

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}

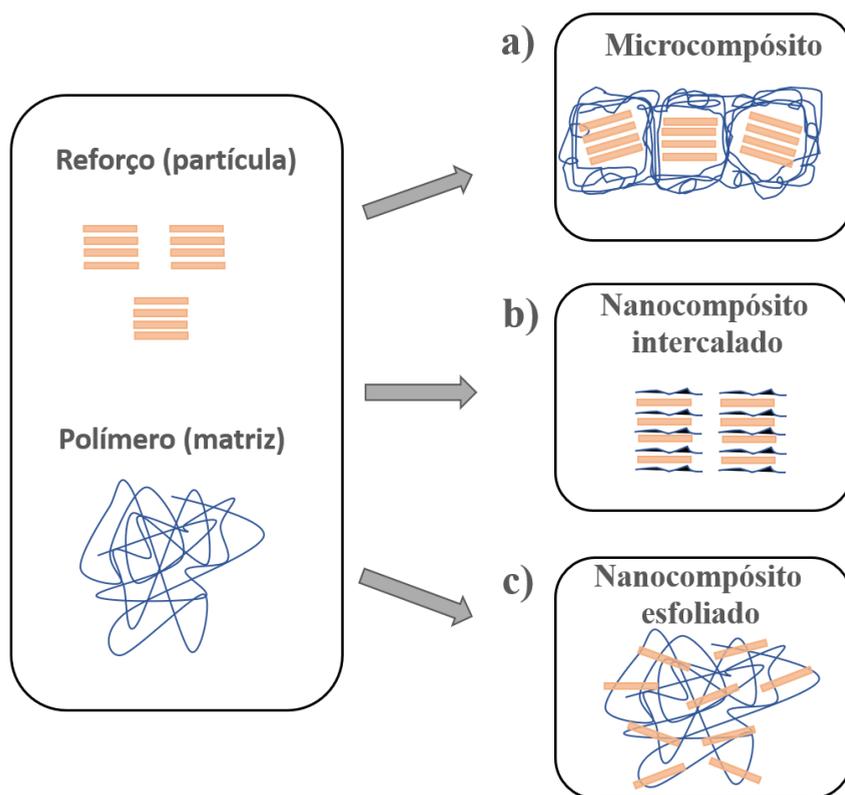


Figura 4.1 – Possíveis estruturas obtidas na formação de compósitos: a) microcompósito, b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado. Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁵

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}

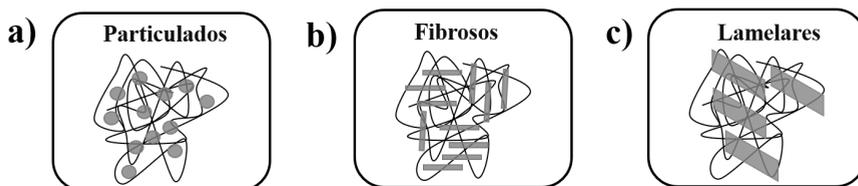


Figura 4.2 – Classificação das diferentes estruturas possíveis para a formação de compósitos poliméricos: a) particulados, b) fibrosos, e c) lamelares.¹⁴

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}

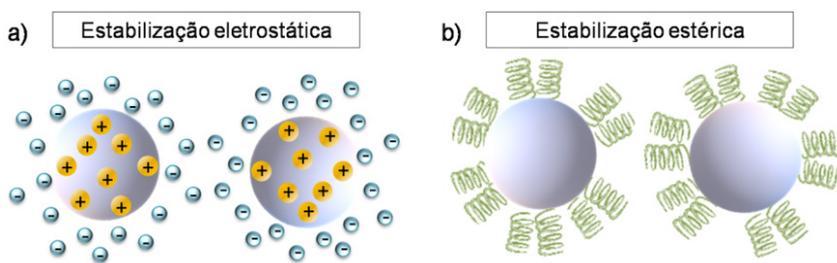


Figura 4.3 – Ilustração esquemática de nanopartículas estabilizadas por (a) impedimento eletrostático e por (b) impedimento estérico.

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

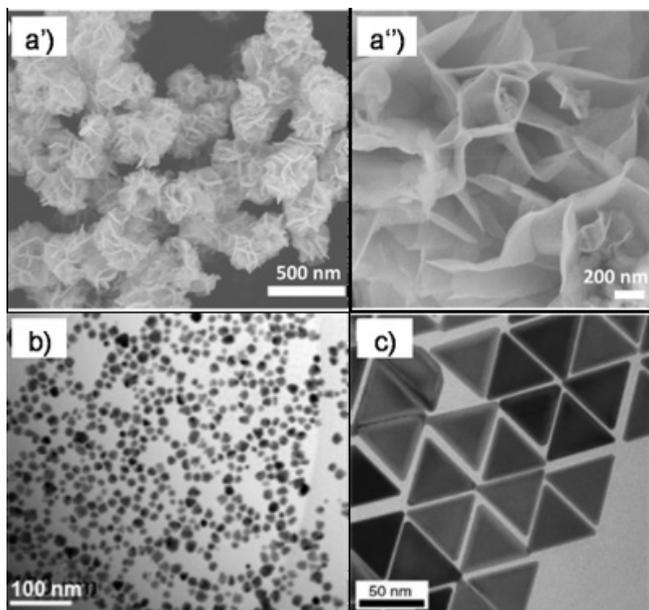


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas estabilizadas por polímeros em solução. Em (a) são mostradas nanopartículas de ouro esféricas estabilizadas com PVP. Figura adaptada com a autorização da referência;²⁴ e em (b), nanotriângulos de prata estabilizados com PVP.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

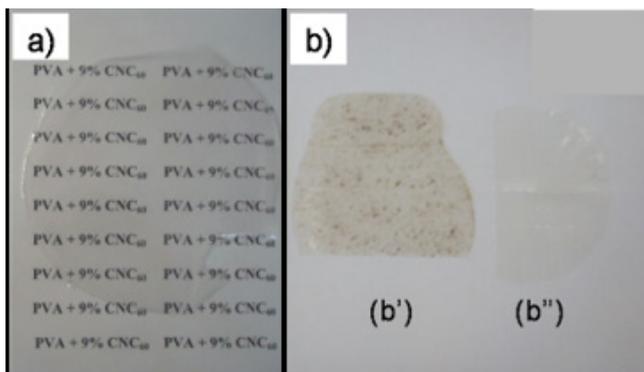


Figura 4.5 – Aspecto físico de filmes planos compostos por nanocompósitos de (a) nanocristais de celulose em matriz de PVA (espessura do filme = 0,03 mm). Figura adaptada com a autorização da referência⁵⁶ e em (b') agregados de nanocristais de celulose sem modificação química em matriz de PEED (espessura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

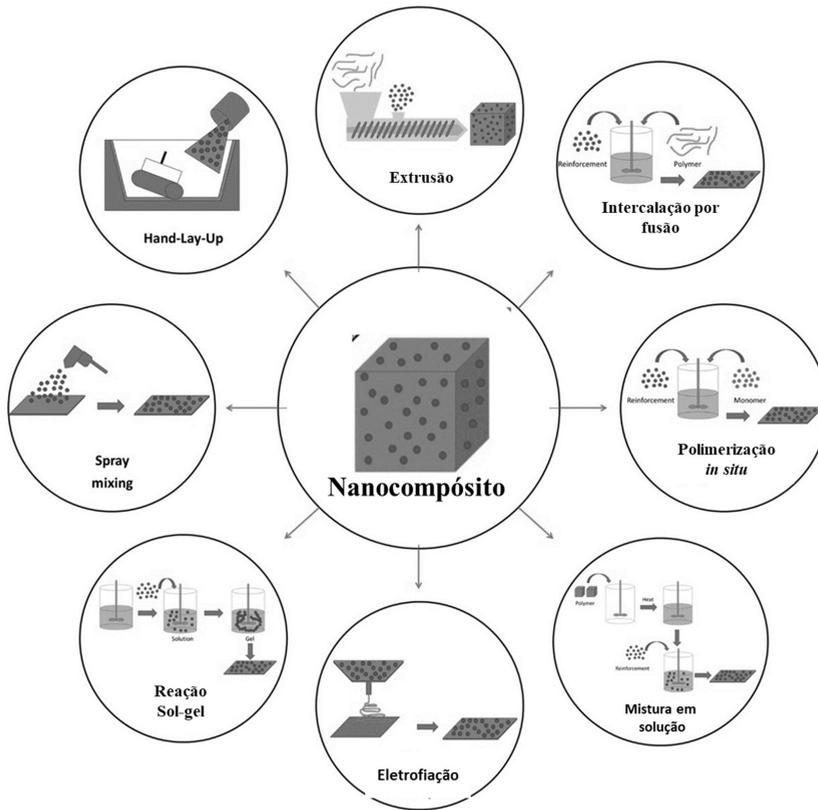


Figura 4.6 – Exemplos de técnicas utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos. Figura adaptada com a autorização da referência.⁶⁰

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 eletrofiliação (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.

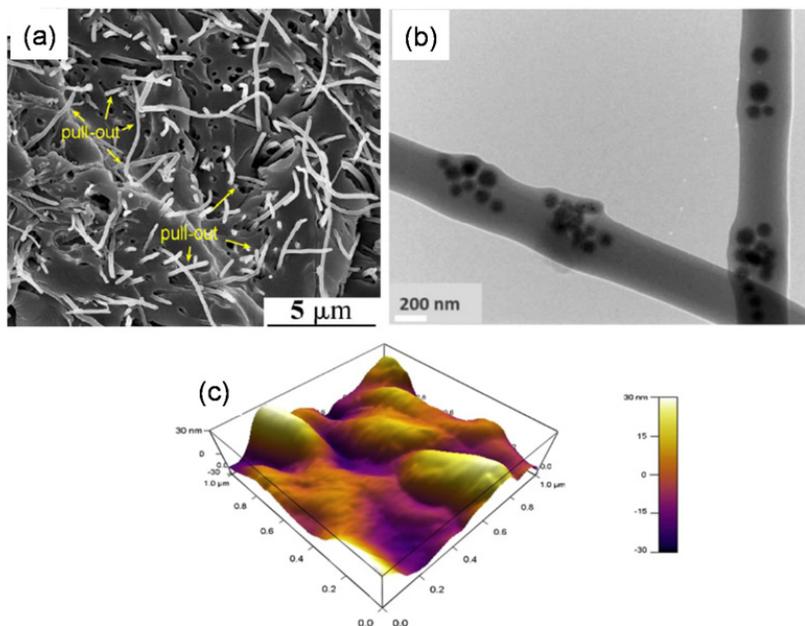


Figura 4.7 – (a) Micrografia obtida por MEV de um nanocompósito constituído por uma matriz epóxi reforçada por nanofibras de carbono. Figura adaptada com a autorização da referência.¹⁸⁷ (b) Micrografia obtida por MET de um nanocompósito de acetato de celulose e nanopartículas magnéticas. Figura adaptada 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. Aliofkhazraei, 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.

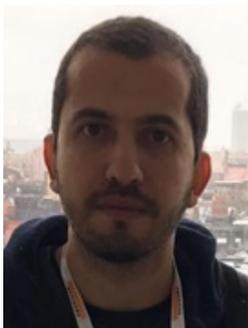
136. Nezakati, T.; Tan, A.; Lim, J.; Cormia, R. D.; Teoh, S. H.; Seifalian, A. M.; Mater. Sci. Eng. C 2019, 104, 109915.
137. Salimi, A.; Pourbahram, B.; Mansouri-Majd, S.; Hallaj, R.; Electrochim. Acta 2015, 156, 207.
138. Eskandari, L.; Andalib, F.; Fakhri, A.; Jabarabadi, M. K.; Pham, B.; Gupta, V. 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.; Zan, 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.