{FR}) aparecem como consequência do estiramento simétrico, o qual é dividido por Ressonância de Fermi com um sobretom de um modo de deformação (Figura 15.8.5b (painel III)). Esperava-se um terceiro modo de vibração correspondente ao estiramento assimétrico (d^-) do grupo CH₂, entretanto este modo de vibração contribui muito fracamente para o espectro SFG de cadeias alquílicas, pois o modo d^- é observado em diferentes números de onda em espectros de infravermelho e Raman convencionais.⁴ Dessa forma, a razão entre a amplitude do sinal referente ao estiramento simétrico dos grupos CH₂ e aquela referente ao estiramento simétrico dos grupos CH₃ (d^+/r^+) pode ser usada para quantificar a ordem conformacional das cadeias lipídicas, pois, conforme mencionado, esta razão diminui conforme a quantidade de defeitos gauche nas cadeias diminui.^{13,14}

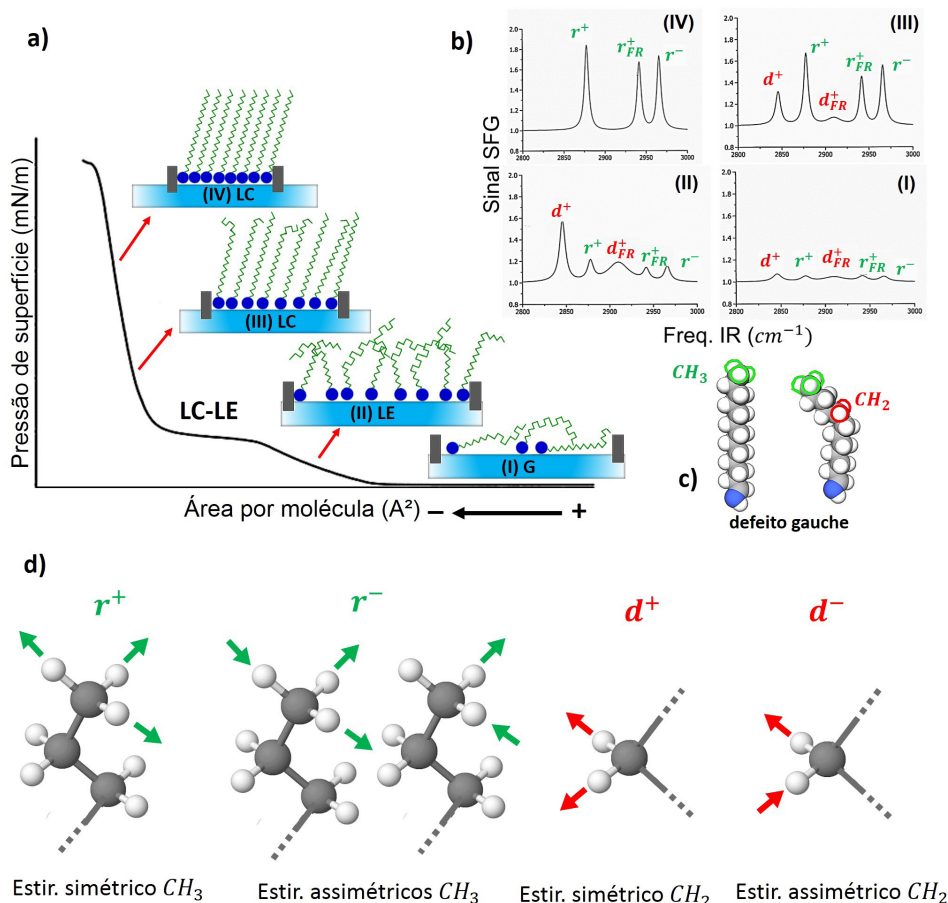


Figura 15.8.5 – (a) Isotherma de pressão – área de um filme de Langmuir mostrando a conformação molecular em cada fase, sendo G a fase gasosa, LE a fase líquido-expandida, LC-LE a transição líquido-expandida para líquido-condensada, e LC a fase líquida-condensada; (b) Espectros SFG dos estiramentos CH da monocamada de Langmuir em seus respectivos estágios de compressão; (c) Imagem ilustrativa do defeito gauche; e (d) dos modos de estiramentos dos grupos metil e metileno das moléculas do filme.

A espectroscopia SFG possui uma ampla gama de aplicações a materiais orgânicos e poliméricos. Uma delas é na caracterização de filmes Layer-by-Layer (LbL), discutidos no Capítulo 8. Investigações estruturais em nível molecular desses sistemas são fundamentais para otimização de aplicações. Silva e colaboradores¹⁷, por exemplo, usaram a técnica para investigar o efeito do método de secagem no ordenamento molecular em filmes LbL de *poly(allylamine hydrochloride)* (PAH) e *poly(styrene sulfonate)* (PSS). Nesse trabalho foram utilizados dois processos de secagem: (I) secagem espontânea e (II) secagem utilizando um fluxo de nitrogênio. Analisando os modos vibracionais dos espectros SFG para cada camada depositada, os pesquisadores observaram que os picos no espectro estavam sempre relacionados com a última cama-

da depositada. Desse modo, eles concluíram que as camadas previamente adsorvidas adotavam uma configuração aleatória de modo que apenas a camada superior apresentava algum ordenamento molecular. Ao comparar os espectros SFG obtidos nos dois processos de secagens, eles concluíram que a escolha do método de secagem é crucial, pois afeta dramaticamente o ordenamento e a homogeneidade dos filmes LbL. A secagem espontânea, por exemplo, resultou em filmes mais homogêneos em comparação com a secagem com fluxo de nitrogênio. Possivelmente, as moléculas se orientaram de forma mais aleatória nos filmes secos com nitrogênio, e a frente de secagem pode arrastar material sobre o substrato, gerando filmes inhomogêneos na escala milimétrica.

Em outro trabalho dos mesmos autores,¹⁸ eles também utilizaram espectroscopia SFG na investigação do ordenamento molecular de filmes LbL de polieletrólitos durante todo o processo de deposição das camadas em substratos de sílica, com secagem espontânea. No entanto, além da investigação *ex situ* das camadas adsorvidas, os cientistas também fizeram uma investigação *in situ* (na interface sílica/solução) (Figura 15.8.6). As bandas observadas pelos autores na investigação *in situ* são devido ao estiramento OH de moléculas de água com uma certa orientação na interface substrato/solução, que depende da intensidade do campo elétrico interfacial e da sua blindagem causada pelos contra íons. Desse modo, por meio das mudanças na intensidade e na forma do espectro é possível acompanhar as mudanças no campo elétrico na interface sílica/filme/solução, devido à adsorção sequencial de policátions e poliânions. Por outro lado, os espectros obtidos para os filmes LbL *ex situ* apresentaram modos vibracionais do estiramento CH das cadeias. Esses picos intensos são uma evidência de que nesses filmes secos espontaneamente as cadeias poliméricas possuem uma orientação média preferencial. Assim como observado no trabalho anterior,¹⁷ a conformação das camadas previamente depositadas é afetada à medida que novas camadas são adsorvidas. A camada superior fornece praticamente toda contribuição para o espectro, pois apenas ela possui uma certa orientação molecular. Diante se seus resultados, os cientistas elaboraram um modelo para as camadas de PAH/PSS adsorvidas em sílica tanto para o caso *in situ* com para o caso *ex situ* (Figura 15.8.6 (III)). Caracterizações estruturais em nível molecular, como as apresentadas nesses dois trabalhos, são muito importantes para diversas aplicações de filmes LbL como, por exemplo, em biossensores¹⁹ e dispositivos optoeletrônicos.^{20, 21}

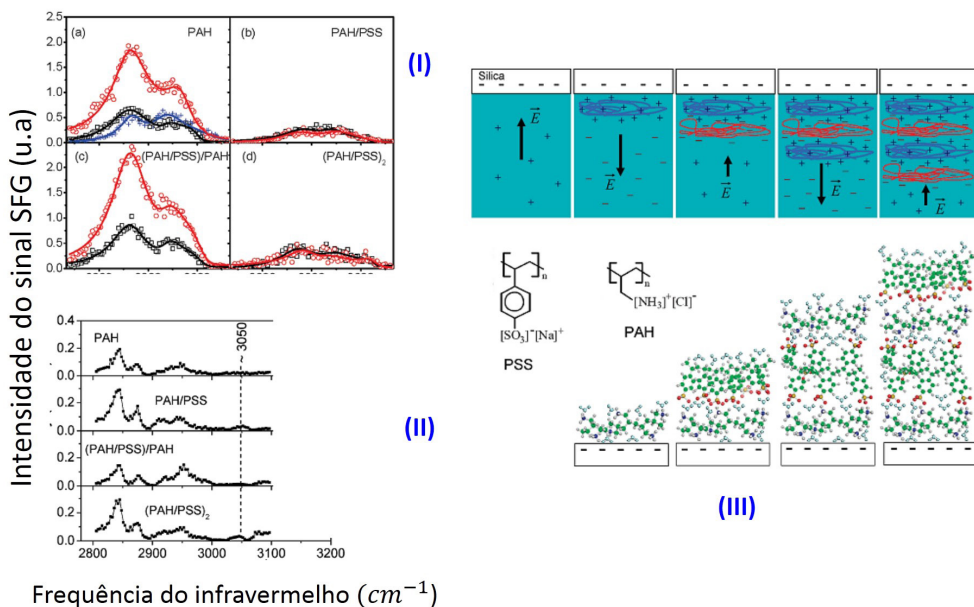


Figura 15.8.6 – (I) (a-d) Espectro SFG para medidas in situ de filmes LbL em contato com solução de polieletrólito (quadrados) e com solução de enxague (círculos); (II) Espectro SFG para medidas ex situ de filmes LbL com secagem espontânea; e (III) Modelo para camadas de PAH/PSS adsorvidas em sílica, in situ (superior) e ex situ (inferior). Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁸

Pode-se destacar ainda a aplicação de espectroscopia SFG para o estudo da estrutura da superfície de polímeros.²² Por exemplo, Chen e colaboradores²³ utilizaram espectroscopia SFG para investigar o rearranjo estrutural da superfície de hidrogéis durante a transição do estado hidratado para o desidratado. Nesse trabalho, escolheu-se investigar o comportamento superficial do poli(metacrilato de 2-hidroxietila) reticulado (poli-HEMA), um biomaterial com ampla aplicação comercial e que já foi extensivamente utilizado em estudos sobre fenômenos interfaciais. Ao registrar em tempo real as mudanças nos espectros SFG da superfície do hidrogel, os autores conseguiram demonstrar diretamente que o ambiente ao qual o material está exposto induz a reorientação dos grupos funcionais laterais do poli-HEMA presentes na superfície do hidrogel. A Figura 15.8.7 mostra a alteração no perfil do espectro SFG à medida que o hidrogel passou do estado hidratado (Figura 15.8.7a) para o estado desidratado, após secagem extensiva (Figura 15.8.7c), sendo que para a obtenção do espectro apresentado na Figura 15.8.7b, o material foi deixado em contato com o ar por aproximadamente 15 min, de modo que a água começou a evaporar do hidrogel (secagem parcial). Como pode ser observado, os espectros das Figuras 15.8.7a e 15.8.7b apresentam três picos mais proeminentes (em 2854 cm⁻¹, 2880 cm⁻¹ e 2945 cm⁻¹), enquanto o espectro SFG da Figura 15.8.7c apresenta apenas os dois últimos (2880 cm⁻¹ e 2945 cm⁻¹), os quais podem ser atribuídos aos grupos CH₃ na estrutura do polímero. O predomínio desses dois picos indica uma preponderância de grupos CH₃ na superfície do hidrogel quando ele se encontra no estado desidratado. Por outro lado, o es-

pectro SFG do polímero no estado hidratado (Figura 15.8.7a) apresenta um pico em 2854 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico dos grupos CH_2 na cadeia lateral etilenoglicol ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) do poli-HEMA. A partir dos espectros SFG apresentados, os autores concluíram que o grupo lateral etilenoglicol do poli-HEMA, quando exposto a diferentes ambientes, pode se reorganizar em torno da cadeia principal para minimizar a energia livre de superfície. Ou seja, quando o hidrogel é exposto ao ar, essas cadeias laterais polares são direcionadas para o interior do hidrogel, e os grupos CH_3 apolares orientam-se em direção à superfície para formar uma “conformação hidrofóbica”. Por outro lado, em contato com a água, os grupos polares do segmento etilenoglicol migram para a superfície e coexistem com grupos metil na superfície, criando uma “conformação hidrofílica”.

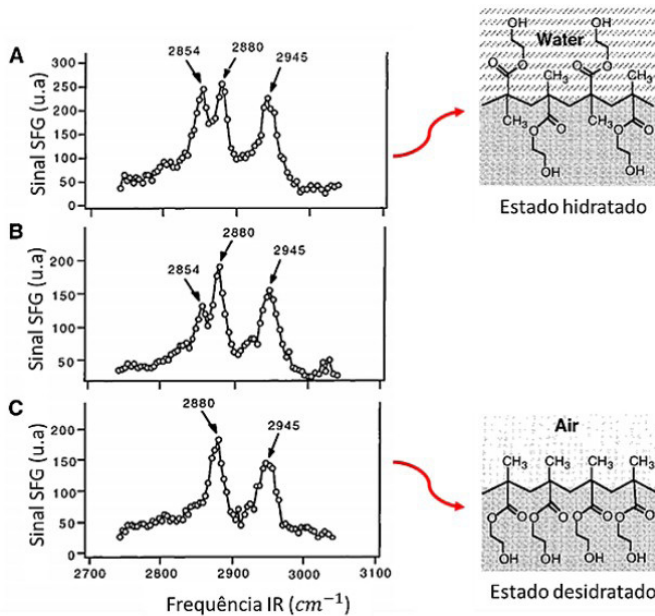


Figura 15.8.7. Espectros SFG da superfície de hidrogéis de poli-HEMA nos estados (A) hidratado; (B) parcialmente desidratado; e (C) desidratado. (Figura adaptada com a autorização da referência²³).

Finalmente, descrevemos a aplicação da espectroscopia SFG para investigar o efeito da orientação das cadeias de polímeros semicondutores sobre a performance e estabilidade de dispositivos eletrônicos orgânicos. Por exemplo, Anglin e colaboradores²⁴ empregaram espectroscopia SFG para sondar a orientação interfacial de anéis de tiofeno, os quais estão presentes na estrutura do polímero semiconductor poli-(3-hexiltiofeno) deuterado (d-P3HT) utilizado na construção de OFETs (do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*). Nesses OFETs (Figura 15.8.8), o material dielétrico utilizado foi SiO_2 ou SiO_2 funcionalizado, ou seja, foram utilizados dielétricos com diferentes energias de superfície, visando compreender por que a funcionalização interfacial origina maior mobilidade de carga nos OFETs. Tem-se que a interface dielétrico/semicondutor de OFETs constitui a camada ativa para o transporte de carga durante o

funcionamento do dispositivo, e por isso compreender como é a orientação e/ou organização do polímero nesta região é de fundamental importância para que a performance de OFETs possa ser melhorada de forma racional.

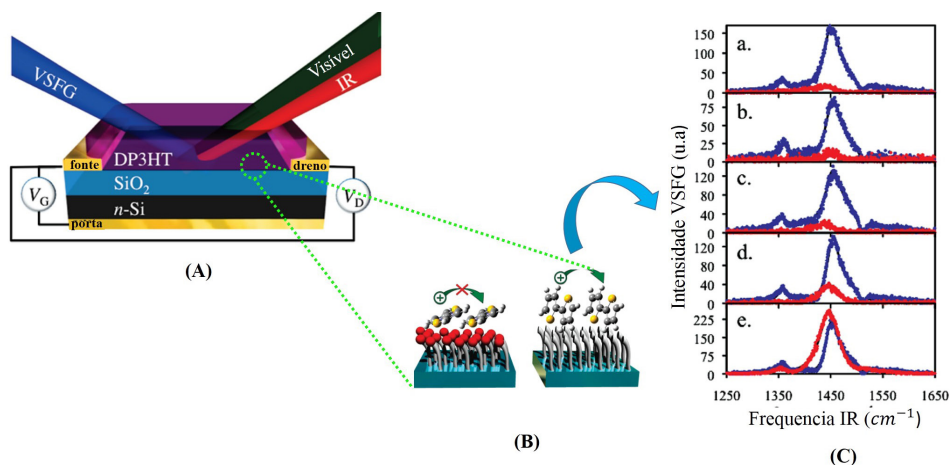


Figura 15.8.8 – (A) Representação esquemática do tipo de OFET estudado por Anglin e colaboradores; (B) Esquema das orientações dos anéis de tiofeno na interface dielétrico/semicondutor com baixa (terminação cinza) e alta (terminação vermelha) energia de superfície; e (C) Espectros SFG com polarização ssp (azul) e sps (vermelho) dos estiramentos C=C do d-P3HT em função do aumento da energia de superfície do dielétrico (a. → e., maior → menor). Figura adaptada com a autorização da referência.²⁴

Os espectros SFG revelaram que as mobilidades de carga elevadas observadas para o d-P3HT nos dielétricos funcionalizados com baixa energia de superfície estão diretamente relacionadas com as orientações relativas do momento dipolar ($\frac{\partial \mu}{\partial Q}$) associado ao estiramento simétrico das ligações C=C presentes no anel de tiofeno. Utilizando diferentes condições de polarização para os feixes SFG, visível e infravermelho, foi possível investigar separadamente a contribuição dos dipolos que estavam orientados na ortogonal (com polarização ssp – s para o feixe SFG, s para o feixe visível e p para o feixe infravermelho) e paralelamente (com polarização sps – s para o feixe SFG, p para o feixe visível e s para o feixe infravermelho) à superfície do substrato. Conforme pode ser verificado na Figura 15.8.8, à medida que a energia superficial dos dielétricos funcionalizados diminui (sequência de espectros a.–d. na Figura 15.8.8), o sinal SFG obtido utilizando uma polarização sps (em vermelho na Figura 15.8.8), referente ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel tiofeno (1450 cm⁻¹), apresentou uma tendência de aumento geral em relação ao sinal obtido utilizando polarização ssp (em azul na Figura 15.8.8), o qual não variou significativamente para os diferentes dielétricos utilizados. No caso da polarização sps, o aumento mais significativo ocorreu para o OFET construído com o SiO₂ funcionalizado com flúor, de menor energia superficial (Figura 15.8.8, espectro e.). Os autores concluíram que a orientação do anel de tiofeno tem uma conexão direta com o desempenho dos OFETs. Foi observado que os OFETs apresentam melhor desempenho quando os anéis tiofeno

estão orientados com as faces paralelas entre si, com o plano dos anéis orientados perpendicularmente em relação ao material dielétrico. Essa configuração favorece o empilhamento π ao longo do plano do substrato e, conseqüentemente, também favorece a mobilidade de carga no dispositivo. Tem-se que, conforme a energia de superfície do dielétrico diminui, os anéis de tiofeno tendem a interagir entre si e não com a superfície do dielétrico, favorecendo o alinhamento das nuvens eletrônicas dos anéis.

Esses exemplos permitem demonstrar que a espectroscopia SFG é uma técnica muito interessante para investigar reorientações estruturais superficiais de sistemas poliméricos em diferentes ambientes, sendo, portanto, uma ferramenta muito poderosa e versátil para o estudo de diferentes interfaces poliméricas.

REFERÊNCIAS

1. Shen YR *Nature* 337, 519-525 (1989)
2. Y. R. Shen, *Fundamentals of Sum-frequency Spectroscopy*, Cambridge University Press, 2016, ISBN 978-1-107-09884-8
3. Christopher T. Williams & David A. Beattie *Surface Science* 500 (2002) 545–576
4. Lambert AG, Davies PB, & Neivandt DJ *Appl Spectrosc Rev* 40(2):103-145 (2005)
5. Y. R. Shen *J. Chem. Phys.* 153, 180901 (2020);
6. R. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd Edition, Academic Press, 2008 ISBN: 9780123694706
7. J F McGilp (1996) *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 1812-1821 (1996)
8. RW Field, E. Hirota, JP Maier & S. Tsuchiya, *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*, Scientific Publishers, 1996, ISBN 978-0632042173
9. B. Schrader, ed., *Infrared and Raman Spectroscopy – Methods and Applications*, VCH, Weinheim, 1995, ISBN 3527264469
10. Guyot-Sionnest P, Hunt JH, & Shen YR *Phys Rev Lett* 59(14):1597-1600 (1987)
11. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz & J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, 2008, ISBN 978-0495114789
12. Miranda PB, Pflumio V, Saijo H, & Shen YR *Thin Solid Films* 327:161-165 (1998)
13. D. Volpati et al., *Advances in Colloid and Interface Science* 207 (2014) 199–215;
14. R. O. Pedro et al., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 192 (2020) 111048

15. Takeshita, N.; Okuno, M.; Ishibashi, T.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 2060.
16. Alex G. Lambert, Paul B. Davies, David J. Neivandt. *Applied Spectroscopy Reviews* (2004) 103-145
17. Silva, H. S.; Uehara, T. M.; Bergamaski, K.; Miranda, P. B.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, 8, 3399.
18. Silva, H. S.; Miranda, P. B.; *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 10068.
19. Paulo A. Raymundo-Pereira, Rafael de Oliveira Pedro, Olivia Carr, Matias E. Melendez, Angelo L. Gobbi, Maria Helena de Oliveira Piazzetta, André L. Carvalho, Rui M. Reis, Paulo B. Miranda, and Osvaldo N. Oliveira, Jr, *J. Phys. Chem. C* 125, 498-506 (2021).
20. Heurison S. Silva, Fábio J. S. Lopes, and Paulo B. Miranda, *J. Chem. Phys.* 145, 104902 (2016)
21. Heurison S. Silva and Paulo B. Miranda, *Langmuir* 32, 9950-9959 (2016)
22. Xiaolin Lu, Chi Zhang, Nathan Ulrich, Minyu Xiao, Yong-Hao Ma, and Zhan Chen, *Anal. Chem.* 89, 466-489 (2017)
23. Chen Q., Zhang D., Samorjai G. & Bertozzi C. R. (1999) *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 446-447 (1999)
24. Anglin T. C., Speros C. J. & Massari A. M. (2011) *J. Phys. Chem.*, 115, 16027-16036 (2011)

SOBRE OS AUTORES



Claudia Santana Gonçalves Ferreira: Mestranda em Ciência e Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Bacharel em Química com ênfase em Materiais pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP, 2021). Possui experiência em físico-química orgânica e síntese e caracterização de novos materiais poliméricos. A partir de 2021, passou a atuar na aplicação de espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces.



Marcos da Silva Sousa: Doutorando em Física Teórica e Experimental no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP, 2021). Licenciado em Física (2017) e mestre em Ciência de Materiais (2019) pela Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT, Campos do Araguaia). Possui experiência com físico-química de interfaces com ênfase em eletro molhamento, filmes layer-by-layer, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. A partir de 2020, passou a atuar na aplicação de espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces de dispositivos eletrônicos orgânicos.



Diogo Volpati: Licenciatura em Física pela FCT-UNESP de residente Prudente-SP, com mestrado e doutorado em Ciência & Tecnologia de Materiais pelo programa POSMAT-UNESP. Durante a pós-graduação realizou estágios na University of Windsor (Canada) na área de espectroscopia vibracional e eletrônica. Pós-doutorados no IFSC-USP (Brasil), na Durham University (Inglaterra) (BEPE/FAPESP) e na Mittuniversitetet (Suécia). Experiência empresarial na Sol Voltaics AB com filmes formados a partir de coloides contendo nanofios III-V de semicondutores inorgânicos. Atualmente, é pesquisador na Lund University-SE trabalhando com desenvolvimento de nanotubos para transfecção celular. Interessado em pesquisa interdisciplinar focada em superfícies e interfaces, nanofabricação e suas consequências no desempenho final de dispositivos como fotovoltaicos, biossensores, sistemas miméticos etc.



Paulo Barbeitas Miranda: Professor Associado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP). Bacharel em Física (1991) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1991). Mestre (1994) e Doutor (1998) em Física pela University of California – Berkeley, onde trabalhou com espectroscopia não linear de interfaces. Realizou pós-doutoramento na University of California – Santa Barbara, onde trabalhou com espectroscopia ultrarrápida de polímeros conjugados. Foi contratado como Professor Doutor no IFSC-USP em 2003, onde tornou-se Professor Associado em 2015. Vem atuando principalmente em físico-química de interfaces, utilizando espectroscopia não linear para estudar o arranjo molecular em superfícies e interfaces (adsorção de polieletrólitos, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, monocamadas automontadas, eletrocatalise e interação de água e óleo com minerais).

RESPOSTAS DOS EXERCÍCIOS PROPOSTOS

Cap. 1

Questão 1

A nanociência é o estudo e conhecimento dos fenômenos que envolvem a manipulação, seja no desenho, controle e modificação dos materiais nas diferentes escalas (atômica, molecular e macromolecular), estando relacionada às diversas áreas do conhecimento (engenharia, física, química, biologia, eletrônica, computação, medicina). A nanotecnologia diz respeito à produção, caracterização e aplicação dos nanomateriais nas mais diferentes áreas.

Questão 2

A principal diferença entre os tipos de nanomateriais 0D, 1D, 2D e 3D está na quantidade (0, 1, 2, 3) de dimensões (x, y, z) do material formado que se encontra na escala macrométrica. Assim, nanomateriais 0D possuem zero dimensões na escala macro, ou seja, todas as suas dimensões estão na escala nanométrica. Já os nanomateriais 1D possuem uma dimensão na escala macrométrica (e duas na escala nanométrica), os 2D possuem duas dimensões na escala macrométrica (e uma na escala nanométrica), enquanto os nanomateriais 3D podem ser formados pelo arranjo de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou estruturas porosas 3D.

Questão 3

O método *bottom-up* consistem na produção de nanoestruturas a partir da escala atômica ou nanoescala. São estruturas construídas átomo a átomo, ou molécula por molécula, ou mesmo através de aglomerados de átomos ou moléculas. Já a abordagem *top-down* é baseada na obtenção de nanomateriais a partir do material na escala macroscópica, ou seja, a produção das nanoestruturas se dá a partir do “macro para o nano”.

Exemplos de técnicas de nanoestruturação pela abordagem *top-down*: técnicas de litografia e moagem.

Exemplos de técnicas de nanoestruturação pela abordagem *bottom-up*: técnicas de síntese e técnicas de formação de filmes finos por automontagem (*Layer-by-Layer*, *Self-Assembled monolayers*, Filmes de Langmuir).

Questão 4

Materiais estruturados na escala nanométrica possuem suas propriedades dependentes do tamanho e formato do material, sendo assim, a nanoestruturação influencia nas propriedades químicas, elétricas, mecânicas e ópticas do material.

Questão 5

- 1- Obtenção de nanofibras poliméricas através da técnica de eletrofiação.
 - 2- Obtenção de filmes finos poliméricos pela técnica de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) ou Langmuir-Schaeffer (LS).
 - 3- Obtenção de nanoestruturas poliméricas pela técnica de ablação por laser.
 - 4- Obtenção de nanopartículas poliméricas através de síntese química ou método sol-gel.
 - 5- Obtenção de filmes finos poliméricos pela técnica de monocamadas automontadas por adsorção física (filmes *Layer-by-Layer*) ou por *Self-Assembled monolayers* (SAMs).
-

Cap. 2

Questão 1

Polímero é uma substância composta de macromoléculas, que são moléculas de alta massa molecular relativa, cuja estrutura compreende essencialmente na repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa. Oligômero é uma molécula de massa molecular relativa intermediária, cuja estrutura compreende essencialmente uma pequena pluralidade de unidades derivadas, de fato ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa inferior. Monômero é uma molécula que pode sofrer polimerização, contribuindo assim, com unidades constitucionais à estrutura essencial de uma macromolécula. Mero é a maior unidade constitucional contribuída por uma única molécula de monômero para a estrutura de uma macromolécula.

Questão 2

Termoplásticos: Polímeros que sofrem uma transformação reversível ao se variar a temperatura, ou seja, quando são submetidos a um aumento de temperatura, estes ficarão amolecidos e serão capazes de serem remoldados. Elastômeros: Polímero que exhibe elasticidade semelhante à borracha, que quando submetidos a tensões trativas

possuem grande capacidade de deformação, a pelo menos 200% do seu tamanho original, e quando estas tensões são cessadas, são capazes de recuperar toda a deformação sofrida. Termofixos: é um pré-polímero (macromolécula capaz de sofrer polimerização adicional, ou seja, macromolécula em estágio intermediário de polimerização) quando em um estado sólido macio ou viscoso que muda irreversivelmente em uma rede de polímero infusível e insolúvel através do processo de cura, devido a capacidade de gerar ligações cruzadas. Ao serem submetidos a um aquecimento, eles não serão amolecidos e, portanto, não podem ser remoldados. Fibras: Material com razão de aspecto (L/D), que é a relação entre o comprimento L e o diâmetro da fibra, superior a pelo menos 100.

Questão 3

Não. Para uma molécula de baixa massa molar ser considerada um monômero ela precisa apresentar funcionalidade igual ou superior a 2. Funcionalidade é o número de sítios disponíveis em um monômero para ligações com outras moléculas sob as condições específicas da reação de polimerização, ou seja, número de ligações covalentes que um monômero pode formar com outros reagentes.

Questão 4

Polímeros biodegradáveis: De acordo com recomendações da divisão de Polímeros da IUPAC publicadas em 2012, são suscetíveis à degradação por atividade biológica, reduzindo a massa molar das macromoléculas que constituem a substância. Polímeros biobaseados: A divisão de Polímeros da IUPAC definiu polímeros biobaseados como compostos derivados, total ou parcialmente, de produtos biológicos provenientes de biomassa (substâncias orgânicas produzidas por sistemas vivos que são exploráveis como materiais). É importante ressaltar que um polímero biobaseado não necessariamente é biodegradável. Bioplásticos: A European Bioplastics define bioplásticos como um polímero biobaseado e/ou que apresente características biodegradáveis.

Questão 5

Polimerização em cadeia (poliadição)	Polimerização em etapas (policondensação)
Necessita de um iniciador para ocorrer	Ocorre sem a presença de um iniciador
Massa molar elevada é alcançada logo no início da reação	Massa molar cresce lentamente com o tempo de reação
Centro ativo é uma insaturação	Centro ativo é um grupo funcional
Todos os átomos dos monômeros estão presentes no polímero	Nem todos os átomos dos monômeros estão no polímero formado
Geralmente produz cadeia carbônica	Geralmente produz cadeia heterogênea

Questão 6

Cadeias lineares e ramificadas: O polietileno (PE) é um exemplo de polímero que pode apresentar as variações de cadeia, a depender do tipo e condições de polimerização utilizada. Os principais tipos de polietileno utilizados são o de alta densidade

(PEAD), que é um polímero de cadeia linear, e o de baixa densidade (PEBD), que é um polímero de cadeia ramificada. Isomerismo espacial: O isomerismo espacial ou estereoisomerismo para os polímeros está, principalmente, focado na presença de isômeros cis-trans e de enantiômeros. Um exemplo é o polímero derivado do isopreno, que possui dois isômeros espaciais: o cis-1,4-poliisopreno, também chamado de borracha natural, o qual é um material mole e grudento no seu estado não vulcanizado; e o trans-1,4-poliisopreno, comumente denominado de gutta-percha, sendo um material não grudento e muito mais duro.

Questão 7

Quanto maior a quantidade de ligações cruzadas em um polímero, maior será o seu ponto de amolecimento ou fusão, chegando a tornar o material infusível.

Questão 8

Ver tópico 2.6

Cap. 3

Questão 1

Desde sua criação, no início do século XX, os materiais formados por polímeros sintéticos (principalmente à base de petróleo) se tornaram praticamente onipresentes. Estima-se que a produção anual em 2018 foi de 400 milhões de toneladas, acumulando mais de 8 bilhões de toneladas desde seu desenvolvimento. Alguns dos motivos para essa produção elevada consistem na facilidade de obtenção e de processamento, bem como sua durabilidade e versatilidade nas aplicações. No entanto, justamente essa durabilidade, associada à fonte de matéria-prima (petróleo), são considerados grandes problemas atualmente: estima-se que 1 kg de plástico, ao ser incinerado, produza cerca de 2,8 kg de dióxido de carbono, principal gás do efeito estufa.

Nesse sentido, biopolímeros se tornam fontes mais viáveis, pois são produzidos a partir de fontes renováveis (como amido, celulose e quitina), reduzindo o impacto da liberação de carbono na atmosfera. Além disso, uma das suas propriedades consiste na biodegradabilidade, reduzindo os impactos do acúmulo de plástico (e microplásticos) no meio ambiente. Além de mais fácil reciclagem, muitos biopolímeros são compostáveis, auxiliando na renovação da biomassa.

Leia mais em:

Gowthaman, N. S. K.; Lim, H. N.; Sreeraj, T. R.; Amalraj, A.; Gopi, S. In *Biopolymers and their Industrial Applications*; Elsevier Inc., 2021; pp. 351–372.

Questão 2

Muitos biopolímeros, como celulose e quitina, são difíceis de processar em solventes comuns, como água. Com isso, diversas formas de modificação (ou derivatização)

química foram e são estudadas com objetivo de melhorar o processamento desses polímeros. Reações como carboximetilação, hidroxipropilação e até mesmo quaternização são responsáveis por introduzir e/ou modificar os grupos funcionais desses polímeros. Um exemplo de modificação química para alteração de solubilidade consiste na quitosana, que costuma ser solúvel somente em meios ácidos (pH abaixo de 4), devido à protonação de seus grupos amino. No entanto, é possível introduzir grupos contendo nitrogênio permanente carregado (como cloreto de glicidiltrimetilamônio), o que confere solubilidade à quitosana em ampla faixa de pH (desde ácidos até básicos).

Além de melhorar a processabilidade de biopolímeros, as modificações químicas podem ser úteis para conferir diferentes propriedades mecânicas, térmicas e alterar perfis de biodegradabilidade. Um exemplo consiste na hidrólise de polissacarídeos (como celulose e quitina) para formação de nanofibras e nanocristais (whiskers).

Leia mais em:

Olatunji, O. *Natural Polymers*; Springer, 2016.

Santos, D. M. dos; Bukzem, A. de L.; Campana-Filho, S. P.; *Carbohydr. Polym.* 2016, 138, 317.

Questão 3

Os biopolímeros podem ser processados por diversas técnicas, a depender do tipo de aplicação e das características desejadas. Alguns exemplos:

- Manufatura Aditiva (impressão 3D), que permite uma variedade enorme na forma e áreas de aplicação, além de produzir poucos resíduos;
- Nanofibras, através de técnicas como eletrofiação e fiação por sopro, produzindo não tecidos com diversas propriedades, desde filtração de partículas até curativos inteligentes;
- Filmes, membranas e hidrogéis, de fácil processamento e produção de materiais com diversa faixa de porosidade, interação com solventes e permeabilidade seletiva.

As vantagens de se processar biopolímeros consistem na variedade de matérias-primas disponíveis, com diferentes grupos funcionais e possibilidades de derivatização, além de sua biodegradabilidade e menor impacto ambiental.

Leia mais em:

Olatunji, O. *Natural Polymers*; Springer, 2016.

Thomas, S.; Ninan, N.; Mohan, S.; Francis, E. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends and IPNs*; 2012.

Questão 4

A formação de não tecidos a partir de técnicas como eletrofiação e fiação por sopro é de elevado interesse devido à ampla aplicação de materiais à base de nanofibras. Esse potencial de aplicação associado às diferentes propriedades dos biopolímeros tornam inevitável o esforço de se processá-los a partir dessas técnicas.

No entanto, soluções poliméricas tendem a apresentar elevada viscosidade, e, dependendo do biopolímero, pouca carga (necessária para eletrospiação). Com isso, estudos visando modificar propriedades das soluções poliméricas são bastante importantes, seja a partir de modificações químicas, como também de formação de blendas, com intuito de facilitar a processabilidade pelas técnicas de fiação.

Leia mais em:

Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*; World Scientific: Singapore, 2005.

Homayoni, H.; Ravandi, S. A. H.; Valizadeh, M.; *Carbohydr. Polym.* 2009, 77, 656.

Brown, T. D.; Vaquette, C.; Hutmacher, D. W.; Dalton, P. D.; *Concise Encycl. Biomed. Polym. Polym. Biomater.* 2017, 506.

Chauhan, N.; Meghwal, K.; Juneja, P.; Punjabi, P.; *Handb. Encapsulation Control. Release* 2015, 1311.

Questão 5

Whiskers são elementos cristalinos com estrutura uniforme alongada que podem ser obtidos a partir de polissacarídeos semicristalinos, como celulose, quitina, quitosana e amido, os quais possuem domínios cristalinos e amorfos. Em geral, são obtidos via hidrólise ácida desses biopolímeros, a qual ocorre predominantemente nos domínios amorfos e resulta na produção de fragmentos solúveis que são eliminados por lavagens, enquanto os domínios altamente cristalinos são pouco afetados. Geralmente, esses materiais são obtidos como dispersões aquosas diluídas, mas também podem ser obtidos como sólidos via liofilização das suspensões.

Os *whiskers* de biopolímeros também são conhecidos como bionanocristais, partículas cristalinas nanométricas, nanocristais de polissacarídeos ou até mesmo como microfibrilas, microcristais ou microcristalitos, apesar de suas dimensões se encontrarem predominantemente em escala manométrica. Os *whiskers* de polissacarídeos têm sido utilizados como reforço em nanocompósitos poliméricos devido às suas excelentes propriedades intrínsecas, como dimensão nanométrica, alta área de superfície, biodegradabilidade, atoxicidade, baixa densidade, resistência à tração, alta rigidez e fácil modificação conferida pela grande quantidade de grupos hidroxila de superfície.

Leia mais em:

Huang, J.; Chang, P. R.; Lin, N.; Dufresne, A. *Polysaccharide-based Nanocrystals*; Wiley: Weinheim, 2015.

Questão 6

Os diferentes biopolímeros apresentados, com variadas estruturas e propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas, além de biodegradabilidade e biocompatibilidade, conferem aos biopolímeros diversas possibilidades de aplicações, por exemplo:

· Indústria alimentícia, através de emulsificantes e estabilizantes e também formação de alimentos funcionais (como exemplo alimentos reguladores de colesterol);

- Aplicações biomédicas e farmacológicas, na formação de curativos inteligentes, *scaffolds* para regeneração celular e liberação controlada de fármacos;
- Ambiental, através da formação de filmes e membranas para filtração de poluentes, bem como adsorção de íons metálicos, corantes e fármacos. Além disso, podem ser utilizados em embalagens biodegradáveis;
- Cosméticos, como aditivos de hidratantes, xampus e cremes dentais.

Leia mais em:

Patil, A.; Ferritto, M. S.; ACS Symp. Ser. 2013, 1148, 3.

Morganti, P.; Yudin, V. E.; Morganti, G.; Colte, M. B.; Cosmetics 2020, 7.

Cap. 4

Questão 1

- a) Nanocompósitos poliméricos são materiais formados pela combinação de uma fase polimérica (matriz) e um material disperso que tenham pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, visando combinar as propriedades de ambos os materiais para se obter um material final com propriedades diferenciadas e que não seriam possíveis de serem obtidas utilizando os materiais originais de forma isolada.
- (b) Partícula, fibras ou folhas/placas.

Questão 2

a) A utilização da montmorilonita na composição do nanocompósito deve proporcionar uma melhoria nas propriedades mecânicas do polímero pelo fato de ser uma nanoargila e um composto lamelar. Devido às propriedades da montmorilonita, o nanocompósito também deve demonstrar melhoria das propriedades térmicas. De fato, conforme reportado em artigos científicos, a resistência à tração, por exemplo, aumentou de 68,6 MPa para 97,2 MPa após a adição da montmorilonita à matriz polimérica, assim como a temperatura de deflexão térmica aumentou de 65 °C para 152 °C.

b) No meio reacional foram adicionadas as nanoestruturas e os monômeros e o iniciador. Portanto, a polimerização ocorreu na presença das nanoestruturas. Dessa forma, o nanocompósito foi obtido através do método de polimerização *in situ*.

Questão 3

a) Os nanomateriais geralmente utilizados para melhorar as propriedades elétricas de um polímero isolante podem ser, por exemplo, nanomateriais à base de carbono (como nanotubos e óxido de grafeno reduzido) e/ou nanopartículas metálicas, por apresentarem elevada condutividade elétrica.

b) O PVA é um polímero facilmente solúvel em água. Dessa maneira, alguns nanomateriais à base de carbono, como grafeno ou nanotubos de carbono poderiam apre-

sentar dificuldade na preparação dos nanocompósitos, uma vez que são dificilmente dispersos em meio aquoso, prejudicando a dispersão uniforme das nanoestruturas na matriz polimérica. Dessa forma, um nanocompósito com nanopartículas metálicas seria uma opção mais viável de ser sintetizada para a aplicação pretendida. Nesse caso, as nanopartículas poderiam ser obtidas através de um precursor (por exemplo, um sal) na presença do polímero em meio aquoso. Assim, o método de preparação seria de síntese de nanopartículas *in situ*.

Questão 4

Nanocompósitos apresentam grande versatilidade em termos de composição, morfologia, propriedades físico-químicas e biológicas, o que os torna materiais promissores para diversas aplicações. Na área biomédica, as propriedades dos nanocompósitos devem ser ajustadas de modo a mimetizar as características do tecido saudável, apresentando aspectos mecânicos, funcionais e estruturais que favoreçam o processo de regeneração. À essa estrutura podem ser incorporados fármacos capazes de auxiliar no processo de regeneração e simultaneamente reduzir o risco de infecções e controlar o processo inflamatório, sendo que a liberação destes compostos ativos pode ser desencadeada por estímulos externos (ex. luz, campo magnético, ultrassom) e internos (ex. pH). Adicionalmente, materiais como óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono podem ser incorporados em matrizes poliméricas para dar origem a materiais nanocompósitos capazes de conduzir corrente elétrica, o que é importante para a regeneração de tecidos, como o neural e cardíaco. É importante enfatizar que o uso de nanocompósitos no campo biomédico requer a otimização da carga de nanomateriais que compõem a fase dispersa de modo a resultar em estruturas que apresentam propriedades físico-químicas e mecânicas adequadas para aplicação pretendida, sem comprometer a biocompatibilidade do material.

Questão 5

a) Podem ser utilizadas nanopartículas metálicas, como de prata e ouro, nanofibras de carbono, grafeno, entre outros.

b) Estabilização estérica.

c) Caracterização da morfologia, como a microscopia eletrônica de varredura – MEV, caracterização da composição química, como a espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, caracterização dos eventos térmicos, como a técnica de calorimetria exploratória diferencial – DSC, caracterização das propriedades elétricas, como a espectroscopia de impedância elétrica.

Cap. 5

Questão 1

(c).

Questão 2

Usar relações geométricas para demonstrar que a área superficial de uma gota esférica é menor que outra geometria de mesmo volume, e correlacionar com a tensão superficial e a energia livre.

Questão 3

A diminuição levaria ao aumento da área interfacial total do sistema, que tende a ser minimizada por questões energéticas. Além disso, a pressão de Laplace aumenta cada vez mais com a redução do diâmetro da gota, tornando cada vez mais difícil diminuí-la.

Questão 4

Sim, é possível, e são os sistemas two-phase aqueous, obtidos principalmente pela separação de fase segregativa entre diferentes polímeros hidrossolúveis.

Cap. 6

Questão 1

a) Visando a produção de mantas espessas para aplicação direta em feridas, um método adequado seria a fiação por sopro em solução, por ser um método com alta taxa de produção e possibilidade de escalonamento para produção em larga escala.

b) Um método simples e econômico para a produção de fibras individuais com polímeros viscoelásticos é o método de puxamento. As fibras são formadas por meio da suspensão da solução polimérica por finas hastes e conectadas ao substrato de interesse.

c) Nanofibras compostas por polímeros condutores para emprego em sensores podem ser obtidas com sucesso por meio da técnica de eletrofiação, possibilitando maior controle do diâmetro das fibras, da área de deposição e também da homogeneidade das nanofibras.

Questão 2

a) Sendo esse polímero solúvel em uma faixa de 1 a 12%, o operador está provavelmente usando uma concentração muito baixa, combinada ainda com um valor de tensão relativamente baixo. Estratégia 1: O operador poderia aumentar a concentração do polímero em solução, mantendo os demais parâmetros fixos. Estratégia 2: O operador poderia aumentar a concentração do polímero em solução em combinação com o aumento da tensão, mantendo os demais parâmetros fixos.

b) O operador está usando uma solução concentrada de PLA. Estratégia 1: Diminuir a concentração do polímero em solução, mantendo os demais parâmetros fixos. Estratégia 2: Manter os parâmetros de solução e ambientais fixos e explorar diferentes valores de tensão. Inicialmente, o operador poderia considerar valores de tensões mais elevados, o que poderia levar ao aumento das forças eletrostáticas repulsivas no jato polimérico, devido à maior intensidade do campo elétrico gerado.

c) O operador está usando um sistema com uma tensão elevada e uma pequena distância entre a agulha e coletor. Estratégia 1: A formação de regiões filmogênicas no coletor e a obtenção de mantas com aspecto úmido relacionam-se com a presença de solvente residual. O operador deverá aumentar a distância entre a agulha e o coletor, em vista de fornecer um maior tempo para a evaporação do solvente e, ainda, conseqüentemente diminuir o valor do campo elétrico visando a estabilização do jato. Estratégia 2: O operador pode manter a distância fixa, porém usar tensões menores, o que pode estabilizar o jato polimérico e desacelerar o mesmo, fornecendo maior tempo para evaporação do solvente.

d) O operador poderia utilizar DMF como cossolvente. Sistemas de solvente contendo DMF (alto ponto de ebulição) possuem uma menor taxa de evaporação em comparação ao clorofórmio, o que melhoraria a instabilidade na ponta da agulha.

Questão 3

Cross-linking com glutaraldeído e silanização. No artigo de Kumar e colaboradores (doi: 10.1016/j.cej.2018.12.029) podem ser encontradas outras estratégias para modulação da molhabilidade de nanofibras de PVA.

Questão 4

a) Técnica de caracterização estrutural/química: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação e diferenciação dos modos vibracionais do acetato de celulose, especificamente a banda da carbonila entre 1.720 e 1.740 cm^{-1} , e dos modos vibracionais do óxido de cobre na região entre 400 e 650 cm^{-1} . Técnica de caracterização térmica: Análise termogravimétrica para avaliação do comportamento térmico das mantas e avaliação da porcentagem de massa remanescente no intervalo de temperatura entre 600 e 1.000 °C para identificação da presença do CuO. A manta de PVP com acetato de celulose deverá sofrer completa degradação em temperaturas acima de 500 °C.

b) O emprego da microscopia eletrônica de varredura utilizando-se o modo de elétrons retroespalhados e também da microscopia eletrônica de transmissão possibilitam a identificação das nanopartículas de CuO por meio da diferença de contraste nas imagens, o que é resultante das diferentes massas moleculares e quantidade de material, respectivamente. As análises de EDS permitem a identificação dos elementos presentes na amostra possibilitando a determinação da composição de cada amostra e assim a sua diferenciação.

Questão 5

a) Para aplicações biomédicas os polímeros policaprolactona e poli(ácido láctico-co-ácido glicólico) são os mais adequados por serem biocompatíveis e c biodegradáveis.

b) A poliamida 6 e a poliácridonitrila são exemplos de polímeros bastante empregados para desenvolvimento de membranas para remoção de contaminantes em água. Esses polímeros apresentam estabilidade química e térmica, resistência a diferentes solventes e propriedades mecânicas adequadas para a produção de membranas.

c) A polianilina vem sendo muito empregada para desenvolvimentos de fibras para aplicações em energia por ser um polímero condutor. Já o fluoreto de polivinilideno e seus copolímeros apresentam propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas eficientes para captação de energia, além de ser flexível, apresentar baixa constante dielétrica, resistência química e alta resistência mecânica.

Cap. 7

Questão 1

Nos equipamentos de hemodiálise, a força motriz para a difusão é a diferença de concentração entre o sangue do paciente e o líquido de diálise, enquanto no filtro veicular é a diferença de pressão exercida pela bomba de combustível.

Questão 2

Como a membrana foi recoberta com resina epóxi, somente uma face está apta a sorver o líquido. Logo, utilizando-se a Equação (7.52), o valor de D é calculado como:

$$D = \frac{0,1968 \times (100 \times 10^{-6} \text{ m})^2}{1000 \text{ s}} = 1,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Para o valor de D calculado a partir da sorção nas duas faces, a Equação (7.51) resulta em:

$$D = \frac{0,0492 \times (100 \times 10^{-6} \text{ m})^2}{1000 \text{ s}} = 4,92 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Logo, a discrepância será dada por:

$$(4,92 \times 10^{-13} - 1,97 \times 10^{-12}) / (1,97 \times 10^{-12}) = -75\%$$

Ou seja, o valor de D será 75% menor em relação ao emprego correto do modelo.

Questão 3

Inicialmente devemos calcular o número de Knudsen (Kn), pela equação (7.39). Para a membrana MF:

$$Kn = 70 \times 10^{-10} / (2 \times 20 \times 10^{-6}) = 1,75 \times 10^{-4}$$

Para a membrana UF:

$$Kn = 70 \times 10^{-10} / (2 \times 2 \times 10^{-9}) = 1,75$$

Pelos valores encontrados, a membrana MF ($Kn < 0,001$) apresentará mecanismo de fluxo viscoso (Hagen–Poiseuille). Já para a membrana UF ($1 \leq Kn \leq 10$), o mecanismo será uma combinação de fluxo viscoso e difusão de Knudsen.

Questão 4

O modelo de Bruggeman (Equação 7.54) pode ser aplicado para valores de D . Assim, temos que:

$$\frac{1,25}{1,48} = (1 - \varphi)^{3/2}$$

Realizando os algebrismos necessários, tem-se que $\varphi = 0,11$. Logo, percebe-se que o modelo não é ideal para prever a difusão no sistema, uma vez que a redução no valor de D se deu com a inserção de apenas 1% de sepiolita.

Questão 5

A seletividade de um par gasoso pode ser obtida pela Equação (7.20). Logo, para a membrana de policarbonato:

$$S_{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)} = \frac{2,3}{0,5} = 4,6$$

Para a membrana contendo 10% de zeólita:

$$S_{\left(\frac{O_2}{N_2}\right)} = \frac{1,8}{0,4} = 4,5$$

Logo, podemos notar que a inserção de 10% de zeólita não alterou significativamente a seletividade do par O_2/N_2 , mas levou a uma redução na permeabilidade do O_2 . Calculando o valor teórico de zeólita incorporada pelo modelo de Bruggeman para o O_2 :

$$\frac{1,8}{2,3} = (1 - \varphi)^{3/2}$$

Realizando os algebrismos necessários, tem-se que $\varphi = 0,15$. Nesse caso, o modelo de Bruggeman apresentou um resultado mais aproximado para o teor de zeólita teórico, em comparação ao exercício anterior.

Cap. 8**Questão 1**

Quatro tipos de materiais são muito utilizados em filmes LbL, como polieletrólitos, nanopartículas, biomoléculas e dendrímeros.

Questão 2

Polieletrólitos são polímeros hidrossolúveis com cadeias moleculares contendo íons livres e contraíons carregados com carga oposta. Os íons livres acabam sendo responsáveis pela condutividade da solução e os polieletrólitos pode ser classificados como fracos ou fortes, e divididos em catiônicos, aniônicos ou não iônicos, considerando a carga da cadeia polimérica.

Questão 3

Dendrímeros são macromoléculas sintéticas, complexas com estrutura tridimensional regular e altamente ramificada. São tipicamente simétricas ao redor de um núcleo e muitas vezes se apresentam de forma esférica, semelhante à copa de uma árvore.

Questão 4

Nanopartículas podem ser caracterizadas por Difração de raios X, Espectroscopia de fóton elétrons excitados por raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Microscopia eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Questão 5

A fabricação de filmes LbL pode ser governada por interações intermoleculares Coulombianas, hidrofóbicas, der Van de Waals, ligações de hidrogênio, transferência de carga, reconhecimento biológico, e até mesmo ligações covalentes.

Questão 6

O gráfico de absorbância que indica um crescimento linear do filme com o número de bicamadas, pois este comportamento indica que uma mesma quantidade de material é adsorvida na superfície do substrato a cada bicamada depositada.

Questão 7

O tempo de adsorção de um material desconhecido pode ser determinado a partir do gráfico de cinética de crescimento, sendo construído a partir da posição do $\lambda_{\text{máx}}$ de uma banda de absorção característica do material de interesse em função do tempo de deposição. Nesse gráfico de cinética, o ponto da curva em que a saturação tem início é estabelecido como o tempo de imersão na solução de interesse para a fabricação do filme LbL.

Questão 8

As propriedades dependem das propriedades intrínsecas dos materiais compondo o filme LbL. Podemos citar características condutoras, isolantes, *self-healing*, resistência mecânica, hidrofílicas, hidrofóbicas e antichamas.

Questão 9

Espessura: elipsometria; Morfologia: microscopia eletrônica de varredura, micros-

copia confocal de varredura a laser e microscopia de força atômica; Propriedades Mecânicas e Térmicas: análise mecânica dinâmica e calorimetria de varredura diferencial.

Questão 10

Os filmes LbL podem ser aplicados na funcionalização e desenvolvimento de sensores e biossensores para diagnóstico de microrganismos patogênicos, zoonoses, e diferentes tipos de câncer. Eles podem também ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos cardiovasculares, curativos para cicatrização de feridas e enxertos ósseos, além da entrega controlada de fármacos.

Cap. 9

Questão 1

Analisando o modelo unificado, diversas soluções são possíveis.

A primeira solução possível é: alterar o regime de deposição. A velocidade de 5 mm/s tipicamente reside no regime de drenagem, em que a espessura aumenta com o aumento da velocidade. No entanto, como a velocidade já é a máxima, resta utilizar velocidades baixas no regime capilar. Pode ser que, devido ao solvente ser água, exista a necessidade de se adicionar um solvente mais volátil para aumentar a taxa de evaporação e favorecer a formação do filme e não ser necessário atingir velocidades tão baixas. Ou pode-se utilizar substrato e soluções aquecidos para aumentar ainda mais a taxa de evaporação.

Outra opção é alterar a tensão superficial mantendo o regime de drenagem para deposição. A tensão superficial é inversamente proporcional à espessura do filme líquido. Logo, diminuir a tensão superficial da água (72 mN/m) irá proporcionar um aumento da espessura. Para diminuir a tensão superficial, duas abordagens podem ser utilizadas. A primeira, é utilizar um surfactante, como aditivo. A escolha do surfactante deve ser ponderada tendo em mente que este permanecerá no filme seco juntamente com o polímero, ou seja, prefere-se usualmente um surfactante com baixa constante micelar crítica, de modo que uma pequena quantidade dele já é suficiente para causar a variação desejada na tensão superficial. A segunda opção é utilizar um solvente miscível em água, como acetona ou isopropanol. Via de regra, os solventes mais comuns existentes nos laboratórios de pesquisa possuem tensão superficial menores que a água. Logo, uma mistura desses solventes irá diminuir a tensão superficial sem deixar resíduos, como no caso do uso de um surfactante. Contudo, o uso de um cossolvente pode causar a precipitação do material. O uso de cossolventes pode ser interessante do ponto de vista industrial e ambiental pois, neste caso, se utilizaria apenas uma fração ao invés de se utilizar na totalidade da solução um solvente orgânico.

Outra possível solução é utilizar um aditivo para aumentar a viscosidade da solução. Novamente, como no caso do surfactante, o uso de um aditivo deve ser ponderado considerando que ele permanecerá no filme seco depositado.

Questão 2

Geralmente, o efeito de gota de café ocorre devido a um intenso fluxo capilar dentro da gota. Logo, diminuir esse efeito é desejável. Os métodos mais comuns são aumentar a temperatura de secagem ou do substrato, ou utilizar uma mistura de solventes com pontos de ebulição e viscosidades distintos.

Questão 3

Durante a formação do filme produzido por *drop casting*, alguns defeitos de fabricação são observados devido à secagem do filme. Há 5 tipos de defeitos:

a. Padrão gota de café, caracterizado pela secagem da gota ocorrer no raio de contato constante; pela evaporação do solvente ser maior do que no resto da gota e pela convecção de Marangoni ser menor que o escoamento capilar.

b. Pontual: formação de uma porção central de material, caracterizada quando a convecção de Marangoni é maior que o escoamento capilar e quando a gota seca num ângulo de contato constante em substratos hidrofóbicos

c. Padrão prende-solta: caracterizado pela formação de padrão gota de café em sequência.

d. Rachaduras: formação de rachaduras na superfície do filme, ocasionadas pela adesão ao substrato e o encolhimento do filme devido à evaporação do solvente.

e. Vilosidades: defeitos formados na superfície do filme devido à competição das tensões internas da gota.

Questão 4

As principais limitações na aplicação das técnicas *dip-coating* e *drop casting* estão relacionadas à homogeneidade do filme, já que os filmes produzidos por ambas as técnicas não permitem um rigoroso controle de espessura. Além disso, os filmes produzidos por ambas as técnicas podem apresentar desvantagens no processo de drenagem do filme, o que varia de acordo com o tipo de solvente utilizado na dissolução do polímero, além da viscosidade das soluções, tornando as técnicas menos utilizadas em escala industrial.

Questão 5

A elipsometria, a perfilometria e a microscopia de força atômica podem ser utilizadas para determinação de espessura de ambos os filmes. No caso de filmes *drop-casting*, a medida da espessura pode ainda ser realizada com a utilização de um micrômetro.

Cap. 10**Questão 1**

A primeira coisa a ser determinada é o solvente que será utilizado. O melhor solvente para o PVDF é a dimetilformamida (DMF), um solvente orgânico polar com fórmula química C_3H_7NO que apresenta miscibilidade em água e outros solventes orgânicos como a acetona, clorofórmio e etanol. O DMF apresenta ponto de ebulição de $153\text{ }^\circ\text{C}$ e é considerado um solvente de baixa volatilidade. É possível obter filmes de PVDF pela técnica de revestimento por centrifugação usando o DMF, porém, neste caso será necessário um tratamento posterior para a completa evaporação do solvente, como um tratamento em temperatura elevada ou em um ambiente a vácuo. Outra alternativa é usar uma mistura de solventes. Nesse caso, primeiro o PVDF é dissolvido completamente em DMF e depois pequenos volumes de outro solvente mais volátil, como acetona, por exemplo, podem ser adicionados enquanto o sistema permanecer completamente homogêneo, ou seja, até o ponto em que a adição do segundo solvente não interfira na solubilidade do polímero e seja completamente miscível com o solvente principal. Usando essa mistura de solventes, pode ser possível que todo o solvente seja evaporado durante a rotação do filme, sem a necessidade de uma etapa secundária. Para se obter filmes com diferentes espessuras podemos variar a concentração da solução, onde quanto mais concentrada, maior será a espessura do filme seco. Porém, a solubilidade do PVDF tem um limite, então, a partir de um certo valor de concentração, não é possível obter filmes mais espessos aumentando a concentração. Nesse caso, se o objetivo for obter filmes ainda mais espessos, então será necessário o crescimento de múltiplas camadas, até atingir o valor de espessura desejado. Quando crescemos camadas de um mesmo material em um filme, precisamos ter cuidado para que ao depositar a solução em cima de uma camada já existente, usando o mesmo solvente, essa nova camada não destrua completamente a anterior, e para isso a evaporação do solvente precisa ser relativamente rápida.

Questão 2

Revestimentos antirreflexo, revestimentos condutores, sensores.

Questão 3

Uma agulha varre o filme com uma determinada pressão e o aparelho registra um valor de altura em função da distância percorrida. Utilizando-se um risco no filme que atinja o substrato e varrendo-se uma distância que inclua a profundidade do risco, pela diferença entre o fundo do risco (altura zero) e a altura do filme, se determina a espessura.

Questão 4

Vantagens: simplicidade e possibilidade de obtenção de filmes finos. Desvantagens: grande perda de material e não pode ser adaptado a um processo contínuo.

Questão 5

A velocidade de rotação, a concentração da solução e a sua viscosidade.

Questão 6

Podem aparecer se houver pequenas bolhas na solução, por rápida evaporação do solvente ou por problemas de molhabilidade do substrato. No caso das bolhas, pode-se removê-las da solução antes da deposição do fluido sobre o substrato. Para o caso da rápida evaporação do solvente deve-se retardar a evaporação utilizando-se uma velocidade menor de rotação ou uma temperatura ambiente menor. Também pode-se trocar o solvente por um menos volátil ou utilizar uma mistura com um solvente menos volátil. Já se o problema for a molhabilidade do substrato, pode-se utilizar aditivos para modificar a tensão superficial do fluido ou se não for possível, modificar a energia de superfície do substrato.

Questão 7

Escoamento do fluido, mais importante no início do revestimento, e evaporação do solvente, mais importante no final do revestimento.

Questão 8

a) diminui; b) aumenta; c) aumenta.

Questão 9

Na deposição estática o fluido é espalhado sobre todo o substrato com o rotor parado. Na deposição dinâmica, o fluido é dispensado de uma só vez sobre o substrato rodando em baixa rotação.

Cap 11**Questão 1**

Nos processos de impressão há a transferência de um padrão pelo contato entre a ferramenta de impressão e o substrato. Já nos processos de revestimento, não existe contato entre a ferramenta e o substrato ou a formação de padrão. A deposição por spray é essencialmente uma técnica de revestimento, pois não apresenta contato do bico com o substrato ou formação de padrão. Embora o uso de máscaras permita a formação de um padrão, ainda assim não há o contato com o substrato.

Questão 2

O fluxo é $0,12 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Questão 3

A espessura molhada é $30,46 \text{ }\mu\text{m}$. A espessura seca é $1,523 \text{ }\mu\text{m}$.

Questão 4

Trama com 50 fios/cm .

Questão 5

Pela variação da tonalidade dos pontos é possível modificar a espessura do filme impresso. No processo de gravação do cilindro, a profundidade com que cada ponto é gravado resulta em um volume de tinta transferido para o substrato.

Cap 12**Questão 1**

Agentes anfifílicos são moléculas que contêm regiões polares e apolares, e adsorvem em interfaces entre uma fase polar e outra apolar, reduzindo a energia livre interfacial.

Questão 2

Filmes de Langmuir constituídos por lipídios e proteínas de membrana mimetizam a composição de biomembranas, como a citoplasmática e a mitocondrial. Assim, são modelos para uma das faces dessas bicamadas.

Questão 3

Franklyn espalhou uma colher de óleo sobre a água de um lago, e percebeu o efeito de calma sobre suas ondas devido à dispersão espontânea do óleo através da superfície. Foi uma das primeiras divulgações sobre formação de filmes monomoleculares sobre água.

Questão 4

A tensão superficial é proporcional à magnitude das forças intermoleculares, favorecendo a coesão molecular na superfície. Interações por ligações metálicas no mercúrio, por exemplo, são responsáveis pela sua alta tensão superficial.

Questão 5

O efeito Marangoni profere que as moléculas aderidas em interfaces tendem a se deslocar para regiões de maior tensão interfacial. Assim, a passagem de um suporte sólido de alta energia interfacial na interface ar-água, faz com que as moléculas que estão aderidas na superfície líquida na forma de filmes de Langmuir condensados, com baixa tensão superficial, se desloquem para o suporte sólido, minimizando a energia livre interfacial.

Questão 6

Em 1814, David Brewster, por experimentos de fenda dupla mostrou que há um determinado ângulo para o qual a luz com determinada polarização não era refletida, resultando no máximo de transmissão.

Questão 7

Para filmes em subfase aquosa, considerando o índice de refração para água e ar, o ângulo é 53°.

Questão 8

A microscopia no ângulo de Brewster possibilita visualizar a formação da monocamada e de domínios em tempo real com a pressão de superfície, permitindo uma análise detalhada da arquitetura do filme de Langmuir.

Questão 9

Quando a monocamada está em uma pressão superficial constante mantida pelas barreiras móveis, a monocamada pode ser transferida pelo método vertical ou horizontal. Pelo método vertical, denominado Langmuir-Blodgett, o substrato passa verticalmente pela monocamada. Pelo método de deposição horizontal, chamada Langmuir-Schaefer, o substrato toca horizontalmente a monocamada.

Questão 10

A taxa de deposição é a relação entre a variação da área da monocamada e a área depositada e indica a qualidade da transferência. A taxa igual ou próximas a 1 indica que a monocamada transferida tem a mesma área por molécula ocupada na interface ar-água, designando transferências bem-sucedidas de monocamadas estáveis e bem organizadas.

Questão 11

Para filmes tipo Y, o substrato deve ser hidrofílico e posicionados dentro da subfase, para tipo X, hidrofóbico e posicionado acima da monocamada.

Questão 12

A orientação e a compactação da monocamada (material anfílico e pressão de superfície), o tipo de substrato para a adesão, a temperatura, a composição e pH da subfase e a velocidade de deposição e secagem podem ser averiguados para assegurar a boa formação e reprodutibilidade dos filmes.

Questão 13

AFM pode varrer qualquer tipo de material, assim metais, semimetais, semicondutores e não condutores podem ser usados. Substratos de LB frequentemente usados para AFM são mica, silício e vidro, especialmente a mica, que apresenta maior homogeneidade, ou seja, é menos rugosa.

Cap 13**Questão 1**

Um aumento na energia do fóton (ou diminuição do comprimento de onda do laser) e da energia de ligação.

Questão 2

O processo de estruturação com pulsos ultracurtos se completa numa escala

significativamente mais longa que a duração do pulso, ou seja, de nanossegundos a microssegundos.

Questão 3

A energia do fóton de um laser operando em 400 nm é 3,1 eV. Dado que o material tem um *gap* de energia de 2,3 eV, o processo será de um fóton. Por se tratar de um processo de absorção de um fóton, a interação da luz com a matéria é linear. Portanto, não existindo um processo de interação não linear, não será possível estabelecer o confinamento da excitação no volume, não sendo assim possível a microfabricação volumetricamente confinada.

Para um laser operando em 1.030 nm, a energia do fóton correspondente será de 1,2 eV. Como o *gap* do material é de 2,3 eV, serão necessários dois fótons de 1.030 nm (1,2 eV) para promover a excitação do material. Por se tratar de uma interação não linear (absorção de dois fótons), neste caso, haverá confinamento da excitação e a microfabricação possibilita a obtenção de estruturas volumetricamente confinadas.

Questão 4

Quando um feixe de comprimento de onda λ é focalizado por uma objetiva de abertura numérica AN, seu raio no foco é dado por:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi AN} \sqrt{n^2 - AN^2}$$

Utilizando essa relação e expressando $\lambda = 0,775 \mu\text{m}$ para as AN dadas no enunciado temos:

$$w_0 = 1,46 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,25$$

$$w_0 = 0,89 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,40$$

$$w_0 = 0,56 \mu\text{m} \text{ para } AN = 0,60$$

Portanto, a objetiva de $AN = 0,25$ não poderia ser usada pois produziria uma mancha com espessura de $2,92 \mu\text{m}$ ($2w_0$), ou seja, maior do que a largura desejada. As demais objetivas resultariam em larguras de $1,78 \mu\text{m}$ e $1,12 \mu\text{m}$, portanto menores que a desejada, podendo então ser utilizadas fazendo sobreposição de varreduras.

Questão 5

A dependência não linear do processo de absorção de dois fótons com a intensidade incidente por si só já possibilita um confinamento abaixo do limite de difração, uma vez que o perfil de intensidade transversal do feixe ao quadrado ($I^2(r)$) é mais estreito que o perfil $I(r)$. Além disso, se o sistema for operado com intensidade muito próxima ao limiar de fotopolimerização, só a região central do perfil transversal de intensidade possibilitará a indução da polimerização, diminuindo ainda mais o limite dimensional das estruturas.

Questão 6

Para um processo de absorção de dois fótons, o coeficiente de absorção do material é dado por $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$. Portanto, a mudança no coeficiente de absorção da amostra será dada apenas por βI .

O coeficiente de absorção de dois fótons, β , é dado por

$$\beta = \frac{N\sigma_{A2F}}{h\nu}$$

Pelos dados do problema

$$N = 19,8 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3 = 19,8 \times 10^{24} \text{ moléculas/m}^3$$

$$\sigma_{A2F} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} = 1 \times 10^{-58} \text{ m}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$$

$$\lambda = 1.000 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$I = 1 \text{ GW/cm}^2 = 1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$$

Assim, calculando, tem-se:

$$\beta I = \frac{N\sigma_{A2F}}{h\nu} I = \frac{N\sigma_{A2F}\lambda}{hc} I = 0,1$$

Cap 14**Questão 1**

a) Ácido e base, respectivamente. A produção de estruturas do tipo placa, conforme verificado em eletromicrografias, está associada às características da etapa de condensação catalisada por ácido, onde há formação de estruturas pouco ramificadas e pouco densas, tendendo a se organizar na forma de cadeias longas e com fraca interação entre elas.

b) O tempo 1 será mais longo do que o tempo 2. Isso se deve às formações de espécies com fraco caráter nucleofílico em processo sol-gel catalisado por ácido. A presença de nucleófilos fracos leva à formação de estruturas alongadas e pouco densas, que necessitaram de mais tempo para atingir uma concentração suficientemente alta, levando à densificação, gelificação e precipitação da rede inorgânica.

Questão 2

a) Produção de sol-gel em matriz polimérica pré-formada. Para executar esse tipo de síntese é necessário levar em consideração fatores como:

i. Compatibilidade entre a matriz polimérica e etanol, visto esse ser o solvente produzido e liberado durante o processo sol-gel (ao partirmos de TEOS precursor de sílica);

ii. Escolha de solvente capaz de permitir a miscibilidade das fases inorgânica e orgânica;

iii. A temperatura deve ser adequada para garantir a fluidez do polímero, mas sem afetar as propriedades desejadas para as nanopartículas produzidas;

iv. A velocidade de agitação deve ser adequada, tal como a temperatura; e

v. A presença ou não de grupos funcionais, tanto na matriz polimérica quanto nas nanopartículas, capazes de facilitar ou dificultar a interação entres os materiais.

b) A alternativa mais adequada seria a funcionalização C, pois o aumento da cadeia carbônica, promove o aumento da afinidade por compostos orgânicos de caráter lipossolúvel e, conseqüentemente, hidrofóbico. Podemos fazer um paralelo com técnicas cromatográficas, onde se utilizam deste tipo de funcionalização para a produção de colunas de separação ditas apolares (aplicadas para compostos apolares).

Questão 3

O fator de forma nos indica possíveis formas geométricas associadas à nossa amostra. O fator de estrutura nos traz informações sobre a existência ou não de interação entre as partículas.

Questão 4

Dois motivos estão relacionados à importância desse parâmetro: (i) a facilidade de obtenção dessa informação, faz com que a técnica de DLS seja utilizada para o monitoramento de sistemas nanométricos, ainda que os valores obtidos sejam maiores que os reais; (ii) a determinação do raio hidrodinâmico promove o tamanho da partícula em condições muito próximas às quais as partículas serão aplicadas, sendo mais interessante (em alguns casos) do que a dimensão em sistema isolado.

Cap 15**Questão 1**

$3,48 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida aplicando Equação (15.4). Região do espectro ultravioleta.

Questão 2

Figura 15.5 (a) está relacionada com a Figura 15.5 (c), processo de Absorção. Nesse processo, fótons com energia entre $h\nu = h(\nu_2 - \nu_0)$ e energia $h\nu = h(\nu_1 - \nu_0)$ são absorvi-

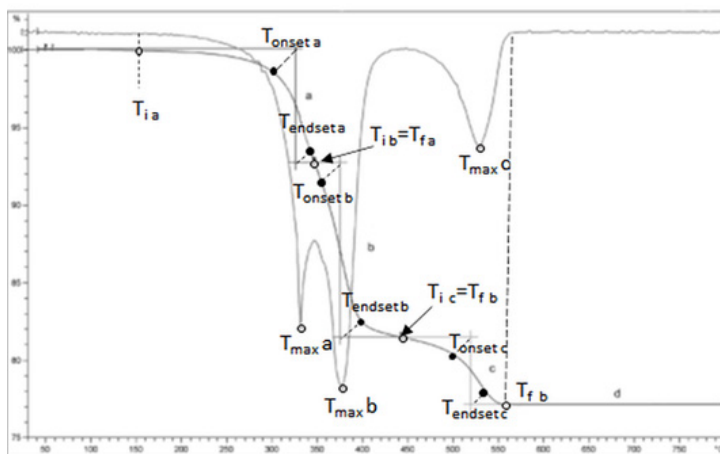
dos. Figura 15.5 (b) representa o espectro da Figura 15.5 (d), processo de Absorção seguido de luminescência, o espectro mostra a emissão de fótons de frequência $h(\nu_2 - \nu_0)$, $h(\nu_1 - \nu_0)$ e $h(\nu_1 - \nu_2)$.

Questão 3

A) O experimento ocorreu em atmosfera oxidativa, pois observa-se em c o último estágio de decomposição para materiais orgânicos, a oxidação.

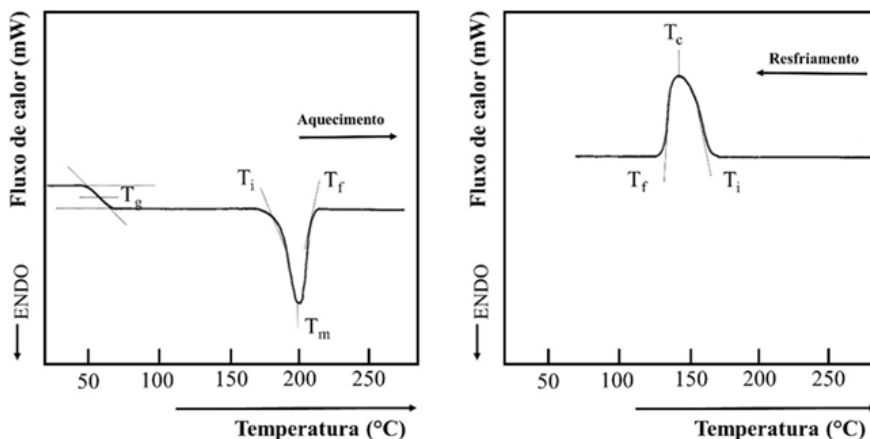
B) Em (a), tem-se a primeira fase de degradação a uma temperatura relativamente baixa, relativo a substâncias voláteis, como água ou solventes. Os estágios b e c representam reações de pirólise e oxidação. O estágio d representa a fração do resíduo da amostra.

C)



D) A estabilidade térmica do material é a T_{onset} (a), é de 300 °C

Questão 4



Considerando que a escala da figura não permite medições precisas, as temperaturas aproximadamente dos picos de fusão e cristalização e a transição vítrea são:

Temperatura de fusão (T_m) / °C	Temperatura de cristalização (T_c) / °C	Temperatura de transição vítrea (T_g) / °C
$T_i = 185$	$T_i = 163$	$T_i = 50$
$T_m = 200$	$T_c = 143$	$T_g = 58$
$T_f = 210$	$T_f = 131$	$T_f = 63$



A nanotecnologia pode ser definida como o estudo, manipulação e aplicação dos materiais na nanoescala, cujas propriedades físicas e químicas diferenciadas são úteis para diversas aplicações. Este livro apresenta uma visão recente dos aspectos básicos e fundamentais da nanotecnologia aplicada a materiais poliméricos, na forma de nanopartículas, nanofibras, filmes finos, bem como de seus compósitos, e dos mais variados métodos de fabricação destas estruturas. Ênfase também é dada às diferentes técnicas empregadas nas caracterizações físico-químicas destes materiais, bem como nas suas aplicações em áreas como meio ambiente, agricultura, energia, medicina, entre outras.



openaccess.blucher.com.br

Blucher Open Access