

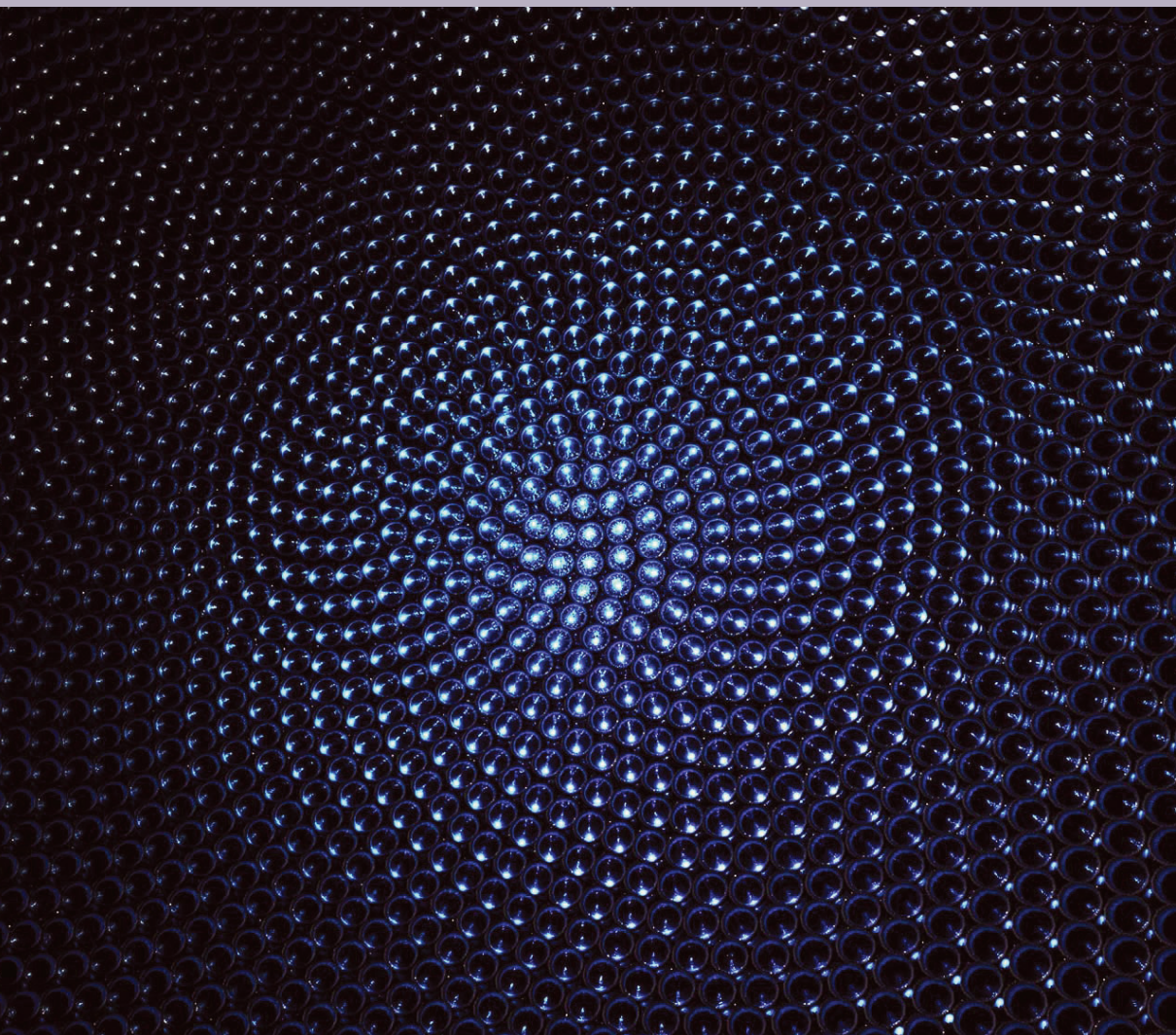
CARLOS GRAEFF
(ORG.)

CULTURA
ACADÊMICA 
Editora

NANOTECNOLOGIA

CIÊNCIA E ENGENHARIA

F R O N T E I R A S



NANOTECNOLOGIA
CIÊNCIA E ENGENHARIA

CARLOS GRAEFF (Org.)

NANOTECNOLOGIA CIÊNCIA E ENGENHARIA

CULTURA
ACADÊMICA 
Editora

© 2012 Cultura Acadêmica

Cultura Acadêmica

Praça da Sé, 108

01001-900 – São Paulo – SP

Tel.: (0xx11) 3242-7171

Fax: (0xx11) 3242-7172

<http://www.culturaacademica.com.br>

CIP – Brasil. Catalogação na publicação

Sindicato Nacional dos Editores de Livros, RJ

N171

Nanotecnologia: ciência e engenharia / Carlos Graeff (Org.). – São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

ISBN 978-85-7983-377-9

1. Nanotecnologia. 2. Nanociência. I. Graeff, Carlos.

12-9223.

CDD: 620.5

CDU: 620.3

Editora afiliada:



SUMÁRIO

Apresentação 7

Carlos Graeff

- 1 Obtenção, purificação e funcionalização de nanotubos de carbono visando à produção de compósitos para aplicações aeroespaciais 9

Edson Cocchieri Botelho e Elilton Rodrigues Edwards

- 2 Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto-organizados na remoção de poluentes orgânicos 53

Juliano C. Cardoso, Maria Valnice Boldrin Zanoni e Michelle F. Brugnera

- 3 Nanopartículas poliméricas como sistemas de liberação para herbicidas 83

Renato Grillo, Patrícia Moraes Sinohara Souza, André Henrique Rosa e Leonardo Fernandes Fraceto

- 4 Nanofibras de celulose: fontes e aplicações 125

Alcides Lopes Leão, Sivoney Ferreira de Souza, Bibin Mathew Cherian, Márcia Rodrigues de Moraes Chaves, Mariana da Silva Caldeira, Mariselma Ferreira e Daniele Fernanda Chiarelli Gonçalves

- 5 Emissão e transporte elétrico fotoinduzido em filmes finos de semicondutores óxidos nanoestruturados 155

Luis Vicente de Andrade Scalvi, Evandro Augusto de Moraes e Rosa Maria Fernandes Scalvi

- 6 Progressos recentes em NEMS Comportamento dinâmico não linear e caótico e de possível controle da microscopia de força atômica (“afm”), por meio do uso de microvigas em balanço e uma breve discussão sobre colheita de energia para dispositivos baseados em MEMS 201

José Manoel Balthazar, Bento Rodrigues de Pontes Junior, Angelo Marcelo Tusset, Atila Bueno Madureira, Jorge Luis Palacios Felix, Ricardo Nozaki, Kleber dos Santos Rodrigues e Itamar Iliuk

- 7 Nanotecnologia do concreto 277

Haroldo de Mayo Bernardes

Sobre os autores 303

Apresentação

Carlos Graeff

Nas últimas décadas, há uma clara tendência de crescimento das áreas multidisciplinares, interdisciplinares e transdisciplinares – entre elas, a nanotecnologia merece destaque. Ramo das ciências aplicadas focado no design, síntese, caracterização e aplicação de materiais e dispositivos na escala nanométrica, representa, por sua essência, uma oportunidade real de o Brasil se tornar competitivo em vários mercados.

O presente livro teve origem em um esforço da Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp em prospectar pesquisadores e projetos de pesquisa na área de nanotecnologia. Em 2009, foi realizado o workshop “Nanotecnologia: desenvolvimento, ambiente e saúde”. Deste e de outros encontros organizados naquele ano e em 2010 surgiu a ideia da produção de uma série de e-books em temas de fronteira.

Nestas páginas estão retratados temas de pesquisa representativos das atividades em nanotecnologia realizados nos vários *campi* da Unesp. Além da diversidade regional, há uma diversidade temática importante, que representa bem a natureza multi/inter/transdisciplinar da pesquisa em nanotecnologia. Os capítulos foram organizados por temas: design e síntese (caps. 1 a 4); caracterização (caps. 5 e 6); aplicação de nanomateriais (cap. 7). Praticamente todas as grandes classes de nanomateriais estão aqui representadas: nanotubos de carbono (cap. 1), cerâmicas e compósitos (caps. 6 e 7), semicondutores (caps. 2 e 5), polímeros (cap. 3) e biomateriais (cap. 4).

Os capítulos procuram tratar desde os princípios básicos até aplicações recentes da nanotecnologia nos mais variados ramos, como na questão ambiental (cap. 2), na engenharia civil (cap. 7) e nas ciências agrárias (cap. 3).

Esta obra se destina em especial à comunidade acadêmica, desde alunos até pesquisadores qualificados nos mais distintos ramos do conhecimento. Todos os leitores são bem-vindos a explorar este novo ramo do conhecimento humano.

Obtenção, purificação e funcionalização de nanotubos de carbono visando à produção de compósitos para aplicações aeroespaciais

*Edson Cocchieri Botelho
Elilton Rodrigues Edwards*

Introdução

A utilização de compósitos avançados, principalmente os reforçados com fibras de carbono e de vidro, tem permitido uma significativa redução no peso final de um determinado componente, além de contribuir para a melhoria das resistências à corrosão e à fadiga de uma infinidade de estruturas utilizadas em aeronaves de última geração, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade, artigos esportivos como raquetes de tênis e tacos de golfe, e implantes ortopédicos, dentre outras aplicações [1-8].

Associada a esse crescimento na área de compósitos avançados, a nanotecnologia vem também despertando muito interesse na comunidade científica e, principalmente ao longo das últimas décadas, muitos esforços foram realizados no sentido de atingir o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Com o surgimento dos materiais nanoestruturados e a obtenção de objetos com dimensões nanométricas, novas técnicas de caracterização estão sendo implementadas [9-15].

Como fruto desse interesse pelo domínio do conhecimento sobre as pequenas dimensões, surgiram os nanotubos de carbono (CNT). Eles foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991, durante seus estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizado na síntese de fulere-

nos. Imediatamente após seu descobrimento na forma de paredes múltiplas (MWCNT), os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) foram descobertos e vêm sendo estudados como reforços de materiais em aplicações aeroespaciais [16-20].

Atualmente, a utilização de nanotubos de carbono tem se mostrado vantajosa em aplicações nas áreas médica, molecular, de energia e militar, a partir do desenvolvimento de estruturas miniaturizadas, células combustíveis, sistemas condutores de energia, roupas inteligentes etc. Entretanto, também existem alguns inconvenientes para a utilização de CNT. Sua geometria, bem como algumas de suas características, colabora para que haja uma fraca interação com a matriz em que estes são dispersos. Por esse motivo, a pré-impregnação dos CNT, assim como sua aderência à matriz utilizada para a obtenção de um compósito nanoestruturado, são fatores que devem ser muito bem estudados e analisados, para que se garanta um compósito com boas propriedades finais [20-23].

A incorporação de nanotubos de carbono (CNT) em polímeros pode originar materiais com resistência mecânica mais elevada, maior estabilidade térmica, e também com melhores propriedades ópticas e elétricas [24-27]. Dentre as matrizes poliméricas termorrígidas que vêm sendo utilizadas em aplicações aeronáuticas, as resinas epoxídicas e fenólicas são as que apresentam maior possibilidade de crescimento dentro da área da nanotecnologia. Essas apresentam uma larga aplicação em razão da sua resistência a temperaturas elevadas (acima de 100°C), alto conteúdo de carbono fixo (aproximadamente 50%), moderada resistência à chama, além de seu baixo custo. Ambas vêm sendo estudadas ao longo de oito décadas e, até hoje, em razão de seu *grande potencial de aplicação*, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos a fim de melhorar suas propriedades e entender seu mecanismo de cura [28-32].

Dentro do que foi exposto, este capítulo objetiva apresentar uma revisão sobre os trabalhos que envolvem síntese, purificação, funcionalização e dispersão dos nanotubos de carbono em matrizes poliméricas termorrígidas, atualmente realizados pelo grupo de Compósitos Avançados e Materiais Carbonosos do Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, abordando o estado da arte de compósitos termorrígidos reforçados com nanotubos de carbono. Esse trabalho vem sendo financiado pela Fapesp, CNPq e Capes e conta com

a colaboração do Grupo de Diamante do Inpe (São José dos Campos), do Grupo de Compósitos e Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética da Divisão de Materiais do DCTA, assim como do Composite Institute de Kaiserslautern e do Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, ambos na Alemanha.

Produção e purificação de nanotubos de carbono

Um nanotubo de carbono pode ser definido como uma estrutura cilíndrica formada por átomos de carbono estruturados como uma camada de grafite, com comprimentos na ordem de micrômetros e diâmetros da ordem de nanômetros. Na direção do eixo do cilindro, os átomos podem ser considerados infinitamente compridos (com aproximadamente 104 átomos ao longo de um micrômetro), enquanto ao longo da circunferência há apenas alguns poucos átomos (geralmente ≈ 20). Em razão de seu caráter metálico ou semicondutor, as propriedades eletrônicas são as que vêm recebendo maior atenção da comunidade científica nos últimos anos, pois embora os nanotubos de carbono sejam constituídos puramente de átomos de carbono, suas propriedades físicas podem variar significativamente, dependendo sensivelmente da estrutura morfológica do tubo. De acordo com a literatura, os nanotubos de carbono podem suportar correntes de até 109 A/cm². Além disso, os nanotubos de carbono são estruturas extremamente resistentes, com um módulo de Young (medido *teoricamente* em nanotubos de paredes simples) da ordem de 1 TPa, aproximadamente 1000 vezes maior do que o aço, e uma resistência à tensão por volta de 1 GPa [23-27].

Os CNT apresentam propriedades únicas, por causa de sua combinação de dimensões, estrutura e topologia. Sua constituição básica ocorre como no grafite, ou seja, há a presença de ligações covalentes entre carbonos sp². Espera-se que para nanotubos livres de defeitos a resistência à tração seja por volta de 300 GPa, ou seja, entre 10 a 100 vezes maior que os valores encontrados para o aço, mas com 1/6 de seu peso. Os CNT destacam-se também como excelentes condutores de calor, portanto, apresentam ótimas propriedades térmicas. Outro aspecto interessante é que os nanotubos possuem formato similar ao de agulhas e, como todos os objetos pontiagudos, emitem elétrons com facilidade [28-36].

Pode-se ainda definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono sp^2 , na forma hexagonal, com diâmetros na ordem de nanômetros e comprimentos na ordem de micrômetros, como pode ser observado na **Figura 1**.

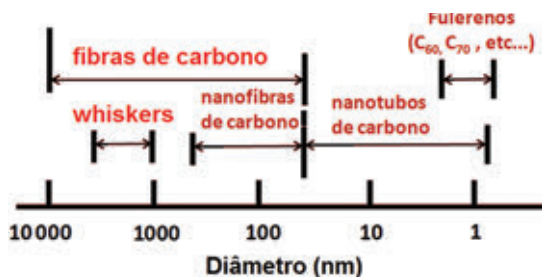


Figura 1. Diâmetros comparativos entre diversos materiais carbonosos fibrosos.

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNT que podem apresentar elevada perfeição: os nanotubos de paredes simples (SWCNT) – que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico – e os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT), que consistem em folhas de grafite enroladas, constituindo vários cilindros concêntricos, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas [37-40].

Em razão do avanço tecnológico e ao consequente aperfeiçoamento dos processos de produção, atualmente já é possível controlar o número de camadas ou paredes provenientes do processo de obtenção dos CNT, sendo possível o desenvolvimento de nanotubos de paredes duplas (DWCNT) e de paredes triplas (TWCNT). Tal fato é de grande relevância, pois as propriedades das nanoestruturas podem mudar de acordo com a quantidade de camadas existentes nesse nanorreforço [38-40].

Um SWCNT é constituído por átomos de carbono formando uma rede hexagonal com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre as camadas são do tipo *van der Waals*, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34 nm. Tais nanoestruturas podem ser fechadas em seus extremos com hemisférios de fulerenos e apresentam características físicas de sólidos e, portanto, podem ser consideradas como cristais e não como espécies moleculares. Observações experimentais indicam que os diâmetros dos

SWCNT variam entre 0,8 nm e 2 nm, e seus comprimentos atingem alguns micrômetros [37].

Os nanotubos de carbono, especialmente os SWCNT, apresentam excelentes propriedades eletrônicas que são influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, pois a forma com que a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas [40].

Nos MWCNT, a distância de separação entre suas camadas geralmente é da ordem de 0,34 nm, portanto, 3%-5% maior que o espaçamento entre as camadas de grafite, que é de aproximadamente 0,339 nm. Tal diferença é atribuída às forças de *van der Waals* entre as camadas de grafite e a curvatura dos tubos. Os MWCNT apresentam diâmetros externos que podem variar de 2 a 100 nm, diâmetros internos da ordem de 1 a 3 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrômetros. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais com elevada razão de aspecto [38-41].

A partir de dados experimentais, foi demonstrado que os MWCNT podem suportar uma densidade de corrente elétrica cerca de 1000 vezes maior quando comparada às densidades suportadas pelo cobre. Outra propriedade que merece destaque consiste em sua elevada condutividade térmica ao longo do eixo longitudinal do nanotubo. Neste caso, estima-se que possam ser alcançados valores da ordem de 6000 W/mK, ou seja, muito superiores aos encontrados para o cobre, sendo este, em média, de 385 W/mK. Quando adicionados a matrizes poliméricas, pode ser observado um aumento da condutividade térmica em até 125% [38-41].

Nos últimos vinte anos, os nanotubos de carbono têm sido extensivamente estudados por muitos grupos de pesquisas em todo mundo em razão de suas excelentes propriedades, abrindo uma janela para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades excepcionais. Por causa dessas excelentes propriedades, diversos setores vêm desenvolvendo uma estrutura eficiente para a produção de nanotubos de carbono em larga escala, uma vez que até poucos anos sua produção era restrita a laboratórios de pesquisa, com produção em pequena escala.

A produção de nanotubos de carbono passou, então, a migrar da escala laboratorial para a escala industrial e, em muitos casos, as tentativas iniciais

de produção industrial seguiram as mesmas técnicas desenvolvidas em escala laboratorial. Em outros casos, os esforços eram feitos para usar versões reduzidas da produção em escala laboratorial. Os parâmetros operacionais críticos, tais como seleção de material, catalisadores, fontes de carbono, materiais de construção, tipos de equipamento de produção e modo de operação para produção de nanotubos de carbono, passaram a ser explorados e definidos na escala industrial. Atualmente, as empresas asiáticas são as que detêm a maior capacidade de produção de nanotubos de carbono, sendo a China uma das maiores produtoras, seguida pelos EUA. Os maiores desafios encontrados na produção industrial de nanotubos de carbono estão relacionados com o crescimento contínuo e com a redução dos custos de produção, desafios para a indústria de todo mundo [42-44].

Os métodos de produção de nanotubos de carbono atualmente utilizados variam muito, entretanto, a técnica dominante é a deposição química na fase vapor (CVD), uma tecnologia de crescimento de nanotubos de carbono em fornos com tubos de quartzo. Esse tipo de equipamento é comum em todos os meios acadêmicos e em empresas dedicadas à produção em massa de nanotubos de carbono. Entretanto, para a produção de nanotubos com qualidade para serem utilizados na produção de compósitos nanoestruturados, é importante a realização de etapas de pós-produção, empregando processos de purificação e funcionalização [45].

Atualmente, além da técnica de deposição química na fase de vapor (CVD) que consiste na decomposição de hidrocarbonetos e que tem sido usada com sucesso na produção industrial de nanotubos de carbono, outras técnicas, tais como descarga elétrica por arco e evaporação a laser, também vêm sendo empregadas. No entanto, esses dois últimos métodos podem produzir nanotubos de alta qualidade com rendimento limitado para uso apenas em pesquisas, não sendo adaptáveis à produção industrial. Em comparação com o método CVD, esses métodos exigem uma menor temperatura de reação com baixo custo de produção [45].

O método de descarga elétrica por arco é uma técnica utilizada para sintetizar fulerenos e para a produção de nanotubos de carbono com menor quantidade de materiais carbonosos indesejáveis. Já a evaporação a laser é o mais recente método utilizado para a produção de nanotubos de carbono altamente puros, mas, em razão do alto custo de operação e dos equipamentos empregados, sua produção em escala industrial é limitada [45].

O processo de decomposição catalítica foi extensivamente estudado com a utilização de matérias-primas tais como: acetileno, etileno, propileno, benzeno, tolueno, hexano, álcool e acetona, esta como matéria-prima de carbono a alta taxa e baixo custo de produção, o que foi essencial para escolha da técnica na produção industrial de nanotubos de carbono. A utilização do gás metano como catalisador nos processos de crescimento de nanotubos tem apresentado bons resultados, por ser uma fonte mais barata e que produz pouco ou praticamente nenhum carbono amorfo, além de ter uma elevada estabilidade a temperaturas elevadas na prevenção da pirólise descontrolada [42-47].

Como o método CVD apresentou bons resultados na produção de nanotubos de carbono, vários outros métodos do tipo têm sido criados, e são adequados para a obtenção de uma grande produtividade industrial e baixo custo de produção. Dentre eles destaca-se o método de crescimento por *Spray pyrolysis*, que consiste na deposição de uma película fina por pulverização de uma solução sobre uma superfície aquecida, onde os constituintes reagem para formar um composto químico. Os reagentes químicos são selecionados de forma que os outros produtos indesejáveis sejam voláteis na temperatura de deposição. No caso da produção de nanotubos de carbono, são usados como precursor catalítico ferroceno [$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{16})$] em uma solução de tolueno (C_7H_8) ou em benzilamina ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$), e a pulverização no interior do tubo de quartzo é feita com fluxo de N_2 . Como principais vantagens para a utilização do processo *Spray pyrolysis*, destacam-se a baixa temperatura, menor que 1000°C , e a simplicidade do aparato experimental em que são crescidos nanotubos de carbono com alto grau de pureza e baixo custo de produção. Além do ferroceno, o niqueloceno, o cobaltoceno e compostos organometálicos [$\text{Fe}(\text{CO}_5)$] são utilizados como precursores de nanopartículas catalisadoras, ao passo que outros solventes, tais como acetileno, benzeno, xileno, mesitileno e n-hexano atuam também como fontes adicionais de carbono [48].

Outro método empregado na produção de nanotubos de carbono é a decomposição térmica, por pirólise, de uma fonte sólida de carbono. A diferença entre a técnica CVD e a pirólise é que, na primeira, a fonte de carbono que entra na zona de reação encontra-se na forma de gás e, na segunda, vapores contendo partículas sólidas são utilizados. Neste último caso, o vapor é formado fora da zona de aquecimento, de dentro do forno, e os vapores

são arrastados por N_2 para o interior do forno. As fontes sólidas para a produção de nanotubos são geralmente ferroceno e cânfora ($C_{10}H_{10}O$) sendo esse último a fonte de *carbono* [48].

O ferroceno pode ser escolhido por servir não só como catalisador, mas também como fonte de carbono. O processo esquemático de crescimento de nanotubos de carbono, utilizando a técnica de pirólise de cânfora e ferroceno, é apresentado na **Figura 2**.

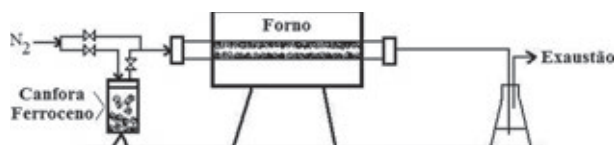


Figura 2. Esquema de um forno de aquecimento destinado à fabricação de nanotubos de carbono por pirólise de cânfora e ferroceno.

Vários pesquisadores tentaram desenvolver uma teoria para explicar o mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono dentro do forno, sendo mais aceitos dois mecanismos: o primeiro a partir da base e o segundo a partir da ponta dos nanotubos de carbono. A **Figura 3** ilustra o esquema destes dois tipos de mecanismos propostos [48]. No crescimento dos nanotubos de carbono a partir da base (**Figura 3a**) as partículas catalisadoras se ligam fortemente à superfície do substrato; em seguida, átomos de carbono precipitam sobre a superfície das partículas catalisadoras e um tubo é formado. No crescimento de nanotubos de carbono a partir das pontas (**Figura 3b**) as partículas catalisadoras se ligam fracamente à superfície do substrato; em seguida, átomos de carbono precipitam-se na parte inferior da partícula catalisadora e um tubo é formado com a partícula catalisadora na parte superior do tubo [48].

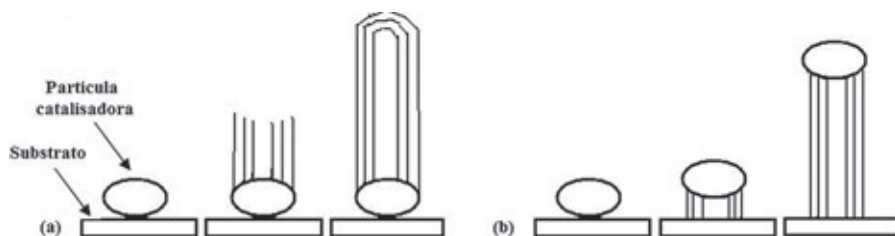


Figura 3. Ilustração do mecanismo de crescimento de nanotubos de carbono dentro do forno: a) crescimento a partir da base; e b) crescimento a partir da ponta.

Em ambos os mecanismos as partículas catalisadoras permanecem incorporadas, funcionando como impurezas nos nanotubos de carbono. No caso de precursores catalíticos como o ferroceno, que possui átomos de ferro como sítio de crescimento dos nanotubos, após o crescimento ele permanece incorporado aos nanotubos, sendo necessária sua posterior retirada por meio de um processo de purificação. A **Figura 4** apresenta a morfologia de nanotubos de carbono após seu crescimento por pirólise de cânfora e ferroceno em fluxo de N_2 a $850^\circ C$ num forno tubular de quartzo, quando analisados via microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo tanto o crescimento quanto a caracterização realizados por nosso grupo de pesquisa. As setas indicam as partículas de Fe incorporadas aos nanotubos de carbono após seu crescimento.

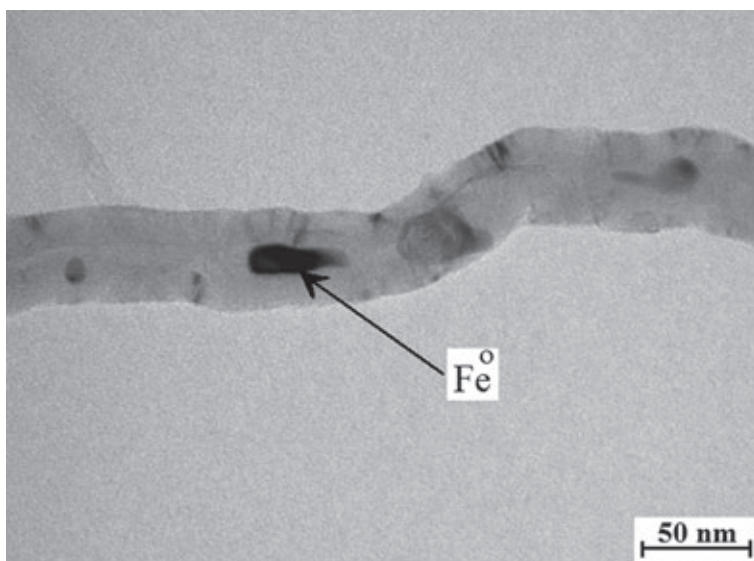


Figura 4. Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos obtidos em um forno a $850^\circ C$ pela técnica de pirólise de cânfora e ferroceno. A seta indica as partículas de ferro incorporadas aos nanotubos de carbono após seu crescimento.

A técnica de produção de nanotubos de carbono por pirólise tem a grande vantagem, em relação a outras técnicas, de produzir nanotubos de carbono em grande quantidade e de forma simplificada, sendo esta muito usada nos laboratórios das universidades e centros de pesquisas. No entanto, as *principais* desvantagens associadas a esse processo devem-se à obtenção de

nanotubos de carbono com as impurezas de Fe proveniente do catalisador, que devem ser retiradas a partir de processos de purificação [47].

Impurezas metálicas em nanotubos de carbono são indesejáveis para usos em diversas aplicações. Essas *impurezas* podem, potencialmente, ter um impacto negativo na saúde quando o nanorreforço é utilizado em aplicações médicas. No entanto, até o presente momento não há um método de análise capaz de quantificar, com precisão e eficiência, impurezas metálicas em NTC. Portanto, a purificação dos NTC é muito importante para aplicações que exploram suas propriedades intrínsecas. Uma grande variedade de métodos, como a separação física na fase *gás-líquido* e uma purificação combinatória, está sendo sugerida para purificar os NTC [47].

Processos de purificação que envolvem a oxidação física e química dos NTC foram extensivamente investigados [48]. Esses processos são baseados no fato de que a temperatura de oxidação de partículas de carvão é diferente das do NTC quando analisados em atmosfera oxidante [48]. A separação física só é útil para a preparação de pequenas quantidades de NTC. A oxidação em fase gasosa não é tão eficiente para a remoção de impurezas de grafite e as partículas do catalisador [48]. No entanto, a oxidação da fase líquida é eficaz na remoção de ambos: carbono amorfo e partículas de catalisador metálico.

Os materiais oxidantes comumente utilizados na fase líquida são HNO_3 e uma mistura de H_2SO_4 , HNO_3 e KMNO_4 [48]. O problema com estes métodos encontra-se no fato de o ácido poder reagir com a superfície dos NTC e inserir grupos funcionais; esses grupos funcionais podem danificar e/ou abrir as paredes dos NTC. Os tratamentos não oxidativos como o HCl também têm sido utilizados para purificação dos NTC [49-53]. Para entender as mudanças resultantes do processo de purificação na superfície dos NTC é necessária a caracterização dos NTC a partir da análise química de sua superfície. A importância do estudo da purificação e funcionalização dos NTC se deve ao fato de que, ao serem utilizados como reforço nas resinas termorrígidas, a *dispersão* e principalmente a funcionalização dos NTC para a interação das paredes dos NTC com o meio passam a ser mais efetivas.

A **Figura 5** apresenta um fluxograma do processo de purificação dos NTC com a utilização de HCl. Para esse experimento de purificação, geralmente é utilizado HCl 5M, adicionado ao NTC em um balão de fundo

redondo. Primeiramente, esse sistema (HCl + NTC) é disperso com a utilização de um sistema de ultrassom, sendo submetido a esse tratamento por um período de 5 horas. Em seguida, esse sistema é filtrado usando um filtro da Millipore $0,45\mu\text{m}$. O líquido é então coletado para análises químicas (podendo ser utilizada a espectroscopia de absorção atômica, por exemplo) sendo o sólido lavado com água deionizada até atingir pH neutro. O sólido é, então, seco em estufa a uma temperatura de 100°C por 12 horas sob vácuo visando à remoção da umidade.

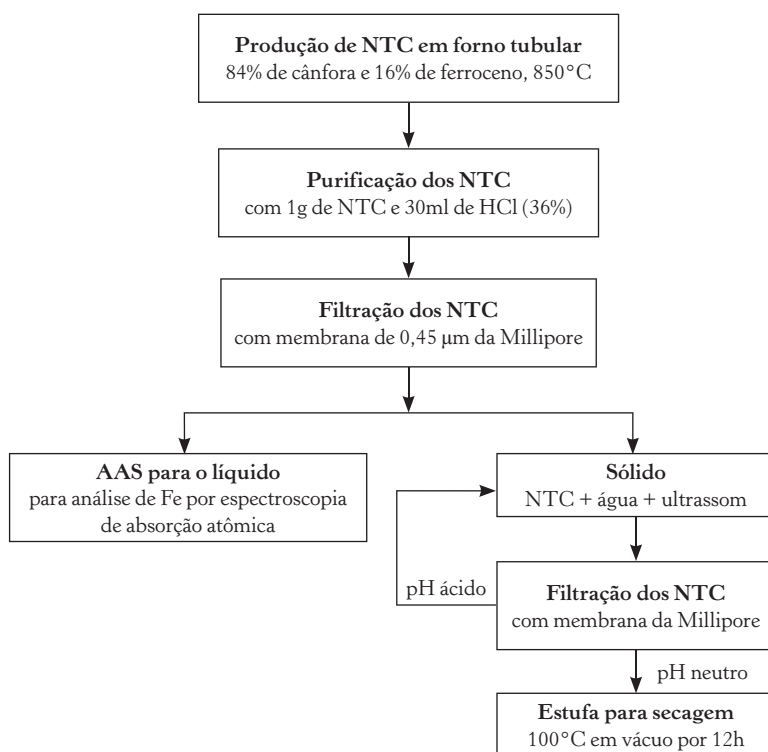


Figura 5. Fluxograma do processo de purificação dos NTC com HCl .

Da mesma forma como realizado na utilização de HCl , os nanotubos de carbono também podem ser purificados utilizando HNO_3 . Para esse experimento, os NTC são colocados num balão de fundo redondo e certa quantidade de HNO_3 é adicionada. Esse sistema fica então sob refluxo a uma temperatura entre 55 a 60°C por 5 horas. Em seguida é realizada a filtração de acordo com o esquema anterior apresentado para a purificação

utilizando HCl; o líquido é recolhido para absorção atômica e o pó é seco nas mesmas condições anteriores. Para o experimento com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (3:1), utiliza-se procedimento análogo ao apresentado anteriormente.

A avaliação das técnicas de purificação pode ser realizada de várias maneiras, dentre elas a partir de análises de RAMAN, XPS, microscopias e análise termogravimétrica. A **Figura 6** apresenta os resultados provenientes de análises de XPS, ilustrando uma análise da retirada de ferro dos NTC e a verificação da eficiência no processo de purificação quando da utilização de vários ácidos. A partir dessa figura pode-se observar a formação da banda Fe° em 707,01 eV e a formação de Fe_2O_3 em 710,75 eV. *A existência de Fe° e Fe_2O_3 nos NTC sem tratamentos pode ser detectada a partir dos dados apresentados na **Figura 6a**.* Neste caso, o Fe_2O_3 se apresenta como parte do Fe° que é oxidado na superfície dos NTC pelo ar ambiente. No entanto, nesses casos é observado que ainda existe muito Fe° que não é oxidado e que, provavelmente, pode estar dentro dos NTC, protegido por suas paredes. A *deconvolução* do XPS na borda Fe_{2p} da superfície dos NTC após a digestão ácida em HCl 5M por 6 horas é apresentada na **Figura 6b**. A partir da análise desta figura, observa-se que o ácido retira o ferro oxidado, Fe_2O_3 , das paredes externas dos NTC, no entanto, esse não consegue retirar o Fe° de seu interior. O uso de HCl puro, em banho de ultrassom, apresenta excelente resultado na retirada do Fe dos NTC, como pode ser observado a partir dos resultados apresentados na **Tabela 1**.

Ainda considerando essa análise, a deconvolução do XPS na borda Fe_{2p} da superfície dos NTC, que são tratados com HNO_3 puro, é apresentada na **Figura 6c**. Observa-se, nesse caso, que esse ácido oxida o Fe° do interior dos NTC com a diminuição na intensidade do Fe° e o surgimento de FeO. Observa-se, ainda, que o HNO_3 não retira os óxidos dos NTC, mas reage com parte do Fe do interior dos NTC. A deconvolução do XPS na borda Fe_{2p} da superfície dos NTC que são tratados com uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1) é apresentada na **Figura 6d**. Nesse caso, ocorre a quebra das ligações de C-C com a exposição de todo Fe° do interior dos NTC. Assim como ocorre com os NTC- HNO_3 , a mistura ácida de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ não retira os óxidos de ferro, apenas oxida o Fe° . Os valores provenientes das energias de ligação associadas aos tratamentos químicos, em que se observa a eficiência do uso do HCl puro no processo de purificação com a retirada do Fe° dos NTC, são apresentados na **Tabela 1**.

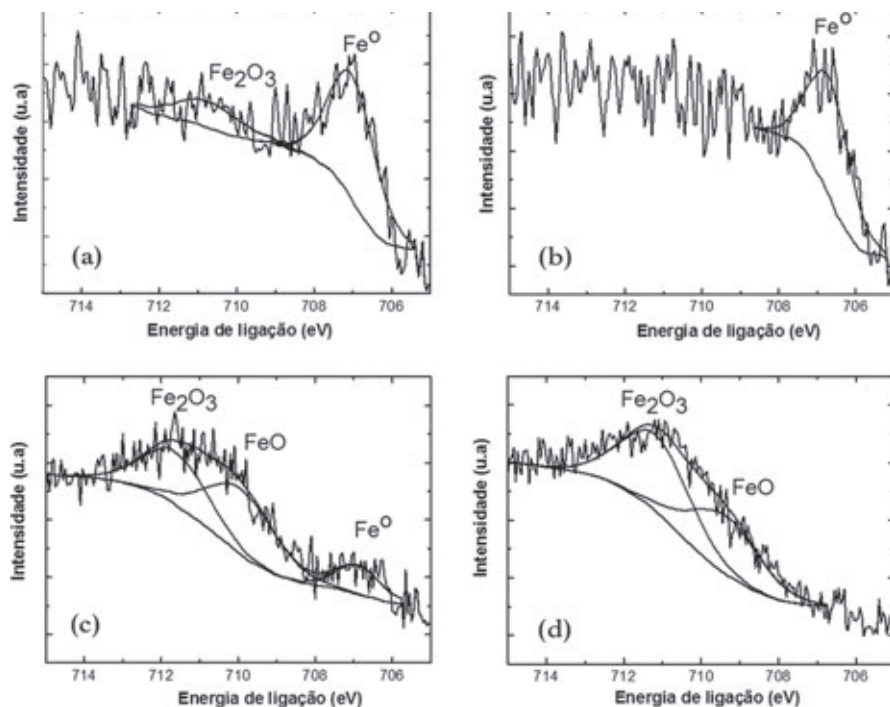


Figura 6. Deconvolução de XPS para a borda Fe_{2p} das amostras de: (a) NTC não purificado; (b) NTC-HCl 5M; (c) NTC- HNO_3 ; (d) NTC- H_2SO_4 - HNO_3 [53].

Tabela 1. Energia de ligação e porcentagem de área referente à deconvolução do XPS da banda Fe_{2p} na superfície dos NTC.

	Feo	FeO	Fe_2O_3
NTC sem tratamento	707,01 eV	/	710,74 eV
	77,03%		22,97%
NTC-HCl 5M	706,68 eV	/	/
	100%		
NTC-HCl conc.	/	/	/
NTC- HNO_3	706,93 eV	709,93 eV	711,63 eV
	13,84%	48,77%	37,39%
NTC- H_2SO_4 / HNO_3	/	709,39 eV	711,18 eV
		43,44%	56,56%

Funcionalização de nanotubos de carbono

Como os nanotubos de carbono apresentam características excepcionais, existe uma grande possibilidade de serem utilizados no desenvolvimento de novos materiais compósitos, com excelentes propriedades, para aplicação na indústria aeroespacial. Resultados de estudos experimentais e modelagens teóricas têm mostrado que um único feixe de nanotubos tem altíssimos valores de módulo de Young, rigidez e flexibilidade, o que justifica o grande investimento em pesquisas nesse material para aplicações em compósitos avançados na área aeroespacial.

O desenvolvimento de compósitos poliméricos com modificações nanométricas, por meio da adição de nanotubos de carbono, tem se tornado um assunto atrativo nas ciências dos materiais. Dessa forma, a investigação sobre a alta resistência estrutural e o alto desempenho de compósitos funcionais, entre a matriz e os nanotubos de carbono, tem sido extensivamente estudado. Foram observados que as possíveis aplicações dos nanotubos de carbono têm sido prejudicadas pela sua dificuldade de manipulação, em razão de seu caráter hidrofóbico, o que dificulta a sua solubilidade e dispersão em matrizes poliméricas e, para sua utilização como reforço efetivo, é necessária a existência de uma forte interação química a fim de propiciar uma boa transferência de carga entre a matriz e o reforço [45-50]. Várias pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de se inserir novos grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, que interajam tanto com o reforço quanto com a matriz polimérica. Além disso, a funcionalização permite a solubilização dos nanotubos de carbono (dispersão em água ou solventes orgânicos), o que abre a possibilidade da formação de uma fase solúvel que permita sua utilização na fabricação de compósitos nanoestruturados [49, 50].

Para que ocorra uma melhor interação entre a matriz polimérica e o reforço, na obtenção de um compósito com base polimérica efetiva, duas questões fundamentais e essenciais devem ser resolvidas. Uma delas é a dispersão dos nanotubos de carbono e a outra é a interação interfacial entre a matriz polimérica e os nanotubos. Os nanotubos de carbono têm grande área superficial e possuem interações de van der Waals entre si e, dessa forma, são difíceis de ser efetivamente dispersos em matrizes poliméricas. Várias tentativas para a obtenção de uma fina dispersão homogênea entre a matriz e o reforço já foram anteriormente realizadas [45-50]. Esses esforços incluem a introdução de grupos funcionais, a utilização de surfactantes

e a mistura em extrusora no estado líquido da matriz polimérica. Embora alguns desses estudos venham mostrando boa dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, estudos em profundidade mostram que o desempenho do compósito ainda foi deficiente [45-50].

A fabricação de polímeros reforçados com nanotubos requer, além de uma boa dispersão homogênea, uma forte interação interfacial entre os nanotubos e a matriz polimérica. A eficiente transferência de tensões pode ser realizada a partir do aumento do contato físico entre a matriz e os nanotubos ou pela formação de ligações químicas entre os nanotubos de carbono e a matriz polimérica. O contato físico pode ser melhorado a partir de um aumento no número de moléculas de polímeros absorvida na superfície dos nanotubos, assim como na seleção de polímeros que sejam compatíveis e, por fim, por meio da funcionalização de nanotubos que sejam compatíveis com a matriz polimérica.

A principal técnica utilizada para funcionalização dos nanotubos de carbono é a de tratamento oxidativo, utilizando-se meios ácidos oxidantes para inserção de grupos químicos que contêm oxigênio. Nesse tratamento, o íon oxidante e os íons ácidos, dissolvidos na solução, podem eventualmente, atacar e destruir as paredes dos nanotubos de carbono, sendo essa reação dependente do tempo de exposição dos nanotubos no meio oxidante. Dessa forma, a escolha do tipo de tratamento e o controle preciso das condições de tratamento podem produzir nanotubos com elevada pureza e alta produtividade, quando realizadas de forma adequada, mas podem resultar na destruição deste nanorreforço, se realizada de forma inadequada.

Dentre os diversos tratamentos oxidativos disponíveis, o que vem sendo mais utilizado é a carboxilação por meio de um tratamento com ácido nítrico (HNO_3), ou mais efetivamente a partir de uma mistura concentrada e aquecida de ácido sulfúrico e ácido nítrico (H_2SO_4 : HNO_3) na proporção de 3:1, na qual são inseridos grupos funcionais carboxílicos (CNT-COOH) nas paredes dos nanotubos. Além dessa mistura ácida, várias outras misturas usando H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 e NaOH também podem acrescentar grupos funcionais nas paredes dos nanotubos, incluindo corte e abertura das pontas. As inserções desses grupos funcionais ocorrem principalmente com a quebra das ligações π ($\text{C}=\text{C}$), que possuem menor energia de ligação. Com a funcionalização prolongada, pode ocorrer a quebra das ligações σ (C-C) assim como a abertura e danificação das paredes dos nanotubos de carbono [50-54].

Uma microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono quando tratados com HCl visando sua purificação **(a)** e os nanotubos funcionalizados com uma mistura oxidativa de (H_2SO_4 : HNO_3) na proporção de 3:1 por tempo prolongado **(b)** são apresentados na **Figura 7**. A fotomicrografia apresentada na **Figura 8b** mostra que em tempos prolongados de tratamento oxidativo ocorre a abertura das paredes dos nanotubos de carbono, provavelmente proveniente de quebras das ligações σ , como indicado pelas setas na figura.

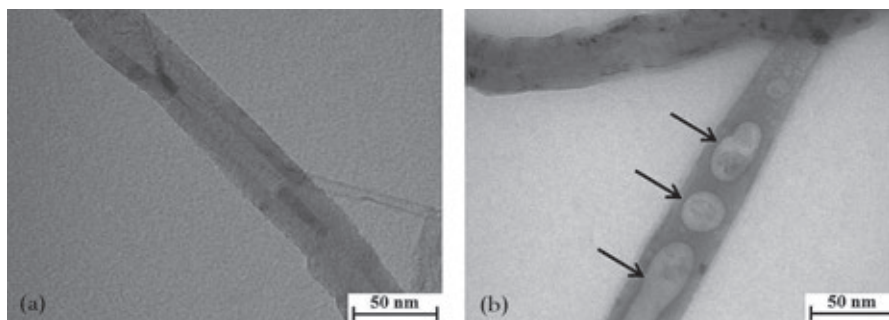


Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET): (a) nanotubos de carbono obtidos e purificados com HCl; e (b) nanotubos de carbono funcionalizados com (H_2SO_4 : HNO_3) na proporção de 3:1 por tempo prolongado.

O processo de funcionalização dos nanotubos de carbono melhora significativamente suas características superficiais, no entanto, trazem a desvantagem do dano provocado pelos tratamentos oxidativos prolongados. Dessa forma, os tratamentos oxidativos devem ser realizados de forma controlada a fim de que a funcionalização ocorra com o mínimo de destruição das paredes dos nanotubos de carbono.

Os grupos funcionais carboxílicos inseridos nas paredes dos nanotubos pelo tratamento oxidativo podem ainda ser convertidos em cloreto de carbonila por meio de reação com cloreto de tionila (SOCl_2). O mecanismo de formação do grupo carbonila ($-\text{COCl}$) a partir da funcionalização com o grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) é apresentado na **Figura 8**. A importância de inserção do grupo carbonila se deve ao fato de que este pode ser substituído por um grupo amina ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$) proveniente dos agentes de cura utilizados em resinas epoxídicas disponíveis no mercado.

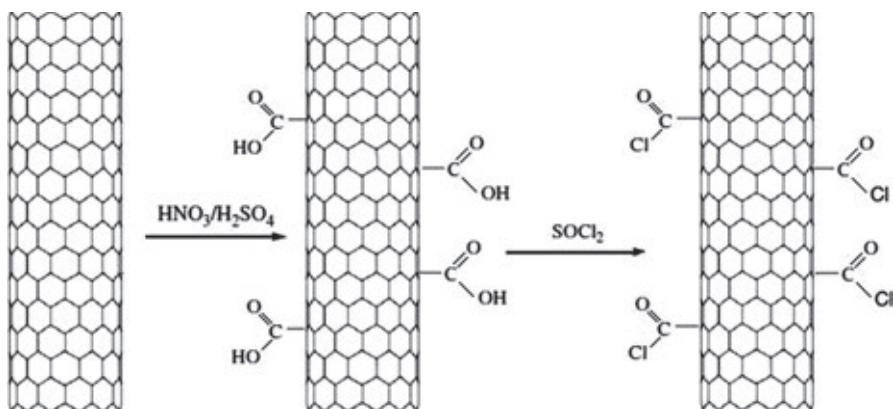


Figura 8. Mecanismo de funcionalização de nanotubos de carbono com uma mistura ácida de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ e posterior carbonilação com SOCl_2 .

A amino funcionalização tem sido extensivamente *estudada para nanotubos* de carbono. O grupo amino possui alta reatividade, podendo reagir com muitos produtos químicos e, dessa forma, pode ser diretamente incorporado à resina polimérica para fabricação de compósitos nanoestruturados. Um mecanismo que envolve a amino funcionalização das paredes dos nanotubos de carbono a partir do cloreto de tionila é apresentado na **Figura 9**.

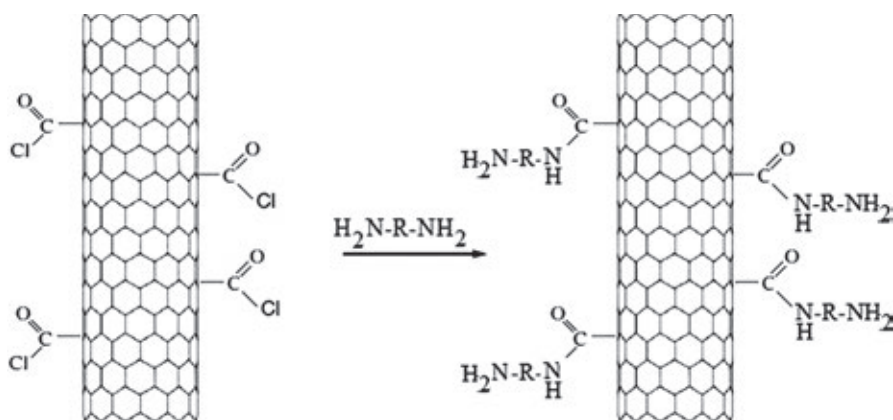


Figura 9. Mecanismo de amino funcionalização dos nanotubos de carbono a partir do cloreto de tionila.

Tratamentos com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) também têm sido utilizados para a oxidação da superfície dos nanotubos de carbono. Entretanto, apesar do seu sucesso na geração de grupos carboxílicos, apresenta como desvantagem a ocorrência de cortes e fragmentação dos nanotubos e geração de defeitos na rede durante o processo de funcionalização.

O tratamento químico com HNO_3 também promove a funcionalização das paredes dos nanotubos de carbono com a inserção de grupos funcionais carboxílicos. A vantagem da funcionalização dos nanotubos de carbono com HNO_3 se deve ao fato de que esse tratamento é menos agressivo durante a funcionalização das paredes dos nanotubos. No entanto, nesse caso a funcionalização ocorre em menor quantidade. O mecanismo de funcionalização dos nanotubos de carbono a partir do HNO_3 é apresentado na **Figura 10**.

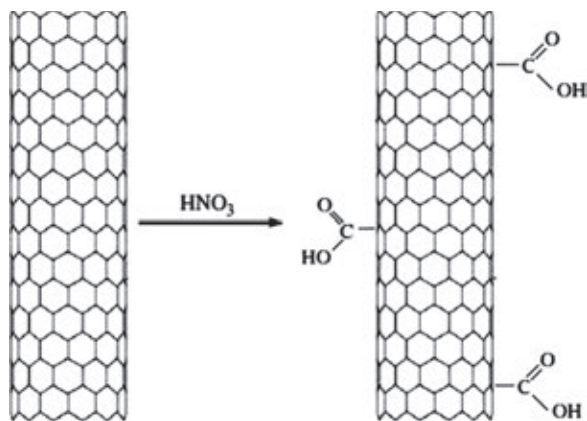


Figura 10. Mecanismo de funcionalização dos nanotubos de carbono a partir do HNO_3 .

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos após a funcionalização com HNO_3 e a funcionalização com uma mistura oxidante H_2SO_4 : HNO_3 é apresentada na **Figura 11**. Na **Figura 11a** pode ser observada a fotomicrografia dos nanotubos de carbono funcionalizados com HNO_3 e, a partir dessa figura, pode ser observado que o HNO_3 não retira o ferro remanescente do tratamento de purificação com HCl , caracterizado por pontos escuros nos nanotubos de carbono, nem degrada as paredes dos nanotubos em razão de sua fraca funcionalização. Entretanto, na **Figura**

11b, em que os nanotubos são oxidados com H_2SO_4 : HNO_3 , pode ser observado o afinamento das paredes dos nanotubos de carbono, caracterizado pelo esfoliamento das paredes em razão da ação do forte agente oxidante utilizado.

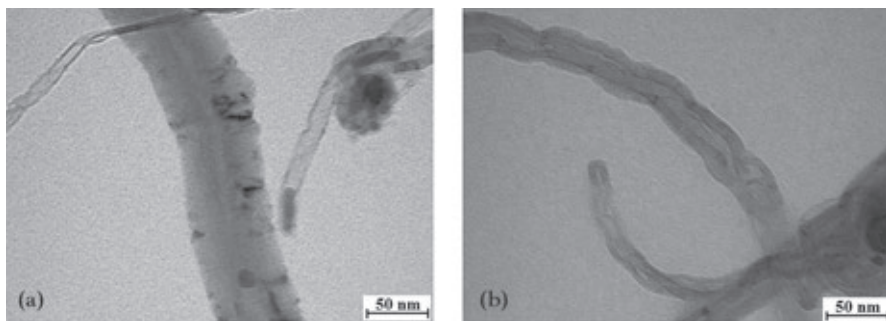


Figura 11. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono: (a) funcionalizado com HNO_3 ; e (b) funcionalizado com H_2SO_4 : HNO_3 (3:1).

Análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) mostram que a funcionalização na superfície dos nanotubos de carbono usando a mistura oxidante de H_2SO_4 : HNO_3 apresenta maior grau de funcionalização quando comparada com a utilização de HNO_3 , o que é caracterizado pelo maior aumento da intensidade de energia da banda carboxílica ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) em 288,69 eV, como apresentado na **Figura 12**. A espectroscopia da energia cinética dos fotoelétrons, portanto, permite a determinação da composição química da amostra, dados que os níveis eletrônicos são específicos para cada elemento. Entretanto, sabe-se que elétrons interagem fortemente com a matéria e possuem um “livre caminho médio” muito curto, e, por consequência, as informações obtidas pelos espectros de XPS são referentes apenas às primeiras camadas atômicas. Quando átomos são ligados a uma estrutura química, ocorre uma mudança na energia dos elétrons menos ligados (valência) e, dessa forma, há uma pequena mudança nas energias dos níveis mais internos. Essa variação é chamada de desvio químico e é característica para cada ligação. Como na funcionalização o que ocorre é a adição de grupos funcionais às paredes dos CNT, com as informações dos desvios químicos do $\text{C}1\text{s}$ e do $\text{O}1\text{s}$, pode-se obter a natureza dos grupos funcionais agregados à estrutura.

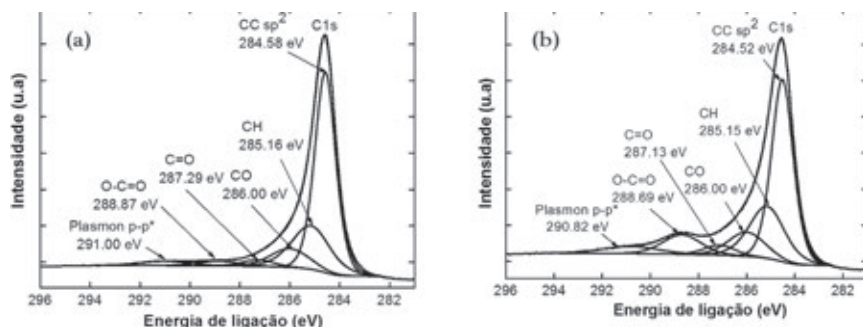


Figura 12. Gráfico de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de: (a) nanotubos de carbono funcionalizados com HNO_3 ; e (b) nanotubos de carbono funcionalizados com H_2SO_4 : HNO_3 (3:1) [53].

A integridade da estrutura dos nanotubos de carbono também pode ser avaliada por espectroscopia Raman, uma técnica muito sensível quanto à variação da desordem estrutural em materiais gráfiticos. Em condições de ressonância, as vibrações estão acopladas com a estrutura eletrônica; dessa forma, os efeitos das interações não covalentes na estrutura eletrônica dos nanotubos influenciam algumas das características espectrais. A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica de caracterização de CNT, principalmente dos SWCNT, pois por meio dela uma série de parâmetros estruturais podem ser determinados, tais como: os índices (n,m), a quiralidade e o diâmetro. Os fônons ou vibrações reticulares se apresentam como uma sonda sensível da estrutura eletrônica de SWCNT, em razão do acoplamento entre elétrons e fônons em condições de ressonância. Desta maneira, também se pode determinar a natureza metálica ou semicondutora dos nanotubos por esta técnica. É possível aplicá-la na caracterização de CNT isolados ou em feixes. O estudo do efeito Raman em tubos isolados é possível em razão do efeito de aumento de intensidade que ocorre quando a energia dos fótons incidentes ou espalhados é ressonante com uma transição da banda de valência para a banda de condução. O espectro Raman de materiais gráfiticos é composto de quatro bandas principais designadas por: D($\sim 1352 \text{ cm}^{-1}$), G($\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$), D'($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e G'($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) visualizadas por laser de argônio ($\sim 514,5 \text{ nm}$).

A intensidade da banda D representa a existência de defeitos e outros efeitos induzidos para qualquer tipo de carbono. Geralmente a razão entre a intensidade da banda D (Desordem) e G (Gráfitico) dada pela razão I_D/I_G

é usada para avaliar o grau de desordem do material grafítico. Um aumento de intensidade I_D/I_G corresponde à maior proporção de carbono sp^3 , usualmente atribuído à presença de mais defeitos estruturais. A banda G' com alta intensidade é um indicativo da alta desordem nanografítica, composta de poucas formas *grafíticas* ou estruturas 3D com defeitos no parâmetro de rede pelo efeito de curvatura.

O *espectro Raman* dos nanotubos de carbono, quando funcionalizados com HNO_3 e com a mistura ácida de $H_2SO_4:HNO_3$ (3:1), comparados com nanotubos de carbono como obtidos, é apresentado na **Figura 13**. A partir deste estudo, observa-se que todos os gráficos apresentam um comportamento semelhante. Observa-se que a razão I_D/I_G é reduzida com o uso de HNO_3 . Além disso, as bandas dos nanotubos funcionalizados se tornam mais estreitas, o que enfatiza a corrosão total de qualquer carbono amorfo. Outro fato é que a intensidade da banda G' se torna maior do que a banda G para o tratamento com HNO_3 . Após o tratamento com $H_2SO_4:HNO_3$ ocorre uma *diminuição* da intensidade da banda G e um alargamento significativo de todas as outras bandas. Esse fato indica uma fixação eficiente da banda de oxigênio do grupo funcional carboxílico na superfície dos nanotubos de carbono. A interação dos nanotubos de carbono com átomos ou moléculas pode ser analisada por meio da transferência de carga entre o sistema adsorvido e os nanotubos.

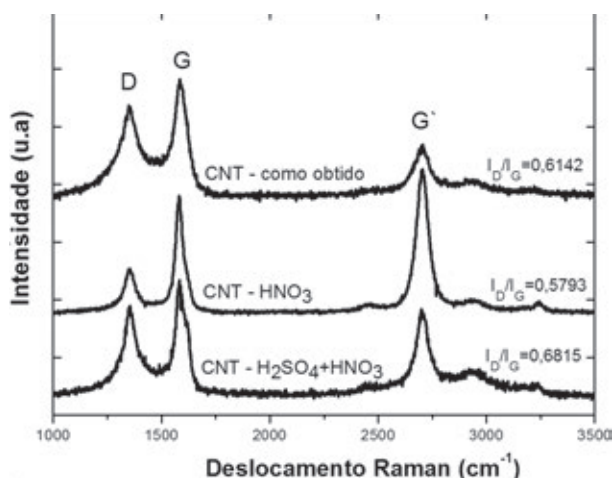


Figura 13. Espectro Raman dos nanotubos de carbono funcionalizados com HNO_3 e mistura ácida de $H_2SO_4:HNO_3$ (3:1), comparados com nanotubos de carbono como obtidos.

Outros tratamentos químicos, como plasma de oxigênio, também têm sido utilizados para a funcionalização dos nanotubos de carbono. O curto período de exposição dos nanotubos de carbono ao meio oxidativo e a baixa temperatura de oxidação têm causado menos danos à estrutura dos nanotubos de carbono. Esses tratamentos realizados com descargas de plasma têm tido atenção especial dos pesquisadores em razão da rápida e fácil funcionalização dos nanotubos de carbono. Os elétrons presentes na atmosfera do plasma quebram as ligações C-C e criam um sítio ativo para inserção de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos. Sabe-se que a quantidade e o tipo de grupos funcionais que contêm oxigênio dependem do tipo de funcionalização. No caso da utilização do ácido nítrico para a funcionalização, são encontrados grupos funcionais tais como carboxílicos, fenol e lactol. No entanto, quando é utilizado plasma de oxigênio são também observados grupos funcionais tais como carbonilas e lactonas.

Dispersão dos nanotubos de carbono

Em razão da presença de interações de *van der Waals*, naturalmente os CNT apresentam a tendência de se aglomerarem em uma estrutura, na maioria das vezes, hexagonal [52-60]. A estrutura gráfica cilíndrica, quando não se encontra funcionalizada, fornece fatores adicionais que dificultam a dispersão dos CNT tanto em soluções quanto em matrizes poliméricas [61-64].

Na maioria dos casos, as propriedades resultantes de compósitos formados por aglomerações de nanotubos de carbono são inferiores às encontradas para compósitos processados com nanotubos de carbono bem dispersos, onde pode ser detectada a presença de nanotubos individuais. Por exemplo, a “percolação” elétrica de um determinado compósito nanoestruturado decresce com o aumento de aglomerações e/ou diminuição da dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica [61-64]. Esse mesmo resultado vem sendo reportado pela literatura no que diz respeito ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados [61-64].

Nestes últimos anos, diversas técnicas de dispersão vêm sendo desenvolvidas, envolvendo desde a utilização de modificadores químicos até simples processos de mistura mecânica [61-64]. Dentre estas, as que vêm

sendo mais utilizadas são as técnicas de ultrassonificação e a de dispersão mecânica por calandragem [61-64].

O processo de dispersão por ultrassonificação consiste na utilização de uma ponteira ultrassônica posicionada no interior do material a ser disperso. Esse processo pode ser realizado diretamente na amostra polimérica no estado líquido tendo em seu interior os nanotubos de carbono, ou previamente em uma solução contendo um solvente apropriado, ou ainda de forma aquosa com os nanotubos de carbono [65].

Como vantagens deste processo podem ser citadas: quando utilizado uma frequência apropriada, o processo pode ser realizado em poucos minutos; de fácil execução; baixo custo e, em muitos casos, permite uma boa dispersão de CNT mesmo quando a amostra é deixada em repouso por vários meses [65]. Entretanto, esse processo apresenta como desvantagens: elevadas potências podem mudar a estrutura e as características iniciais do polímero, quando este é utilizado diretamente na ponteira ultrassônica; superaquecimento da matriz polimérica e/ou solventes orgânicos e elevadas potências associadas a tempos prolongados de permanência no ultrassom podem resultar na quebra dos CNT ou na desordem de sua estrutura gráfica, gerando carbono amorfo [65].

Com o intuito de facilitar o processo de ultrassonificação e torná-lo menos insalubre, a dispersão de nanotubos vem sendo realizada em *solução aquosa*, envolvendo a utilização de surfactantes tanto aniônicos quanto catiônicos. Trabalhos recentes disponíveis na literatura [62-68] mostram que, quando utilizada dispersão em meio aquoso, dependendo da natureza e da quantidade de surfactante utilizado, do tempo e da potência aplicada pela ponteira de ultrassom, do pH do meio etc., podem resultar no sucesso da dispersão ou na deterioração da estrutura dos nanotubos de carbono. Entretanto, quando essa dispersão é realizada de forma adequada, na maioria das vezes ocorre o mecanismo de esfoliação mecânica individual dos nanotubos, com a geração de nanotubos individuais (**Figura 14**). Com esse caminho, o papel do processo de ultrassonificação é promover uma elevada tensão de cisalhamento local, particularmente nas regiões periféricas dos aglomerados de CNT (**Figura 14b**). Nos espaços formados nos terminais dos aglomerados dos CNT, ocorre gradativamente a propagação da absorção do surfactante enquanto a energia ultrassônica é aplicada (**Figura 14c**),

promovendo a separação de nanotubos individuais dos aglomerados (**Figura 14d**) [66-68]. O mesmo processo de esfoliação ocorre quando a matriz polimérica é utilizada diretamente no sistema de ultrassonificação [68].

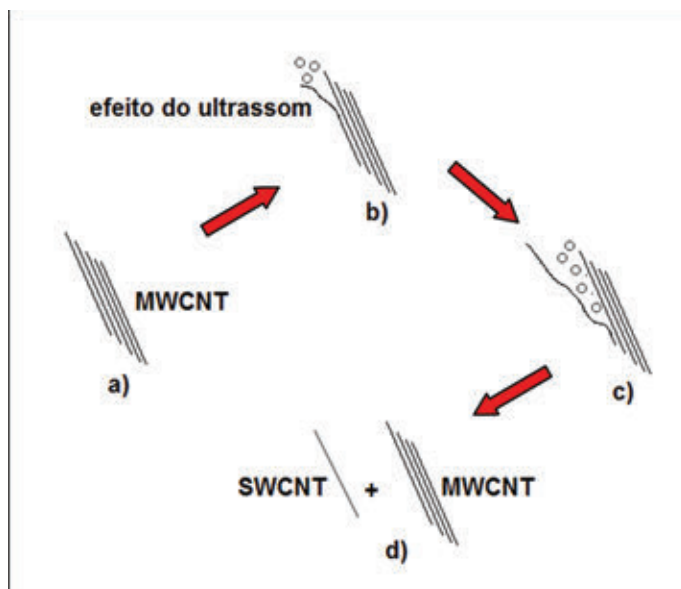


Figura 14. Ilustração do processo de esfoliação mecânica em nanotubos de carbono durante o processo de ultrassonificação.

Como dito anteriormente, os CNT podem ser dispersos quando da utilização de surfactantes, entretanto, é necessário que essa dispersão seja realizada com um equilíbrio elevado de HLB (balanço hidrofílico-lifofílico). Esse método não covalente vem sendo utilizado tanto na aplicação de partículas orgânicas quanto inorgânicas em solução aquosa [67].

O conhecimento da carga superficial dos nanotubos de carbono é essencial para entender seu mecanismo de interação entre (absorção) com o surfactante iônicos e, conseqüentemente, prever sobre a estabilidade coloidal da solução de CNT. Com essa finalidade, medidas de potencial zeta são comumente utilizadas, permitindo verificar o quanto estão carregados os CNT – positiva e negativamente – e as mudanças de cargas e pHs na solução aquosa promovidas por diferentes quantidades de surfactante (**Figura 15**).

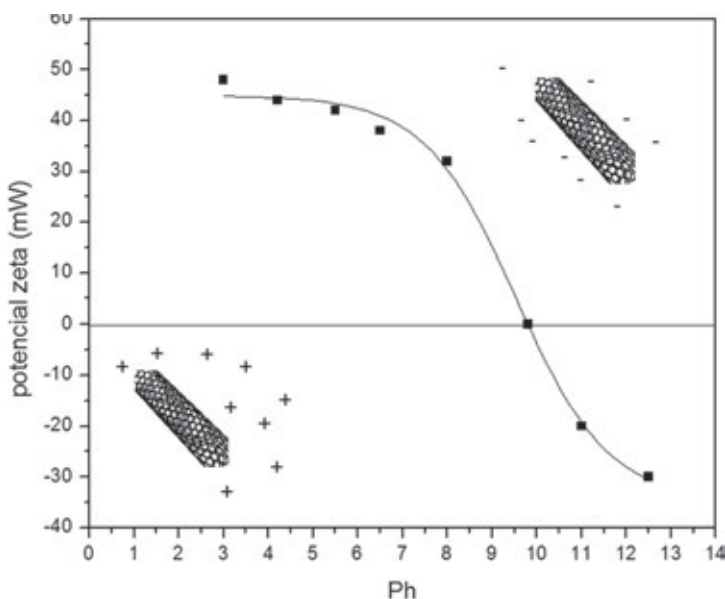


Figura 15. Potencial zeta para a solução aquosa contendo CNT em diferentes pHs [67 – adaptado].

Nos últimos anos, diversos trabalhos vêm sendo publicados [66-68] apresentando o efeito da carga elétrica em sistemas baseados em CNT, revelando que, até o momento, não existe uma conclusão clara de qual sistema de surfactante (catiônico ou aniônico) é o mais indicado para a dispersão dos CNT. De acordo com os resultados encontrados nesses trabalhos, aparentemente o mecanismo de absorção de ambos os sistemas iônicos promove uma interação eletrostática com a superfície do CNT, que é consideravelmente influenciado pelo processo de purificação e funcionalização de suas paredes.

Um estudo utilizando SDS como surfactante, mostrou a ocorrência de uma estrutura hemicilíndrica do surfactante na superfície gráfica do CNT mostrando, ainda, a formação de um alinhamento do eixo de simetria gráfico do nanotubo (**Figura 16**) [66]. Em analogia ao modelo de absorção epitaxial da grafite, um mecanismo de absorção nas paredes do CNT (grafeno) foi sugerido como um processo de autorreorganização específica das moléculas do surfactante. Enquanto trabalhos anteriores sugerem a formação de micelas cilíndricas de SDS ao redor do CNT (**Figura 16a**)

[66], hélices ou dupla hélices (**Figura 16b**) [66], assim como absorção hemimicelar do surfactante [66], um estudo recente sugere uma absorção mais randômica na estrutura sem a existência de um arranjo preferencial (grupos cabeça ou cauda) sendo o responsável pela estabilização da dispersão (**Figura 16c**) [66].

Dentre os surfactantes iônicos disponíveis, o SDS e o dodecil-benzeno-sulfonato de sódio (NaDDBS) são os mais utilizados pela literatura com o objetivo de diminuir a tendência à agregação dos CNT em água. Essa escolha encontra-se baseada no efeito gerado pela presença de anéis benzênicos ao longo da estrutura destes surfactantes, considerado eficiente para a dispersão dos CNT [67].

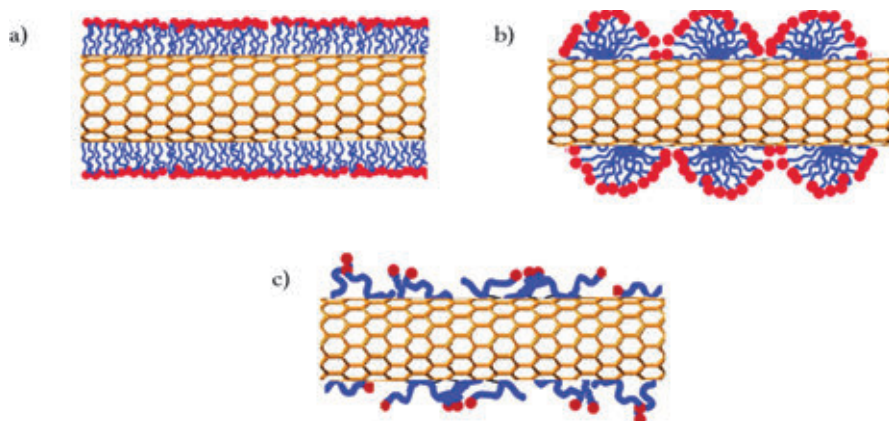


Figura 16. Ilustração dos atuais modelos que explicam a interação do surfactante SDS com CNT: a) mistelas cilíndricas; b) hélices ou dupla hélices; c) randômica [68 – adaptado].

A literatura reporta que diferentes quantidades de surfactantes podem ser utilizadas visando à dispersão dos CNT, entretanto, na maioria dos trabalhos publicados, as relações específicas entre CNT e surfactante são geralmente mantidas em 1/1; 2/1 e 10/1 (CNT/surfactantes) [66, 67]. A partir de ensaios de espectroscopia por espalhamento de luz, pode ser avaliado o tamanho médio das partículas resultante das quebras dos aglomerados de CNT e do processo de esfoliação mecânica promovidos pela utilização de uma ponteira ultrassônica. Desta forma, é possível avaliar qual

a relação mais adequada entre CNT e surfactantes a ser utilizada para a obtenção de um compósito nanoestruturado mais adequado para um determinado propósito.

Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz para amostras obtidas utilizando 0,5% em massa de CNT são apresentados na **Figura 17**, usando SDS como surfactante e diferentes relações CNT/surfactante, em função do tempo. Como se observa a partir desta figura, o tamanho das partículas, ou seja, dos aglomerados de CNT, diminuem com o tempo de exposição na ponteira ultrassônica, apresentando uma estabilização nesse valor após 35 minutos de sonificação, quando utilizado uma potência de 10 KHz.

Durante o processo de sonificação, inicialmente as moléculas do surfactante tendem a se reorientar entre si, formando grupos ou estruturas com caudas hidrofílicas, construindo uma ponte de fase aquosa com uma elevada tensão interfacial, estabilizando o sistema nanotubos/surfactante. Esse processo é geralmente favorecido quando uma adequada relação tempo/potência é utilizada.

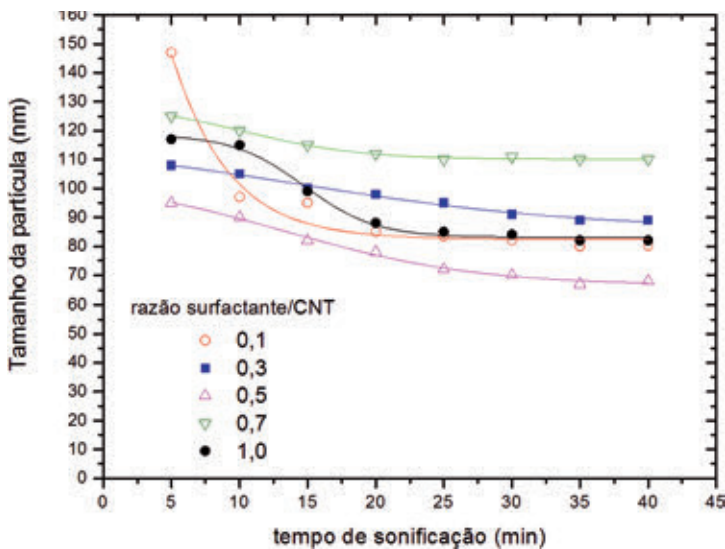


Figura 17. Resultados de espectroscopia por espalhamento de luz de soluções aquosas contendo 0,5% em massa de CNT, após a utilização de diferentes tempos de sonificação (com diferentes razões surfactante/CNT).

O poder de dispersão dos surfactantes dependerá do balanço das interações com os CNT. Geralmente, as terminações hidrofóbicas dos surfactantes interagem muito bem com a estrutura grafítica dos CNT, em razão de a célula unitária grafítica apresentar afinidade química com as unidades metilênicas das cadeias carbônicas. Associado a esse fato, quanto maior o comprimento da cadeia do surfactante, maior volume espacial e maior impedimento estérico são observados promovendo um aumento nas forças de repulsão entre as células individuais de surfactante que contêm CNT e aumentando a dispersão desta nanopartícula.

A técnica de espectroscopia no UV-vis também vem sendo muito utilizada com o objetivo de se avaliar a dispersão de nanotubos de carbono em soluções. Durante a análise de UV-vis, CNT são ativados exibindo bandas características. Aglomerados de CNT, entretanto, são dificilmente sensibilizados mesmo quando analisados na região de UV-vis entre 200 e 800 nm, provavelmente em razão da transferência de cargas entre os respectivos nanotubos, minimizando os efeitos translacionais, rotacionais e vibracionais. Entretanto, é possível estabelecer uma relação entre os nanotubos individualmente dispersos em solução e a intensidade correspondente ao espectro de absorção. Desta forma, a espectroscopia UV-vis pode ser utilizada com o intuito de monitorar a dinâmica do processo de dispersão dos CNT, permitindo determinar as condições otimizadas para a utilização da ponteira ultrassônica [69].

A **Figura 18** apresenta os espectros de UV-vis obtidos a partir das soluções aquosas que contêm SDS como surfactante, utilizando 0,1% em massa de CNT. Neste caso, os resultados encontrados são similares aos obtidos quando da utilização da técnica de espectrometria de espalhamento de luz. A partir dos resultados de UV-vis encontrados, é evidente que após o processo de sonificação a solução de CNT apresenta um máximo de absorbância entre 200 e 300 nm, e gradualmente decresce até a região de IR-próximo.

No início do processo de sonificação, existe uma grande quantidade de CNT fortemente aglomerados, prejudicando a avaliação da solução aquosa de CNT-surfactante por espectroscopia UV. Entretanto, à medida que o tempo passa, o processo de sonificação promove energia suficiente para a ocorrência do processo de esfoliação e desaglomeração, promovendo também a quebra das interações van der Waals, levando, conseqüentemente, à melhora da dispersão. Desta forma, o aumento da quantidade de CNT dispersos resulta no aumento da área e da altura do pico das linhas espectrais referentes à absorbância.

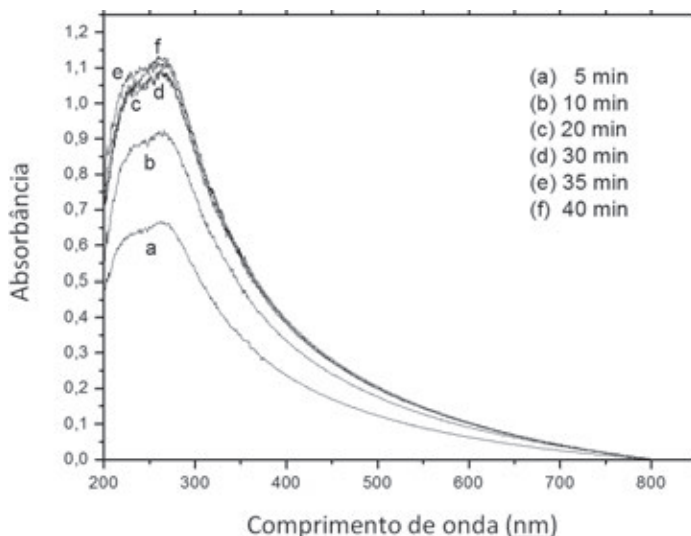


Figura 18. Espectro UV-vis para amostras de 0,1% em massa de CNT e 0,05% de surfactante em função do tempo de sonificação [70].

Nanotubos de carbono também podem ser dispersos em soluções orgânicas que contêm surfactantes, entretanto, limitados trabalhos de pesquisa vêm sendo realizados nessa área. O principal motivo para isso encontra-se no fato de a imersão dos nanotubos de carbono em solventes como a dimetilformamida ou dimetilacetamida (solventes mais apropriados devido a promoverem maior interação com os CNT) resultar em danos à sua estrutura gráfica [69, 70].

Em algumas condições controladas, é possível a realização deste tipo de dispersão. Para a produção de compósitos nanoestruturados de resina epóxi com CNT utilizando essa metodologia, por exemplo, foi constatada uma apropriada dispersão utilizando acetona com a adição de um surfactante não iônico de lauril-polyoxietileno-8 [69]. Esse procedimento pode gerar um compósito nanoestruturado com melhores propriedades termomecânicas quando comparado à resina pura.

Em ambos os casos, dispersão aquosa ou orgânica, após a realização da dispersão, o sistema solvente/CNT/surfactante é então misturado à resina e, dependendo do tipo de solvente utilizado, este é posteriormente retirado da resina por aquecimento, muitas vezes assistido por vácuo [69].

Assim como ocorre com a dispersão ultrassônica, a dispersão mecânica também vem sendo muito utilizada nos últimos anos. Esse processo consiste na mistura e dispersão mecânica dos CNT diretamente na matriz polimérica [68-70]. Com essa finalidade, vários tipos de misturadores especiais vêm sendo projetados, visando realizar uma mistura homogênea de forma a ocasionar a *esfoliação* e dispersão dos CNT sem danificá-los.

Durante esse processo, tanto a temperatura quanto a presença de vácuo podem ser controlados. Uma vez que as forças de cisalhamento resultantes do movimento do disco do misturador são as responsáveis pela dispersão, e também pela possível quebra dos CNT, a *velocidade*, assim como o tempo de permanência do material, devem ser devidamente controlados (**Figura 19**).

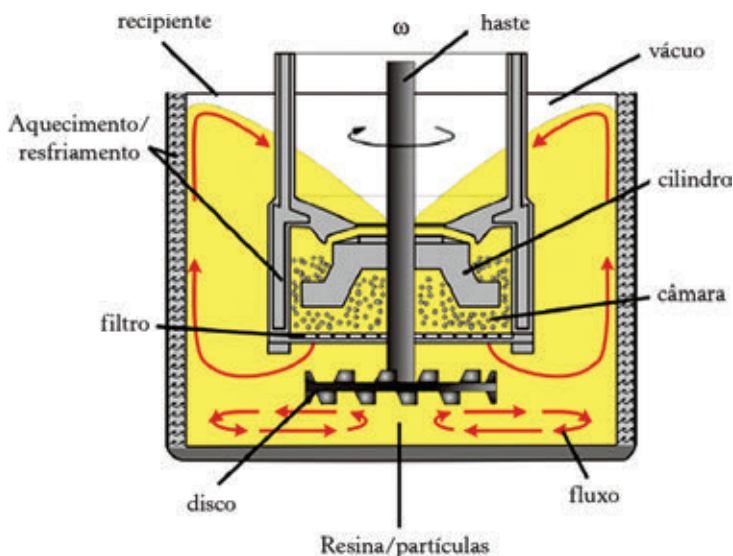


Figura 19. Sistema misturador utilizado para a dispersão de nanopartículas [70].

Um sistema de calandragem envolvendo três rolos (“*Three Roles Calander*” – TRC) foi desenvolvido em 1830 por Edwin Chaffe e Charles Good-year nos Estados Unidos com o intuito de melhorar a mistura de aditivos na borracha. Nestes últimos anos, esse sistema vem sendo modificado de forma a permitir trabalhos que envolvem distâncias nanométricas entre os rolos do sistema.

Uma ilustração do sistema TRC é apresentada na **Figura 20**. Como pode ser observado, em razão das pequenas distâncias entre os rolos associados a baixas velocidades de trabalho, é possível a realização de uma mistura homogênea, com um perfil reológico adequado para favorecer uma boa dispersão de partículas nanométricas no interior de resinas termorrígidas.



Figura 20. Ilustração de um sistema de calandragem.

Os rolos do sistema (TRC) são constituídos de três cilindros paralelos fabricados em material cerâmico com superfícies perfeitamente polidas, onde as distâncias entre eles, assim como a velocidade de trabalho, podem ser definidas em cada caso. Atualmente, a mínima distância que pode ser ajustada com precisão entre estes cilindros é de 5 μm .

A mistura a ser dispersa é inicialmente colocada no sistema de alimentação localizado entre os dois primeiros cilindros e, posteriormente, a velocidade de trabalho é ajustada de forma gradativa, de forma a produzir um aumento também gradativo nas forças de cisalhamento, permitindo a separação dos nanotubos com sua posterior dispersão. Tanto a distância entre os cilindros quanto a velocidade de rotação a serem utilizadas são dependentes da natureza reológica da mistura, da temperatura de processamento e da quantidade de nanotubos adicionada à resina. Após passar pelo último cilindro, o material disperso é transferido para um recipiente, como ilustrado na **Figura 20**.

A melhora no comportamento mecânico e elétrico dos polímeros reforçados por nanotubos de carbono, no que diz respeito à dispersão dos nanotubos, pode ser explicada a partir da microestrutura gerada pelo nanorreforço dentro da matriz polimérica. A formação de tal microestrutura pode ser investigada no estado líquido a partir de experimentos reológicos. Propriedades viscoelásticas lineares e não lineares resultam em importantes informações a respeito da dispersão e molhabilidade dos nanotubos de carbono, tendo como resultado a relação estrutura-propriedade. Essas informações podem ainda ser utilizadas com o objetivo de melhorar a processabilidade da resina termorrígida reforçada com nanotubos de carbono.

Os módulos de armazenamento e perda de resinas termorrígidas e de seus compósitos nanoestruturados contendo 1,0% em massa de CNT são apresentados nas **Figuras 21a e 21b**, respectivamente. Como pode ser observado e também reportado pela literatura [70], o módulo de armazenamento é sensível à adição de CNT, principalmente quando analisado a baixas frequências. O módulo de armazenamento aumenta com a incorporação de nanotubos de carbono na matriz polimérica, sendo esse comportamento mais significativo a baixas frequências. Esse comportamento ocorre porque os CNT tendem a formar uma estrutura percolada em razão de sua elevada razão de aspecto e área superficial. O aumento no módulo de armazenamento após o primeiro passo no TRC, quando comparado com a mistura dispersa utilizando ponteira ultrassônica, também pode ser observado. Esse efeito pode ser explicado como uma consequência do aumento da área interfacial entre as partículas e o polímero, resultando no efeito de desaglomeração dos CNT. A baixas concentrações de CNT, o efeito no módulo de armazenamento pode ser atribuído à tenacidade imposta pela presença de partículas sólidas, que permite uma eficiente transferência das tensões, que podem ser controladas pela interface matriz/CNT.

A partir dos resultados reológicos encontrados, também pode ser observado que o módulo de armazenamento apresenta um comportamento viscoelástico independente quando analisado a baixas frequências, apresentando uma aparência de platô. Esse efeito aumenta com a melhora da dispersão de CNT na resina, em um comportamento que sugere a existência de uma rede interconectada de CNT no interior da matriz polimérica. Esse resultado encontra-se em acordo com as explicações teóricas e observações experimentais relatadas na literatura científica para compósitos nanorreforçados [70].

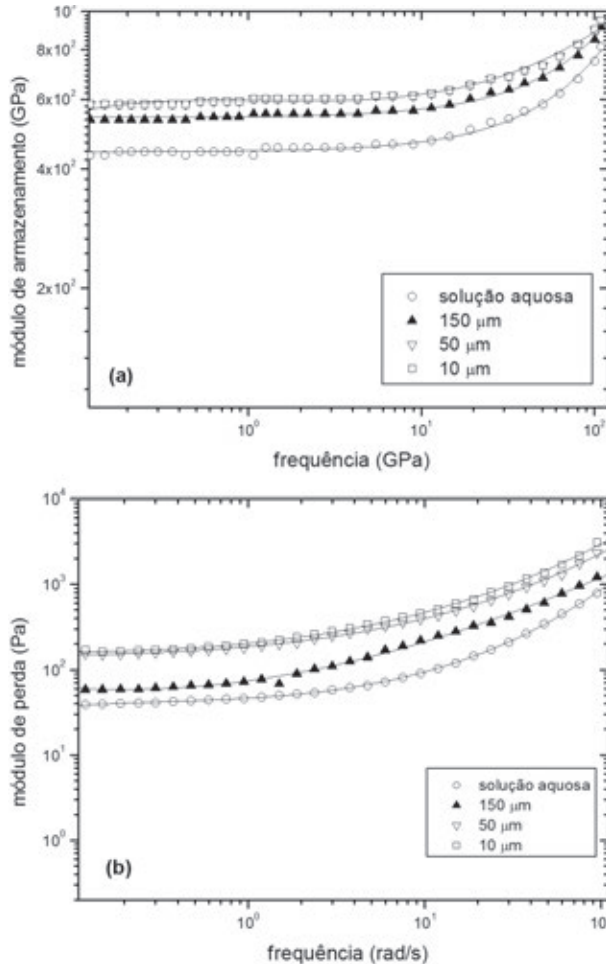


Figura 21. Módulos de armazenamento e perda em função da frequência da resina fenólica reforçada com 1,0% em massa de CNT: a) módulo de armazenamento; e b) módulo de perda.

Amostras processadas com diferentes passos durante o processo de TRC não mostram diferenças significativas quanto ao efeito da viscosidade complexa. Em matrizes poliméricas reforçadas com CNT, é comum ser encontrada uma perturbação do fluxo normal no polímero e diminuição na mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica, portanto, a viscosidade do compósito aumenta com o aumento do carregamento de CNT.

Um gráfico da dependência do módulo de armazenamento com a frequência é apresentado na **Figura 22**. Neste caso, a magnitude do valor de

G' aumenta com o aumento da concentração de CNT, acompanhada por uma linearização e diminuição da inclinação da resposta. O comportamento independente da frequência a baixos valores é um indicativo do aumento da resposta elástica do sólido. Além disso, o salto da magnitude de G' observado a baixas frequências (entre 0,05 e 0,10% em massa de CNT) é um indicativo da percolação reológica. Esse salto é também refletido no módulo de perda quando este é avaliado a baixas frequências.

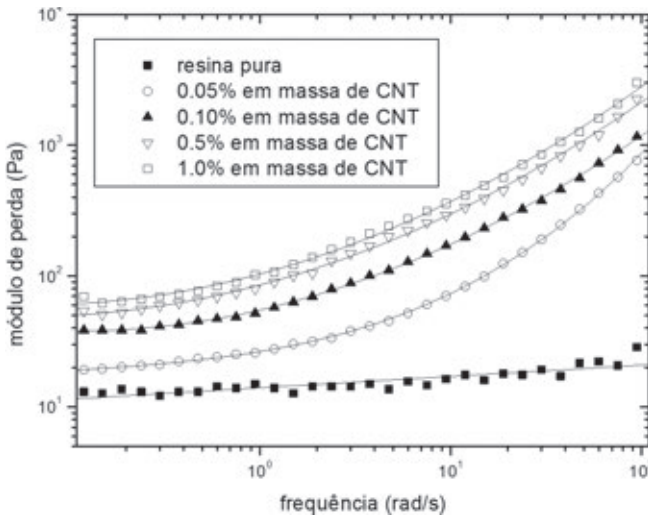


Figura 22. Comportamento viscoelástico para a resina fenólica reforçada com CNT.

Uma análise quantitativa da concentração crítica (φ_c) para a avaliação da percolação dos nanotubos de carbono pode ser realizada a partir da equação 1, a fim de potencializar um perfeito balanço entre a concentração de CNT visando à obtenção de um melhor resultado do desempenho mecânico do compósito nanoestruturado. Desta forma, em concentrações abaixo de φ_c existe insuficiente estrutura do fluido para prover consideráveis melhorias nos desempenhos mecânico e elétrico. A descrição prévia do salto descrito para G' e η^* promove uma primeira aproximação para φ_c . Próximo da região de percolação, a seguinte lei das potências pode ser aplicada:

$$G' \approx (\varphi - \varphi_c)^n / \varphi_c \text{ (equação 1)}$$

Sendo: φ a concentração analisada de CNT e n a constante exponencial. Os dois dados foram obtidos a partir das figuras anteriores.

Caracterização de compósitos termorrígidos nanoestruturados curados

Como discutido anteriormente, a adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode ocasionar um efeito benéfico nas propriedades mecânicas do material. Vários grupos de pesquisas vêm provando experimentalmente esse argumento [61-71], demonstrando que esse nanorreforço geralmente ocasiona um aumento no módulo de elasticidade sem acarretar perda na resistência e na tenacidade à fratura destes compósitos nanoestruturados.

As nanopartículas apresentam, em geral, uma elevada área superficial levando a interações interfaciais entre o reforço e a matriz. Essa elevada área superficial, entretanto, pode resultar em interações também entre as nanopartículas por meio de atrações eletrostáticas de forças de van der Waals, formando aglomerados com dimensões micrométricas [62-72].

Para se extrair o máximo de benefícios quanto ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados, as nanopartículas precisam estar homogeneamente dispersas na matriz polimérica, de maneira a aumentar o efeito promovido pelas interações interfaciais permitindo, assim, uma boa transferência das cargas aplicadas da matriz para o nanorreforço. Uma boa dispersão dos nanotubos de carbono também resulta em uma maior uniformidade na distribuição de tensões ao longo de todo o compósito, minimizando a concentração de tensões localizadas [64].

Essa analogia também pode ser realizada para o comportamento quanto à deformação uma vez que, dependendo do nível de interação entre a matriz e os nanotubos de carbono, é esperado que ocorra uma diferença entre os mecanismos de deformação com o estado de dispersão desta nanopartícula. Desta forma, as nanopartículas poderão promover um maior número de falhas e microtrincas na matriz polimérica [71].

Os mecanismos que envolvem o comportamento mecânico de compósitos nanoestruturados não são ainda bem explicados pela literatura científica, uma vez que esses mecanismos envolvem principalmente deformações plásticas inelásticas, muitas vezes promovendo um ganho na tenacidade à fratura dos materiais. Neste processo, toda a cadeia polimérica ou segmentos da cadeia são cisalhados umas sobre as outras, promovendo, em parte, o rompimento de algumas cadeias, de forma que parte da energia de defor-

mação aplicada no compósito acaba sendo absorvida. O movimento da cadeia polimérica é ainda influenciado pela densidade das ligações cruzadas, ou seja, pela ductibilidade da matriz [71]. Qualquer mudança na estrutura e mobilidade das moléculas do polímero não só afeta as tensões, mas também os módulos, a temperatura de transição vítrea e a tenacidade à fratura [71].

Com o intuito de contribuir também para aplicações elétricas, as matrizes poliméricas, quando reforçadas com nanotubos de carbono, são consideradas como uma boa opção, uma vez que sua formulação pode resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, dando maior flexibilidade para o processamento de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas [68].

Materiais poliméricos possuem, em geral, elevados valores de resistividade elétrica, podendo, desta forma, reter as cargas elétricas por longos períodos, às vezes, por muitos anos. Entretanto, em certas condições, estas cargas elétricas podem ficar armazenadas no interior dos materiais poliméricos, deixando-os vulneráveis ao efeito das cargas. Quando há presença de nanopartículas, estas cargas podem ser transferidas ao longo do material, em um processo que se inicia pela transferência de carga na interface entre o reforço e a matriz [71].

Nos últimos anos, os compósitos poliméricos nanoestruturados têm sido extensivamente estudados pelas universidades e centros de pesquisas industriais, pois os resultados têm demonstrado que estes materiais possuem um grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos elétricos sofisticados. Dentre os aspectos que devem ser levados em consideração, durante a sua formulação, é a avaliação da influência da razão de aspecto destas nanopartículas no desempenho elétrico dos compósitos, assim como sua distribuição e dispersão em diferentes tipos de matrizes poliméricas.

Se a carga condutiva apresentar dimensões micro ou nanométricas, ambos os sistemas serão caracterizados por uma mistura condutora em que as cargas poderão estar armazenadas no interior da estrutura polimérica. Com respeito aos mecanismos de condutividade destas misturas, geralmente são consideradas duas situações: a primeira está relacionada com a formação de uma estrutura dos CNT em três dimensões no interior da matriz polimérica, condicionado ao estado de dispersão e distribuição deste reforço; a segunda situação encontra-se relacionada com a movimentação de cargas ao

longo da estrutura, considerando os contatos entre os nanotubos de carbono. Ambos os mecanismos encontram-se intimamente relacionados com a concentração do nanorreforço no interior da matriz polimérica, geralmente atribuído ao fenômeno de percolação. Quando esse valor alcança um nível crítico, a condutividade elétrica do polímero rapidamente aumenta. Após esse aumento abrupto na condutividade elétrica, ela chega a um patamar de aumentos modestos. Em sistemas percolativos, os resultados podem ser obtidos a partir de gráficos que relacionam a condutividade elétrica em função da quantidade do reforço, como apresentado na **Figura 23**.

Vários trabalhos disponíveis na literatura provaram, experimentalmente, que a percolação depende da estrutura, da condutividade específica, da geometria, distribuição e interface gerada entre os materiais constituintes do compósito nanoestruturado em análise. Outros fatores que podem afetar essa propriedade incluem o comportamento térmico e reológico destes compósitos, uma vez que as interações termodinâmicas são afetadas durante essa transição.

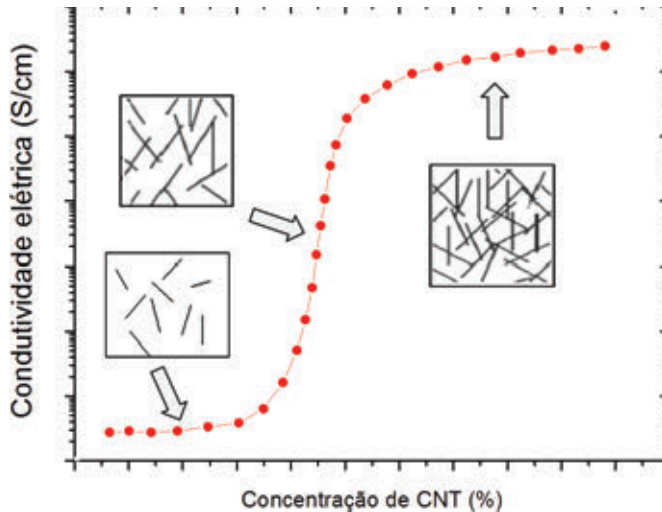


Figura 23. Modelo genérico de percolação elétrica para compósitos poliméricos nanoestruturados.

A construção de uma rede condutiva dentro de uma matriz polimérica, quando utilizadas baixas concentrações de CNT, não necessariamente depende de uma boa distribuição do nanorreforço. Entretanto, é necessária a

ocorrência de uma boa dispersão das nanofibras/nanopartículas. Na **Figura 24** é apresentada a habilidade de percolação de CNT quando estes são analisados nos planos 1D e 2D, considerando diferentes cenários de dispersão e distribuição. A partir deste exemplo, os diagramas (a) e (b) mostram que uma dispersão ruim das nanopartículas impede a formação de uma rede adequada para promover o processo de percolação. Neste caso, somente o exemplo apresentado no diagrama (d) promove uma rede condutiva 2D.

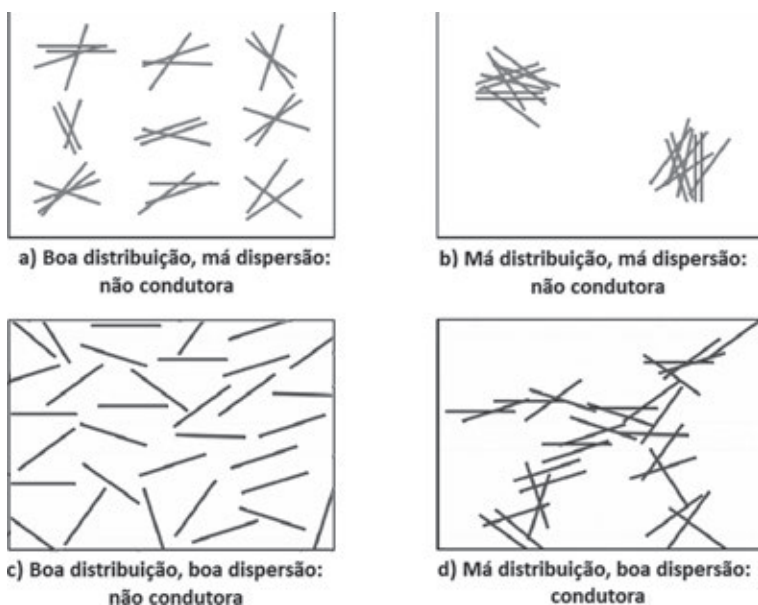


Figura 24. Cenários possíveis que envolvem condutividade, distribuição e dispersão dos CNT em uma matriz polimérica.

Muitos pesquisadores vêm tentando prever a concentração crítica de nanorreforços e os efeitos desta concentração no desempenho elétrico e reológico de compósitos nanoestruturados. Vários modelos podem ser encontrados atualmente na literatura científica, e podem ser divididos em: estatísticos; termodinâmicos; geométricos; e de orientação estrutural. O modelo estatístico considera explicações teóricas que envolvem um comportamento percolativo de matrizes poliméricas com distribuições randômicas de nanotubos de carbono. De acordo com essa teoria, o compósito é considerado como uma associação de partes condutivas e resistivas, levando em con-

sideração equações e distribuições estatísticas. O modelo termodinâmico leva em consideração as energias superficiais envolvidas no contato CNT-CNT e matriz-CNT e, portanto, envolve as variáveis termodinâmicas na avaliação do comportamento percolativo. O modelo geométrico leva em consideração a forma geométrica, a razão de aspecto e o volume ocupado pela nanopartícula utilizada como elemento de reforço. O modelo de orientação estrutural, como o próprio nome indica, leva em consideração a disposição espacial das partículas e, portanto, também leva em consideração a razão de aspecto do reforço [71].

Para concluir, o conteúdo abordado neste capítulo teve por objetivo apresentar ao leitor os conhecimentos básicos relativos à área de compósitos nanoestruturados com nanotubos de carbono, destacando-se as particularidades, dados e informações que facilitam a leitura e a compreensão deste tema. Esses trabalhos foram desenvolvidos pelos próprios autores e seus colaboradores.

Referências bibliográficas

- [1] BOTELHO, E. C. *Compósitos aeronáuticos processados a partir de fibras de carbono impregnadas com poliamida 6/6 via processo de polimerização interfacial*. São José dos Campos, 2002. Tese (Doutorado em Ciência) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- [2] BOTELHO, E. C. et al. Synthesis of polyamide 6/6 with simultaneous impregnation of cables of carbon fibers, *Macromolecules*, 34 (10), 3367-3375, 2001.
- [3] REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. *Compósitos estruturais*. 1.ed., São Paulo: Artliber, 2011.
- [4] COSTA, M. L.; NOHARA, L. B.; NOHARA, E. L.; MOURA, A.; GONÇALVES, J. M.; REZENDE, M. C. Study of crystallization behavior of poly(phenylene sulfide), *Polímeros*, v.16, p.104-110, 2006.
- [5] COSTA, M. L.; PARDINI, L. C.; REZENDE, M. C. Estudo da influência do diluente reativo PGE na cinética de cura de resina epóxi utilizada em compósitos estruturais, *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.3, p.320-325, 2000.
- [6] COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; ALMEIDA, S. F. M. de. Resinas bismaleimidas: obtenção e potencial de aplicação no setor aeroespacial, *Ciência e Tecnologia*, Piracicaba, v.9, p.97-108, 2001.
- [7] COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Influence of aromatic amine hardeners in the cure kinetics of an epoxy resin used in advanced composites, *Materials Research*, São Carlos/SP, v.8, n.1, p.65-70, 2005.

- [8] REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; SCHERBAKOFF, N. Rheological analysis of the phenolic and furfuryl resins used in the carbon materials processing, *Materials Research*, São Carlos/SP, v.3, n.2, p.19-25, 2000.
- [9] ABDALLA, M.; DEAN, D.; ADIBEMPE, D.; NYAIRO, E.; ROBINSON, P.; THOMPSON, G. The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite, *Polymer*, 48, 5662-5670, 2007.
- [10] BEKYAROVA E. et al. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, *Langmuir*, 23, 3970-3974, 2007.
- [11] GOJNY, F. H. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites, *Polymer*, 47, 2036-2045, 2006.
- [12] TAO, K. et al. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5248-5254, 2006.
- [13] LI, S.-N.; LI, B.; LI, Z.-M.; FU, Q.; SHEN, K.-Z. Morphological manipulation of carbon nanotube/polycarbonate/polyethylene composites by dynamic injection packing molding, *Polymer*, 47, 4497-4500, 2006.
- [14] MIAUDET, P. et al. Thermo-electrical properties of PVA nanotube composite fibers, *Polymer*, 48, 4068-4074, 2007.
- [15] SENGUPTA, R.; GANGULY, A.; SABHARWAL S.; CHAKI, T. K.; BHOWMICK, A. K. MWCNT reinforced polyamide 6,6 films: preparation, characterization and properties, *Journal of Materials Science*, 42, 923-934, 2007.
- [16] BAL, S.; SAMAL, S. S. Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of the art, *Bulletin Material Science*, 30(4), 379-386, 2007.
- [17] LIU, T.; TONG, Y.; ZHANG, W.-D. Preparation and Characterization of Carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films, *Composites Science and Technology*, 67, 406-412, 2007.
- [18] LI, J.; FANG, Z.; TONG, L.; GU, A.; LIU, F. Improving dispersion of multiwalled carbon nanotubes in polyamide 6 composites through amino-functionalization, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2898-2906, 2007.
- [19] VLASVELD, D. P. N.; GROENEWOLD, J.; BERSEE, H. E. N.; PICKEN, S. J. Moisture absorption in Polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties, *Polymer*, 46, 12567-12576, 2005.
- [20] ZHANG, X. *Studies on Single Wall Carbon Nanotubes and Polymer Composite Films and Fibers*. Tese de doutorado, Georgia Institute of Technology, Georgia, EUA, 2004.
- [21] BOKOBZA, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review, *Polymer*, 48, 4907-4920, 2007.
- [22] LAHIFF, E. et al. Selective positioning and density control of nanotubes within a polymer thin film, *Nano Letters*, 3 (10), 1333-1337, 2003.
- [23] DAI, L.; MAU, W. H. Controlled Synthesis and Modification of Carbon Nanotubes and C60: Carbon Nanostructures and C60: Carbon Nanostructures for Advanced Polymeric Composite Materials, *Advanced Materials*, 13 (12), 670-672, 2001.

- [24] SHANOV, V.; YUN, Y.-H.; SCHULTZ, M. J. Synthesis and characterization of carbon nanotube material (review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41 (4), 377-390, 2006.
- [25] MOISALA, A.; NASIBULIN, A. G.; BROWN, D. P.; JIAND, H. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flowreactor, *Chemical Engineering Science*, 61, 4393-4402, 2006.
- [26] ODOM, T. W.; HUANG, J.-L.; KIM, P.; LIEBER, M. Structure and electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Journal Physics Chemistry B*, 104, 2794-2809, 2000.
- [27] COX, B. J.; HILL, J. M. Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes, *Carbon*, 46, 706-720, 2008.
- [28] ZHANG, Q.; FANG, F.; ZHAO, X.; Li, Y.; ZHU, M.; CHEN, D. Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites, *J. Phys. Chem. B*, 112, 12606-12611, 2008.
- [29] HUANG, Y. Y.; AHIR, S. V.; TERENTJEV, E. M. *Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix*. Physical Review B, 73, 125422-125430, 2006.
- [30] GIRALDO, L. F.; LÓPEZ, B. L.; BROSTOW, W. Effect of the type of carbon nanotubes on tribological properties of polyamide 6, *Polymer Engineering and Science*, 49, 896-902, 2009.
- [31] CHOI, M. H.; CHUNG, I. J.; LEE J. D. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation, *Chem. Mater*, 12, 2977-2983, 2000.
- [32] NAIR, C. P. R. Advances in addition-cure phenolic resins, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 401-498, 2004.
- [33] COLUCI, V. R.; GALVÃO, D. S.; JORIO, A. Geometric and electronic structure of carbon nanotube networks: "super"-carbon nanotubos, *Nanotechnology*, 17, 617-621, 2006.
- [34] SZLEIFER, I.; YERUSHALMI-ROZEN, R. Polymers and carbon nanotubes – dimensionality, interactions and nanotechnology, *Polymer*, 46, 7803-7818, 2005.
- [35] YIP, M.-C.; WU, H.-Y. Fatigue and electrical properties of CNT/phenolic composites under moisture-temperature effects, *Key Engineering Materials*, 334-335, 769-772, 2007.
- [36] YE, M.-K.; HWA, N. T.; LIU, J.-H. Mechanical behavior of phenolic-based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 44, 1-9, 2006.
- [37] DESHMUKH, S. *Effects of single walled carbon nanotubes (SWNTs) on the electromechanical properties of polyimide nanocomposites*. Tese de mestrado. Texas University, Texas, USA, 2006.
- [38] YE, C.; GONG, Q.-M.; LU, F.-P.; LIANG, J. Preparation of carbon nanotubos/phenolic-resin-derived activated carbon spheres for the removal of middle molecular weight toxins, *Separation and Purification Technology*, 61, 9-14, 2008.
- [39] YOONESSI, M.; TOGHIANI, H.; WHEELER, R.; PORCAR, L.; KLINE, S.; PITTMAN Jr., C. U. Neutron scattering, electron microscopy and dynamic me-

- chanical studies of carbon nanofiber/phenolic resin composites, *Carbon*, 46, 577-588, 2008.
- [40] AMANUEL, S.; MALHOTRA, V. M. Effects of Physical Confinement (< 125 nm) on the curing behavior of phenolic resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 3183-3186, 2006.
- [41] MATHUR, R. B. et al. Influence of carbon nanotube dispersion on the mechanical properties of phenolic resin composites, *Polymer Composites*, 54, 321-327, 2010.
- [42] YEH, M.-K.; TAI, N.-H.; LIN, Y.-J. Mechanical properties of phenolic-based nanocomposites reinforced by multi-walled carbon nanotubes and carbon fibers, *Composites: Part A*, 39, 677-684, 2008.
- [43] HWANG, H. J.; JUNG, S. L.; CHO, K. H.; JANG, K. H. Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes, *Wear*, 268, 519-525, 2010.
- [44] OISHI, S. S. *Síntese, dopagem e caracterização da resina furfurilica e fenol-furfurilica visando a otimização do processamento de carbono vítreo reticulado*. São Paulo, 2008. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Unesp.
- [45] CISELLI, P. *The Potential of Carbon Nanotubes in Polymer Composites*. Holanda, 2007. Tese de doutorado, Eindhoven University of Technology.
- [46] MONTAZERI, A.; JAVADPOUR, J.; TCHARKHTCHI, A. K.; MOHAJERI, A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials and Design*, 31, 4202-4208, 2010.
- [47] MA, P.-C.; MO, S.-Y.; TANG, B.-Z.; KIM, J.-K. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites, *Carbon*, 48, 1824-1834, 2010.
- [48] ANTUNES, E. F.; ALMEIDA, E. C.; ROSA, C. B. F.; MEDEIROS, L. I. de; PARDINI, L. C.; MASSI, M.; CORAT, E. J. Thermal Annealing and Electrochemical Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Camphor. Ferrocene Mixtures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 1296-1303, 2010.
- [49] VIVEKCHAND, S. R. C.; GOVINDARAJ, A.; SEIKH, Md. Motin; C.N.R. RAO. New method of purification of carbon based on hydrogen treatment, *J. Phys. Chem. B*, 108, 6935-6937, 2004.
- [50] SHUI-HSIANG, S.; WANG-TA, C.; CHUN-CHAN, L.; YOKOYAMA, M. Multi-wall carbon nanotubes: purification, morphology and field emission performance, *Physica E*, 40, 2322-2326, 2008.
- [51] PARK, Y. S.; CHOI, Y. C.; KIM, K. S.; CHUNG, D. C.; BAE, D. J.; AN, K. H. et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing, *Carbon*, 39(5):655-61, 2001.
- [52] BEKYAROVA, E.; ZHAO, B.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Applications of functionalized Singlewalled Carbon Nanotubes, *American Chemical Society*, 49(2), 936, 2004.
- [53] EDWARDS, E. R. et al. Evaluation of residual iron in carbon nanotubes purified by acid treatments, *Applied Surface Science*, 258, 641-648, 2011.

- [54] LEBRUN, G.; DENAULT, J. Effect of annealing on the thermal expansion and residual stresses of bidirectional thermoplastic composite laminates, *Composites: Part A*, 41, 101-107, 2010.
- [55] HAGGENMUELLER, R.; FISCHER, J. E.; WILEY, K. I. Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: thermal and electrical conductivity, *Macromolecules*, v.39, p.2964, 2006.
- [56] HERBST, M. H; MACÊDO, M. I; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, *Química Nova*, 27 (6), 986-992, 2004.
- [57] JEN, M.-H. R.; TSENG, Y.-C.; WU, C.-H. Manufacturing and mechanical response of nanocomposite laminates, *Composites Science and Technology*, 65, 775-779, 2005.
- [58] VLASVELD, D. P. N.; BERSEE, H. E. N.; PICKEN, S. J. Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength, *Polymer*, 46, 10269-10278, 2005.
- [59] GIRALDO, L. F.; LOPEZ, B. L.; BROSTOW, W. Effect of the type of carbon nanotubes on tribological properties of polyamide 6, *Polymer Engineering Sci*, 49, 896-902, 2009.
- [60] MAHIEUX, C. A. Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of a carbon-fiber reinforced thermoplastic flywheel, *Composite Structures*, 52, 517-521, 2001.
- [61] HOU, P.-X.; LIU, C.; CHENG, H.-M. Purification of carbon nanotubes, *Carbon*, 46, 2003-2025, 2008.
- [62] ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MARTIN, A. A.; VERÍSSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation, *Carbon*, 44, 2202-2211, 2006.
- [63] ZHAO, P.; WANG, K.; YANG, H.; ZHANG, Q.; DU, R.; FU, Q. Excellent tensile ductility in highly oriented injection-molded bars of polypropylene/carbon nanotubes composites, *Polymer*, 48, 5688-5695, 2007.
- [64] PRASHANTHA, K.; SOULESTIN, J.; LACRAMPE, M. F.; CLAES, M.; DUPIN, G.; KRAWCZAK, P. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition, *Express Polymer Letters*, 2(10), 735-745, 2008.
- [65] KRAUSE, B.; PETZOLD, G.; PEGEL, S.; POTSCHEKE, P. Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers, *Carbon*, 47, 602-612, 2009.
- [66] YU, J. et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution, *Carbon*, 45, 618-623, 2007.
- [67] NEPAL, D.; GECKELER, K. E. PH-Sensitive Dispersion and Debundling of Single-Walled Carbon Nanotubes: Lysozyme as a Tool, *Small*, 2, n.3, 406-412, 2006.

- [68] VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MARON, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, 37-46, 2006.
- [69] ASHRAFI, B.; HUBERT, P.; VENGALLATORE, S. Carbon nanotube-reinforced composites as structural materials for microactuators in microelectromechanical systems, *Nanotechnology*, 17, 4895-4903, 2006.
- [70] BOTELHO, E. C. et al. Dispersing carbon nanotubes in phenolic resin using an aqueous solution, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 22 (11), 2040-2047, 2011.
- [71] CARBALLEIRA, P. *Mechanical and electrical properties of carbon nanofiber-ceramic nanoparticle-polymer composites*. Alemanha, 2010. Tese de doutorado, Technischen Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern.
- [72] DA SILVA, R.; LAMB, L. C.; WIRTH, G. I. Collective Poisson process with periodic rates: applications in physics from micro-to nanodevices. *Philosophical and Transactions of the Royal Society, A* 368, 5355, 2010.

2

Preparação, caracterização e aplicação de eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto-organizados na remoção de poluentes orgânicos

Juliano C. Cardoso

Michelle F. Brugnera

Maria Valnice Boldrin Zanoni

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais com arquitetura em escala nanométrica sempre foi um desafio para os principais campos da ciência e tecnologia. Essa redução estrutural não somente permite a miniaturização das unidades funcionais, mas também o desenvolvimento de novos materiais e sistemas de propriedades químicas e físicas únicas.

A partir da descoberta dos nanotubos de carbono, houve um grande estímulo à pesquisa para o desenvolvimento de novas estruturas nanotubulares de outras substâncias e compostos químicos. Essa nova classe de materiais, baseada principalmente nos óxidos de metais de transição, tem sido extensivamente estudada, em virtude das fantásticas propriedades que têm a oferecer (Shankar et al., 2009).

As principais características desses óxidos metálicos de transição podem acrescentar um excelente valor prático a esses materiais, quando exibem estruturas micro/nanométricas. Essas modificações promovem uma considerável melhora no aumento da área superficial (ampliando efeitos catalíticos) e em curtas rotas de difusão em estado sólido, tais como aparelhos eletrônicos ou baterias.

Como resultante desse processo, as pesquisas focadas na concepção de novos materiais com modelo baseado em nanotubos, nanofios ou ou-

tros modelos nanoestruturados com estruturas controladas via inovadoras estratégias de síntese, têm merecido muita atenção (Shankar et al., 2009; Gong et al., 2001; Mor et al., 2006). Diversas rotas têm sido propostas ao longo dos últimos anos para o desenvolvimento desses novos materiais, dentre elas podemos destacar os processos químicos e eletroquímicos, além dos clássicos, que utilizam o processo sol-gel e/ou hidrotérmicos.

As principais morfologias obtidas a partir da síntese de óxidos metálicos são baseadas na formação de nanopós, nanofios, nanocones e nanotubos. Diversos materiais têm sido avaliados na síntese destas espécies, entretanto, o dióxido de titânio é certamente o mais utilizado, em virtude de uma gama de propriedades funcionais que o tornam ideal para a obtenção dessas espécies. Dentre suas vantagens, pode-se destacar a estabilidade química e física, as excelentes propriedades ópticas, eletrônicas, fotoquímicas e biológicas.

Recentemente, nanotubos de titânio auto-organizados e autoalinhados perpendicularmente têm atraído grande interesse em várias áreas, tais como sensores (Varghese et al., 2003; Varghese et al., 2004; Yoriya, 2006), biossensores (Popat et al., 2007; Roy et al., 2007), processos fotocatalíticos (Osugi et al., 2008; Brugnera et al., 2010; Esbensen et al., 2010) e em processos visando à geração de energia, seja pela produção de hidrogênio (Mor et al., 2004; Shankar et al., 2007) ou pela redução de gás CO_2 (Grimes e Mor 2009; Varghese et al., 2009).

As principais vantagens da utilização de estrutura nanotubulares de TiO_2 frente aos materiais nanoparticulados estão relacionadas principalmente com a forma com que os elétrons são direcionados da banda de valência para a banda de condução. A **Figura 1** apresenta um esquema de como essa interação ocorre para esses dois sistemas.

O principal modo de transporte de elétrons em sistemas nanoparticulados se dá via interação partícula por partícula. Em função do número de camadas e/ou filmes, consideráveis perdas de eficiência podem ser observadas, em razão de elevados efeitos de recombinação de cargas geradas durante esse transporte. Baseado nessa problemática, a principal virtude conferida às estruturas nanotubulares é a diminuição desse efeito de recombinação de carga, por meio de um modo mais efetivo de transporte dos elétrons gerados. A auto-organização e o alinhamento dos nanotubos permitem um caminho direto pelas paredes dos tubos de forma vetorial, mi-

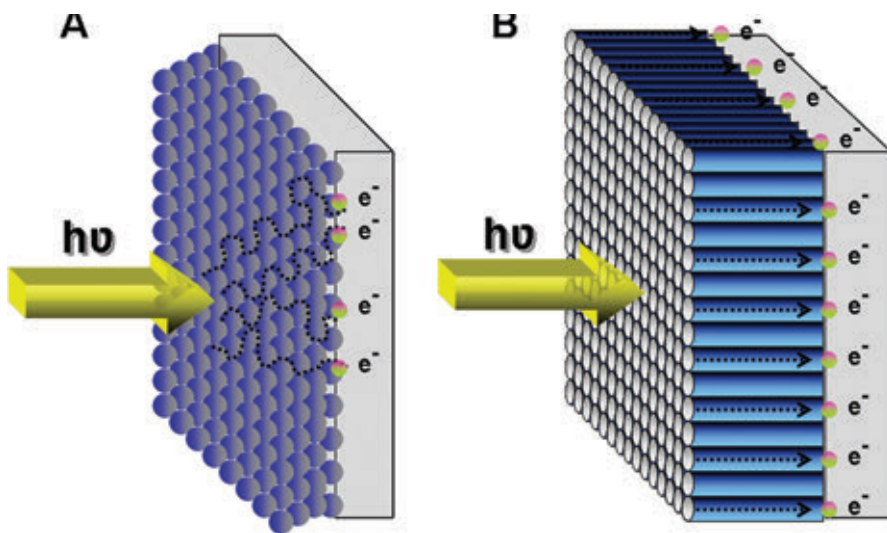


Figura 1. Representação do transporte de elétrons através de estruturas: (A) nanoparticuladas; e (B) nanotubulares de TiO_2 .

nimizando assim os indesejáveis efeitos de recombinação, proporcionando uma maior eficiência do processo.

Dessa forma, este capítulo ressaltará os principais modos de preparação dos nanotubos de TiO_2 pelo processo de oxidação anódica e as suas aplicações em sistemas fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.

Nanotubos de TiO_2

Após a descoberta dos materiais nanotubulares de carbono por Ijima (1991), no qual uma melhora das propriedades químicas, físicas e físico-químicas foi observada, a pesquisa para o desenvolvimento de novas matrizes de estruturas tubulares utilizando outros materiais foi estimulada. Diversos métodos têm sido propostos para a confecção desse tipo de materiais, dentre eles podemos citar os principais processos: sol-gel (Jung et al., 2002; Kobayashi et al., 2002); crescimento semeado (Tian et al., 2003) e hidrotérmicos (Kasuga et al., 1998; Chen et al., 2002; Yao et al., 2003). No entanto, de todas essas rotas de preparação citadas, o melhor método para a preparação de nanotubos de TiO_2 auto-organizados e alinhados com excelente aumento de todas as propriedades é por meio da técnica de anodização

eletroquímica, com a utilização de eletrólitos contendo íons fluoreto em sua composição (Gong et al., 2001; Mor et al., 2003; Cai et al., 2005; Ruan, 2005; Macak et al., 2005; Quan et al., 2005).

A fabricação desses materiais por meio da oxidação anódica de placas de titânio metálico é mais vantajosa perante os outros métodos em função da possibilidade de um maior controle dos parâmetros responsáveis pela formação dos nanotubos, tais como: pH, concentração e composição do eletrólito de suporte, potencial aplicado, tempo e temperatura de anodização.

A partir dessas variações, o desenvolvimento de nanotubos de TiO_2 de maiores dimensões e organizações têm sido amplamente investigados e aprimorados ao longo dos tempos.

Histórico sobre a geração dos nanotubos de TiO_2

Em 1999, Zwillling e colaboradores (1999) reportaram a formação de estruturas nanoporosas ordenadas de titânio, obtidas a partir do processo de anodização, com a utilização de eletrólito de suporte composto por íons fluoreto. Entretanto, o primeiro registro de estruturas com nanotubos de TiO_2 altamente ordenadas foi feito em 2001 por Gong e colaboradores (2001). Nesse trabalho, tubos em torno de 250 nm de comprimento foram sintetizados sobre placas de titânio em meio aquoso contendo HF como eletrólito. A partir desses trabalhos, uma grande evolução na morfologia desses materiais foi observada.

A segunda geração desses materiais teve início em 2005, com base no trabalho publicado por Cai e colaboradores (2005). O crescimento de nanotubos de TiO_2 foi controlado por meio de ajuste do pH do eletrólito suporte, e quantidades de fluoreto de potássio e fluoreto de sódio. A partir dessas condições, foi possível obter nanotubos de TiO_2 com 115 nm de diâmetro e 4,4 μm de comprimento. Cai observou que a dissolução química e a velocidade de formação do óxido eram os principais parâmetros a serem controlados. Em soluções fortemente ácidas ($\text{pH} < 1$), tanto a taxa de crescimento quanto a taxa de dissolução química eram aumentadas, resultando em um maior tempo de anodização, em torno de 30 minutos de reação. Entretanto, aumentando o pH do meio, o teor da hidrólise também é aumentado, resultando em uma quantidade significativa de precipitado de óxido de titânio hidratado na superfície dos nanotubos. O intervalo ideal verificado para a preparação desses nanotubos foi estabelecido entre pH 3 e 5. Em valores inferiores a pH 3

há a formação de nanotubos mais curtos com pouca formação de precipitado; já em valores superiores a pH 5, o comprimento é superior, mas com o inconveniente da formação de material particulado no topo dos tubos. Em meios alcalinos, não se verificou a formação de estruturas auto-organizadas, em função da ausência da dissolução química e de um aumento da camada de barreira, que impede que os nanotubos sejam formados.

A terceira geração desses materiais nanotubulares é baseada na diminuição da taxa de dissolução química, ocasionada pela redução do conteúdo de água no eletrólito de suporte para 1% – 5% (m/v). Solventes orgânicos polares são comumente utilizados nesse meio associado a 0,25% – 0,6% (m/v) de fluoreto de amônio como sal condutor. Os principais solventes utilizados para a formação dessas nanoestruturas são: etileno glicol (EG) (Paulose et al., 2007), formamida (FA) (Paulose et al., 2006), N-metilformamida (NMF) (Paulose et al., 2006), dimetilsulfóxido (DMSO) (Yoriya et al., 2007) e ácido acético (HAc) (Tsuchiya et al., 2005).

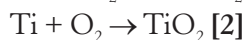
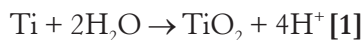
Estudos mostram que o uso do EG como solvente proporciona uma elevada taxa de crescimento de nanotubos de titânio de até 15 $\mu\text{m}/\text{h}$ (Prakasam et al., 2007). A anodização por 17 horas a 20, 40, 50, 60 e 65 V em EG contendo 0,3 (m/v) de NH_4F e 2% de água promove a formação de estruturas de comprimento 5, 30, 45, 165 e 106 μm , respectivamente, enquanto 21, 48 e 96 horas os comprimentos formados foram de 188, 289 e 360 μm respectivamente.

Shankar e colaboradores (2007) demonstraram que a variação do tamanho do cátion do eletrólito suporte durante a anodização proporciona uma considerável modificação na velocidade de crescimento e no comprimento dos nanotubos auto-organizados. Essa variação foi atribuída ao efeito de inibição que determinados cátions promovem na espessura da camada interfacial do óxido, ou seja, essa fina camada interfere diretamente no processo de transporte iônico, proporcionando um aumento no crescimento dos nanotubos auto-organizados.

Modelo de formação dos nanotubos de TiO_2

O processo chave responsável para a formação anódica dos nanotubos de TiO_2 parece ser semelhante ao mecanismo em alumina (Zwilling et al., 1999). A formação dos nanotubos auto-organizados em eletrólitos contendo íons fluoretos é o resultado da ocorrência de três processos que ocorrem simultaneamente:

Etapla 1: O crescimento do óxido na superfície do metal em razão da interação do metal com o íon O_2^- ou OH^- , conforme as equações 1 - 2:



Depois da formação da camada de óxido, esses íons migram por essa camada até a interface metal/óxido, em que ocorrerá a reação com o metal.

Etapla 2: O íon metálico (Ti^{4+}) é direcionado do metal até a interface metal/óxido. Nessa etapa, os cátions Ti^{4+} serão retirados da interface metal/óxido pela aplicação de um campo elétrico que se move em direção à interface óxido/eletrólito.

Etapla 3: Dissolução química do titânio e o dióxido de titânio, em razão do ataque dos íons fluoreto (Equação 3).



No estágio inicial do processo de anodização, pequenos pontos de corrosão localizados (pits) são formados por toda a superfície da placa de titânio em razão da dissolução localizada. O crescimento desses poros ocorre em razão da migração para o interior da camada do óxido, em função das ocorrências das etapas 1 e 3. A velocidade de crescimento do óxido na interface metal/óxido e a velocidade de dissolução do óxido na interface topo do poro/eletrólito tornam-se iguais e a espessura da camada do óxido permanece inalterada, embora haja um movimento para o interior da placa continuando o processo de crescimento dos poros. A espessura da estrutura nanotubular cessa de aumentar quando a velocidade de dissolução química do óxido pelos íons fluoretos entra em equilíbrio com a velocidade de formação do óxido.

A **Figura 2** apresenta um esquema do processo de crescimento dos nanotubos de TiO_2 auto-organizados.

Com o início do processo de anodização, uma fina camada do óxido na superfície da placa de titânio é formada (**Figura 2a**). Pequenos pits são originados sobre essa camada, em razão da dissolução localizada do óxido (**Figura 2b**), tornando a camada de barreira no interior dos pits relativamente fina, que, por sua vez, aumenta a intensidade do campo elétrico pela camada de barreira restante, resultando em maior crescimento dos poros (**Figura 2c**). O topo desses poros não é afetado pelo campo elétrico aplicado e, portanto, continua sendo relativamente estreito, enquanto a distribuição de

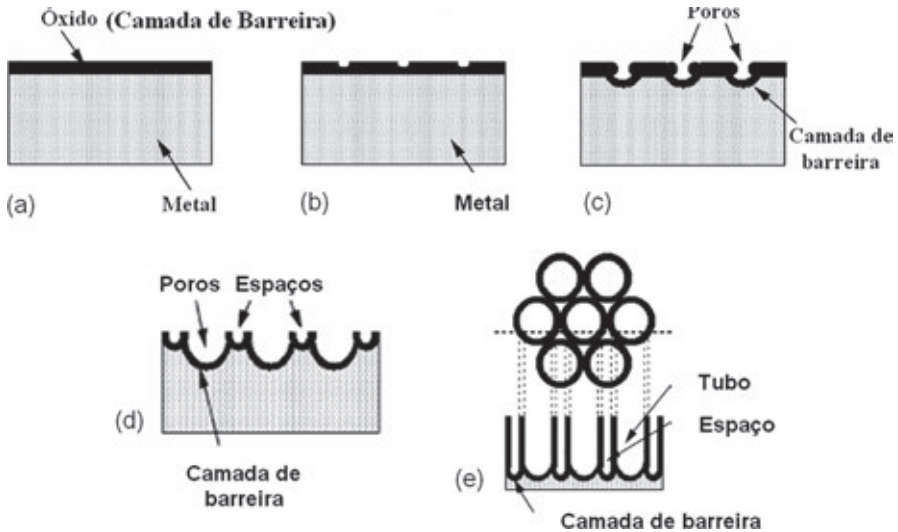


Figura 2. Esquema da evolução de um conjunto de nanotubos, em que: (a) formação da camada de óxido ou camada de barreira; (b) formação de pits sobre a camada de óxido; (c) o crescimento dos pits em forma de poros; (d) parte metálica entre os poros e de campo dissolução; e (e) nanotubos totalmente desenvolvido e a vista superior correspondente.

Fonte: Grimes e Mor (2009).

campo elétrico no interior do tubo provoca alargamento e aprofundamento dos poros. O comprimento do nanotubo aumenta até que a taxa de formação eletroquímica do óxido se iguala à taxa de dissolução química do topo na superfície dos nanotubos. Posteriormente, o comprimento de nanotubos será independente da duração da anodização.

Nenhum nanotubo pode ser formado se a dissolução química for muito alta ou muito baixa. A taxa de formação eletroquímica do óxido é dependente do potencial de anodização e da concentração do eletrólito. Se essa taxa for mais rápida do que a dissolução química, a espessura da camada de barreira é superior e, conseqüentemente, reduz a velocidade de dissolução química. Essa taxa de dissolução é diretamente determinada pela concentração dos íons fluoretos e do pH da solução (Equação 3). O aumento nas concentrações dos íons fluoretos e H^+ promovem um aumento na dissolução química do processo. A **Figura 3** mostra uma imagem da superfície e uma de corte transversal de nanotubos de TiO_2 auto-organizados gerados pelo processo de oxidação anódica.

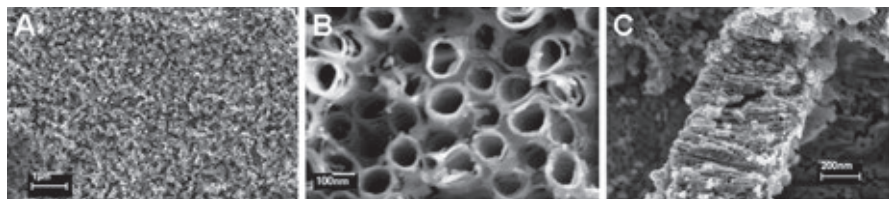


Figura 3. Microscopias eletrônicas de varredura de amostras de nanotubos de TiO_2 obtidas pelo processo de oxidação anódica para imagens: (A, B) superfície e (C) transversal.

Fonte: Próprios autores.

Desse modo, considerando que um ponto importante na utilização de fotocatalizadores em processos fotocatalíticos é o aumento da área de contato entre a superfície ativa do catalisador e a solução, o uso de eletrodos de nanotubos de TiO_2 pode ser uma alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente e perigosos à população humana.

Aplicações dos nanotubos

Diversas aplicações têm sido propostas na literatura para utilização dos nanotubos de TiO_2 , entretanto, o maior enfoque tem sido nas áreas de energia e proteção ambiental. Em razão de sua morfologia e propriedades químicas e físicas, tais como capacidade de absorção na região UV, grande área superficial para a absorção de fótons e estrutura vetorial, há uma consequente melhora na transferência eletrônica. Isso tem favorecido sua aplicação em fotocatalise (Loo et al., 2005; Mor et al., 2005; Takabayashi et al., 2004), baterias de lítio (Sides e Martin, 2005; Zak et al., 2002), sensores (Sugimoto et al., 2002; Cao, 2004), produção e estocagem de hidrogênio (Bavykin et al., 2005; Lim et al., 2005), células solares (Gratzel, 2003) e biomedicina (Dong et al., 2007). Algumas das aplicações são reportadas a seguir.

Tratamento de poluentes orgânicos

A estrutura altamente organizada dos nanotubos de TiO_2 sobre os mais diversos substratos favorece o transporte vetorial das cargas geradas após irradiação. A consequente separação do par elétron/buraco nos eletrodos

de nanotubos de dióxido de titânio auto-organizados é favorecida, bem como o aumento da área superficial.

Desse modo, a grande aplicação desses materiais é a de fotocatalise. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na **Figura 4**. A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de buraco (h^+) na banda de valência. Esses buracos mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar contaminantes orgânicos. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, que resulta na liberação de calor (Nogueira e Jardim, 1998).

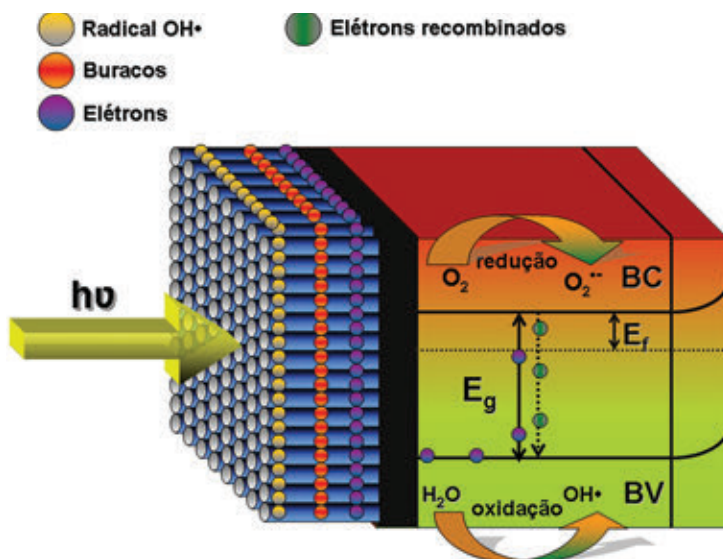
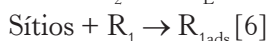
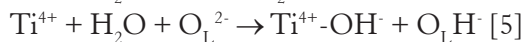
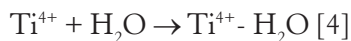


Figura 4. Esquema representativo de um semicondutor sob irradiação ultravioleta. BV = banda de valência e BC = banda de condução.

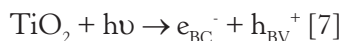
Fonte: Próprios autores.

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo, **Equações 4-14** (Zioli e Jardim, 1998).

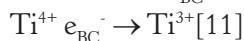
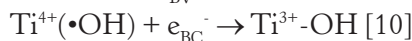
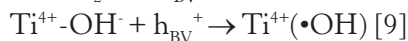
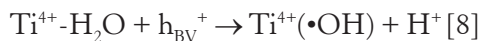
Etapla 1: Adsorção na partícula do catalisador



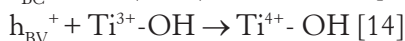
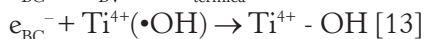
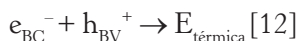
Etapla 2: Excitação do semiconductor



Etapla 3: Manutenção das cargas



Etapla 4: Recombinação das cargas



Onde:

h^+ = buraco fotogerado

e^- = elétron fotogerado

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2

Dentro desse contexto, a técnica de fotocatalise tem sido bastante explorada na área de tratamento de contaminantes orgânicos, destacando-se o tratamento de diversos corantes sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 como fotoânodos.

A degradação dos corantes rodamina B (RB), azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO) foi realizada sob nanoestruturas de TiO_2 , comparando-se nanovarvas, nanotubos e nanopartículas preparados por oxidação direta de placas de Ti , oxidação anódica em meio de HF e pelo método sol-gel, respectivamente. Todos os corantes são degradados por TiO_2 contendo predominantemente a fase anatase. Adicionalmente, os filmes de nanovarvas ou nanotubos de TiO_2 apresentaram atividade fotocatalítica

superior ao TiO_2 comercial P25 e materiais nanoporosos preparados por sol-gel (Song et al., 2009).

A técnica de fotocatalise acoplada a uma membrana de destilação foi aplicada na degradação do corante Acid Red 18 (AR18) utilizando irradiação UVA e nanotubos de TiO_2 calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ⁵⁴. Após 5 horas de irradiação, a quantidade de AR18 removido foi cerca de 67% e 97% para concentrações de nanotubos de 0,1 a $0,5\text{ g dm}^{-3}$, respectivamente, com mineralização de 20 e 57%. A degradação fotocatalítica de 200 mg L^{-1} do corante Acid-red 3B permitiu 90% de degradação em 60 minutos de tratamento, com o uso de eletrodo de nanotubo em solução ácida (Jiang et al., 2006).

A degradação fotocatalítica de pentaclorofenol assistida por micro-ondas utilizando nanotubos de TiO_2 em solução aquosa indicou que a velocidade de degradação no processo de fotocatalise assistido por micro-ondas é superior ao processo fotolítico, micro-ondas e ao processo conduzido sem irradiação (Gao et al., 2007). A comparação com os eletrodos de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e comercial P25 mostra que os nanotubos são mais eficientes e levam a uma remoção de 94% e mineralização de 52%, para uma concentração de 40 mg L^{-1} após 20 minutos de tratamento.

O tratamento fotocatalítico de poluentes gasosos utilizando-se nanotubos de TiO_2 e irradiação UV também é descrita por Kontos et al. (2010). Os resultados foram significativos para degradação de tolueno e benzeno, sob condições normais de temperatura e pressão, sendo dependente do comprimento do nanotubos gerados. Melhores resultados foram obtidos para nanotubos com espessura acima de 2,5 nm e comprimento de 12 nm. A degradação de um composto orgânico volátil, propeno, a baixa concentração (100 ppm) em fase gasosa é descrita por Bouazza e colaboradores (2010). Eletrodos de nanotubos de TiO_2 nas fases anatase, rutila ou mistura foram comparados e uma maior eficiência foi obtida para a mistura de ambas as fases em híbridos de nanotubos de carbono + TiO_2 . A melhor performance do eletrodo híbrido é atribuída ao efeito sinérgico de cristais anatase de pequeno tamanho e redução da recombinação do par elétrons/buraco (nanotubos de carbono atuam como removedores de elétrons). Entretanto, a conversão completa de propeno a CO_2 foi observada para todos os eletrodos utilizados para um tempo médio de 2,5 horas.

A degradação utilizando-se compostos orgânicos em fase sólida também é descrita para n-C-7 asfalteno, composto da fase sólida encontrado no pe-

tróleo bruto. A fotodegradação é eficiente sob radiação UV, obtendo-se uma mineralização de 85% após 60 minutos de tratamento (Tang e Li, 2011).

Embora os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ apresentarem resultados bastante promissores, a grande desvantagem do material é o seu pequeno aproveitamento da luz solar, uma vez que seu alto *bandgap* – energia necessária para que um elétron seja direcionado da banda de valência para a banda de condução – seja de aproximadamente 3,2eV, o que permite o aproveitamento de apenas 8% da irradiação solar. Assim, diversos pesquisadores têm buscado eletrodos que possam aproveitar mais eficientemente essa fonte de luz natural. Isso pode muitas vezes ser alcançado pela dopagem dos eletrodos de nanotubos, construção de compósitos e funcionalização dos eletrodos. Alguns exemplos são relatados em seguida.

A eficiência de eletrodos de nanotubos de TiO₂ que contêm nanopartículas de Pt sob irradiação UV promoveu 85% de decomposição do alaranjado de metila após 60 minutos de tratamento. A eficiência do eletrodo foi comparada com o eletrodo nanoparticulado de TiO₂ (fase rutila) e nanotubos de TiO₂, obtendo-se 47% e 57% de degradação, respectivamente. A dopagem do eletrodo com Pt promoveu a redução do *bandgap* desse material e consequentemente da atividade na região visível (Li et al., 2009). Nanotubos de TiO₂ revestido com Fe também foram utilizados na degradação de alaranjado de metila, em pH ótimo de 2,4. Nessas condições foram obtidos 100% de degradação do corante após 1,5 hora de tratamento, sendo que o catalisador reciclado ainda demonstra boa atividade fotodegradativa (An et al., 2010). Nanotubos dopados com paládio (Pd) têm se mostrado excelentes fotocatalisadores, possibilitando a decomposição de 100% dos corantes azo não biodegradáveis (vermelho de metila e alaranjado de metila) em tempos de 150 e 270 minutos, respectivamente, sob simulador de luz solar (Mohapatra et al., 2008).

A degradação de azul de metileno utilizando eletrodo dopado com carbono e luz solar foi de 97% após 7 horas de irradiação (Geng et al., 2008). A dopagem de TiO₂ com Ag (Wan et al., 2009) também tem sido aplicada na degradação fotocatalítica de azul de metileno. Os resultados indicam que sob concentração ótima de Ag (1,15%) alcançou-se eficiência de 23%, muito maior quando comparada ao eletrodo não dopado. É possível obter 100% de descoloração de uma solução de $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ após 3 horas de tratamento.

A síntese e a caracterização de nanotubos de TiO₂/WO₃ com aumento da atividade fotocatalítica têm sido reportadas (Xiao et al., 2009). A eficiên-

cia do eletrodo foi avaliada para degradação de Rodamina B (10 mg mL^{-1}), para o qual após 60 minutos de tratamento obteve-se 67%, 81%, 92% e 74% de degradação, usando nanotubo de TiO_2 puro, WO_3 (1% m/m)/ TiO_2 , WO_3 (5% m/m)/ TiO_2 e WO_3 (10% m/m)/ TiO_2 , respectivamente.

A incorporação de nanopartículas de CdS em nanotubos de TiO_2 aumentou a resposta fotocatalítica na região visível. Esse material foi aplicado na decomposição fotocatalítica da Rodamina, possibilitando 79% de remoção após 7 horas de tratamento (Wang et al., 2009).

A preparação e as propriedades fotocatalíticas de prata imobilizada em compósitos de CNTs/ TiO_2 (nanotubos de carbono/nanotubos de TiO_2) (Wang et al., 2009) amplificaram a atividade fotocatalítica do material. Na presença de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de Ag, há 100% de descoloração do corante Reactive Brilliant Red X-3B após 180 minutos de tratamento. A constante de velocidade para o eletrodo contendo prata foi 1,2 vezes maior comparado aos compósitos CNTs/ TiO_2 .

Nanotubos de TiO_2 preenchidos com zeolita foram utilizados para degradação fotocatalítica de acetofenona (utilizada com modelo para compostos orgânicos aromáticos). Sob irradiação UV observa-se 5% de degradação do composto, contrastando com média de 0,5% na ausência de zeolita após 150 minutos de tratamento (Paramasivam et al., 2009).

A degradação fotocatalítica de pentaclorofenol (PCF) em solução aquosa sob as mesmas condições (concentração inicial de 20 mg/L , Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,03) foi realizada em eletrodo de nanotubos de TiO_2 dopado com Zn (Zn- TiO_2) e eletrodo de nanotubo de titânio. Os resultados mostram que, após 120 minutos, 73% de PCF foi removido usando Zn- TiO_2 (0,90% Zn) em relação a 48% usando TiO_2 sem dopagem com irradiação UV. Utilizando-se irradiação no visível alcançou-se apenas 18% e 3% de remoção para Zn- TiO_2 e TiO_2 , respectivamente (Zhao et al., 2007).

A oxidação fotocatalítica de amônia aquosa ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) sobre nanotubos de TiO_2 platinizados também é descrita na literatura (Ou et al., 2010). A platinização aumenta a constante de velocidade de degradação de $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, comparado ao material não platinado. Adicionalmente, aumenta-se a seletividade da formação do gás nitrogênio (N_2) alcançando-se 88% após 1 hora de fotocatalise. Em contraste, tem-se uma baixa conversão de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a nitrato (NO_3^-) em razão da grande barreira energética entre ambos.

Uma forma de aumentar a eficiência quântica e otimizar o funcionamento do fotocatalisador suportado é minimizar a recombinação do par elétron/buraco, aumentando a velocidade de transferência de elétrons e buracos e seus respectivos aceptores. Minimizar a recombinação implica aumentar a disponibilidade de portadores de carga para os processos de oxidação e redução que ocorre nos sítios da superfície. A combinação das vantagens da fotocatalise com a eletrocatalise tem sido utilizada para aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos (Finklea, 1998). Na fotoeletrocatalise, a eficiência do processo fotocatalítico é aumentada, pois sob gradiente de potencial os elétrons são redirecionados para o eletrodo auxiliar (cátodo), retardando a recombinação entre buracos (h^+) gerados na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) gerados na banda de condução (BC) do semiconductor. Nesse caso, aumenta-se a disponibilidade de os buracos reagirem com H_2O ou OH^- , adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxilas, que por sua vez atuarão na degradação do poluente orgânico, como representado na **Figura 5**.

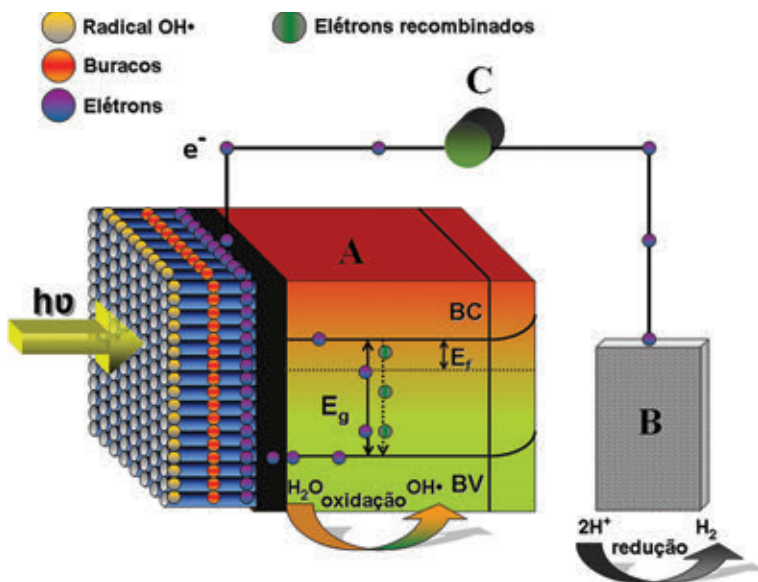


Figura 5. Representação esquemática de um sistema de reator fotoeletrocatalítico usando um semiconductor tipo n sob irradiação de luz UV de $\lambda < 380$ nm, onde: BC = banda de condução e BV = banda de valência. (A) fotoanodo; (B) cátodo; (C) potenciostato.

Fonte: Próprios autores.

O tratamento fotoeletroquímico do corante alaranjado de metila (Sohn et al., 2008) proporcionou um aumento na degradação de 22% a 57% em 10 minutos, variando-se o potencial aplicado de +0,0 a +0,1 V *versus* ECS. Sob potencial de +0,1 V há uma completa degradação do corante após 30 minutos de tratamento. A adição de oxidantes como oxigênio e peróxido de hidrogênio melhora a velocidade de degradação.

Nanotubos de TiO_2 preparados por oxidação anódica foram utilizados para degradação de azul de metileno utilizando-se irradiação UV sob efeito de potencial. Utilizando-se um potencial de +1,4 V, observa-se uma eficiência 124% maior quando comparada à ausência de aplicação (Wang et al., 2010).

A eficiência da degradação fotoeletrocatalítica dos corantes Disperso Orange 1, Disperso Red 1 e Disperso Red 13 também é descrita utilizando-se eletrodo nanoporoso e nanotubos de TiO_2 . Obteve-se uma constante de velocidade 2 a 3 vezes maior para o eletrodo nanotubular. Uma descoloração de 100% foi obtida após 60 minutos para $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos corantes em solução contendo 80 mg L^{-1} de surfactante aniônico (Emulsogen). Com a utilização de irradiação UV e potencial de +1,0 V (vs. Ag/AgCl/sat. KCl), foi alcançada a redução de 70% de carbono orgânico total após 3 horas de tratamento. Testes citotóxicos indicam também o decréscimo da citotoxicidade (Osugi et al., 2008).

Outra classe de compostos estudados é a dos alteradores endócrinos, em destaque o Bisfenol A (BFA). Brugnera et al. (2010), utilizando-se melhores condições experimentais ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 6 como eletrólito suporte, potencial de +1.5 V vs. Ag/AgCl e irradiação UV) alcançaram 100% de mineralização de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de bisfenol BFA após 3 horas de tratamento fotoeletrocatalítico. A degradação do material também é descrita por Xie (2006).

A remoção de compostos provenientes de protetores solares de águas de piscina também é descrita (Esbenshade et al., 2010). Os compostos 4-metilbenzilideno cânfora, 3-benzofenona e ácido 4-aminobenzóico foram 100% removidos após 3 horas de tratamento fotoeletrocatalítico, utilizando-se as condições otimizadas ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ a pH 9 + potencial 1,5 V). O método obteve 100% de degradação e 90% a 99% de mineralização, dependendo da complexidade da amostra.

A degradação fotoeletrocatalítica tem sido eficiente também para nitrobenzeno, metilciclohexano (Liu et al., 2007) e tetraciclina (Shi et al., 2007).

Em condições ótimas TiO_2 0,4 g L^{-1} , pH entre 6 e 7, obteve-se 90% de degradação de 300 mg L^{-1} de nitrobenzeno após 3 horas de irradiação UV e completa mineralização após 3,5 horas. A degradação fotoeletrocatalítica da tetraciclina sob potencial de 0,5 V vs. Ag/AgCl, pH 4,5 e 0,02 mol L^{-1} de Na_2SO_4 permitiu 81% de remoção da cor e 41% de mineralização após 3 horas de tratamento. O método mostrou-se três vezes superior ao tratamento fotocatalítico.

Cardoso et al. (2010) relatam a completa degradação da amina aromática 4,4'-oxidianilina após 2 horas de tratamento fotoeletrocatalítico, utilizando-se potencial de 1,5 V vs. Ag/AgCl e irradiação UV. A eficiência no eletrodo nanotubular foi 50% maior, em comparação com o eletrodo constituído por filme nanoporoso de TiO_2 .

A degradação de ácido salicílico e salicilaldeído é descrita por Tian et al. (2009) e mostra que a oxidação fotoeletrocatalítica permitiu tratar 30 ppm de cada composto, obtendo-se uma degradação de 83% e 100% de ácido salicílico e salicilaldeído, respectivamente, após 2 horas. A degradação seguiu uma cinética de primeira ordem, fortemente dependente da estrutura dos compostos-alvo, concentração inicial e temperatura utilizada.

A redução fotoeletrocatalítica de Cr (VI) também é descrita em pesquisas recentes (Wang et al., 2011). Os autores demonstraram que nanotubos de TiO_2 com menor comprimento se mostraram mais efetivos na redução do metal. A comparação desse eletrodo com aqueles preparados pelo método sol-gel indicou sua melhor eficiência. Os efeitos são atribuídos ao melhor aproveitamento da luz e melhor eficiência de transferência eletrônica.

Nanotubos de TiO_2 dopados com N/Zr produzidos por meio da oxidação anódica também foram utilizados para degradação fotoeletrocatalítica de rodamina B. Os resultados indicam que o eletrodo codopado permitiu uma melhor atividade fotocatalítica comparado ao eletrodo não dopado, tanto utilizando irradiação UV como visível (LIU et al., 2003).

Diversas classes de compostos, muitas vezes recalcitrantes e de difícil degradação por técnicas convencionais, como cloração, carvão ativado, ozonização, têm sido facilmente degradadas em tempos relativamente curtos pelas técnicas de fotocatalise e fotoeletrocatalise, utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/ TiO_2 . Adicionalmente, na maioria dos tratamentos, obtém-se a completa mineralização dos compostos, evitando a formação de subprodutos mais tóxicos que o próprio precursor, processo que pode

ocorrer nas demais técnicas. Assim, as técnicas de oxidação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica com eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ são bastante promissoras para o tratamento de poluentes orgânicos, pois permitem total degradação em tempo relativamente baixo e a reutilização do fotocatalisador (nanotubo de Ti/TiO₂) em diversos tratamentos, além de ser uma técnica extremamente barata e ambientalmente correta.

Desinfecção

Um dos maiores desafios do abastecimento público de água é o fornecimento de água potável livre de micro-organismos patógenos, que possuem um efeito devastador sobre a saúde pública. É necessário um processo que não gere os problemas ligados aos métodos de desinfecção. A desinfecção constitui a etapa do tratamento em que ocorre a inativação dos micro-organismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes físicos e/ou químicos. Os processos físicos consistem na aplicação direta de energia sob a forma de calor ou luz (irradiação UV, irradiação ionizante, aquecimento a altas temperaturas, ultrassom, separação por membrana, fotocatalise e micro-ondas). Já os processos químicos estão ligados à exposição de água à ação de diversos produtos (cloração com hipoclorito de sódio ou dióxido de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio e permanganato de potássio) durante um intervalo de tempo suficiente e em concentrações adequadas, visando à inativação do micro-organismo, usualmente por meio de oxidação. O método mais popular para desinfecção de água é a adição de cloro ativo, bromo ou ozônio. Entretanto, esses métodos, além de exigirem longo tempo de tratamento, algumas vezes são pouco econômicos e podem promover a inativação parcial e geração de subprodutos (trialometano, clorofórmio etc.) que apresentam alto risco à saúde humana (Ministério da Saúde, 2006).

Assim, existe uma busca crescente por métodos de desinfecção que exijam curto tempo, sem que seja necessária a adição de agentes externos, bem como que sejam eficientes para a remoção de bactérias mais resistentes. Os radicais hidroxilas gerados nos tratamentos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos têm se mostrado reagentes bastantes promissores para a inativação de micro-organismos, promovendo um ataque à parede celular da bactéria, levando à lise e consequente morte celular.

A técnica de fotoeletrocatalise tem sido usada na inativação de *Escherichia coli*, *P. fluorescens* e *D. radiodurans*. Utilizando-se eletrodos nanotubu-

lares de TiO_2 sob potencial de 1,5 V e irradiação UV, é possível obter a completa inativação no intervalo de 10 minutos. Entretanto, a bactéria *S. natans* se mostrou estável durante o tratamento fotocatalítico por um período de 3 horas, o que pode ser explicado pelo seu revestimento celular mais efetivo na proteção da membrana da bactéria a ser degradada pela ação dos radicais hidroxila. A eficiência da técnica utilizando a luz solar também foi avaliada, permitindo resultados muito similares aos obtidos para luz UV (Baram et al., 2011). Baram et al. (2009) reportam a inativação total de 10^6 UFC/mL de *E. coli* em 10 minutos, utilizando eletrodo de nanotubos de TiO_2 e potencial de 3 a 5 V vs ECS. A desinfecção fotocatalítica de *E. coli* (1×10^6 UFC mL^{-1}) também é descrita, utilizando-se UVA, possibilitando a inativação de 95% após 50 minutos de tratamento (NG et al., 2010).

A intensa busca nos últimos anos por novos métodos de desinfecção é motivada pela resistência de alguns micro-organismos aos processos de cloração convencional, bem como a possível formação de subprodutos tóxicos e formação de biofilmes, que diminuem a eficiência dos processos convencionais de desinfecção. Assim, a fotoeletrocatalise utilizando-se eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 tem se mostrado bastante promissora, pois permite a morte do micro-organismo em curto tempo de tratamento e oferece a possibilidade de promover a degradação das toxinas geradas por eles durante lise celular.

Produção e estocagem de hidrogênio

O hidrogênio tem se mostrado um combustível bastante promissor, em razão da sua alta capacidade calorífica e fácil produção, por meio da eletrólise da água. Assim, diversos métodos economicamente viáveis têm sido propostos para sua produção. Quando um semicondutor com características adequadas é imerso em um eletrólito aquoso e irradiado com luz solar, tem-se a geração de energia suficiente para quebrar a água em hidrogênio e oxigênio (Ni et al., 2006). Assim, o uso de nanotubos de TiO_2 tem se mostrado promissor para essa finalidade, graças à sua estrutura de banda eletrônica adequada, correspondente ao potencial redox da água (Xu et al., 2007; Tsai e Teng, 2008; Kuo et al., 2007). Adicionalmente, as nanoestruturas de TiO_2 têm se mostrado também bons adsorventes para hidrogênio em razão da sua alta área superficial e estrutura em camadas. O hidrogênio pode in-

tercalar entre camadas das paredes dos nanotubos de TiO_2 formando compostos “hospede-hospedeiro” (Bavykin et al., 2005), ocupando cavidades intersticiais sem ligação química. Nanotubos de TiO_2 podem armazenar cerca de 2% H_2 (m/m) a temperatura ambiente e pressão de 6 MPa.

Nanotubos construídos pela anodização eletroquímica apresentaram alta atividade fotoeletrocatalítica para eletrólise da água e consequente geração de H_2 . O processo permitiu a geração de hidrogênio a uma velocidade de $420 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ($10 \text{ mL h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) em 2 M Na_2CO_3 + 0.5 M de etileno glicol (Gong et al., 2010). Wang et al. (2009) estudaram a estrutura e propriedades eletrônicas de nanotubos de TiO_2 por meio da teoria do funcional da densidade (DFT) e sua aplicação na estocagem de H_2 . Os resultados indicam uma capacidade de estocagem de 3,2% (m/m) com uma energia de ligação de 0,05 eV por molécula de H_2 . A fotoeletrólise da água usando nanotubos de TiO_2 e nanopartículas também é descrita por Das et al. (2008) para geração de H_2 , comparado ao eletrodo comercial de TiO_2 P25.

A produção enzimática de hidrogênio e a redução de crômio (VI) como fotoanodos sensibilizados por luz é descrita por Shim et al. (2008). Uma relação quase estequiométrica foi obtida para evolução de hidrogênio e oxigênio no sistema, alcançando-se a geração de $104 \mu\text{mol de H}_2/\text{hcm}^2$ a 100 mW/cm^2 . Adicionalmente, o eletrodo permitiu 98% de redução fotocatalítica do Cr(VI) , tóxico, para o Cr(III) , não tóxico, após 2 horas em solução aquosa usando radiação UV.

A estocagem de H_2 em nanotubos de TiO_2 é descrita por Pilai et al. (2006). Segundo os autores, nanotubos de diferentes diâmetros foram aplicados na avaliação do carregamento e descarga de hidrogênio sob controle potenciostático/galvanostático. Observou-se que a influência do diâmetro dos nanotubos é mínima no sistema, sendo mais influenciado pelas vacâncias de oxigênio no material. Entretanto, a capacidade de estocagem de hidrogênio através de rota eletroquímica não se mostrou promissora, uma vez que apresenta baixa capacidade de estocagem, explicada pela difusão de H_2 e capacitância da interface da dupla camada elétrica nos nanotubos.

A obtenção de TiO_2 com carbono sob irradiação solar produz uma fotocorrente maior que $2,75 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0,2V vs Ag/AgCl (RAJA et al., 2006). Essa densidade de fotocorrente corresponde a uma velocidade de evolução de hidrogênio de aproximadamente $111 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Compósitos de CdS/TiO₂ produzidos a partir de nanotubos de TiO₂ foram utilizados para produção fotocatalítica de H₂ com rendimento quântico aparente de 43% sob a luz visível ($\lambda = 420$ nm) (Li et al., 2010). Eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com CdS também são relatados por Zhang et al. (2008) como um material promissor para geração fotoeletrocatalítica de hidrogênio. Velocidade de 25,4 $\mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ foi obtida utilizando-se uma voltagem de 1,0 V e eletrólito composto por 0,1 mol L⁻¹ Na₂S + 0,04 mol L⁻¹ Na₂SO₃ sob irradiação na região do visível. A eficiência de compósitos constituídos por nanopartículas de CdS, ZnO e nanotubo de TiO₂ também foi testada para a geração de H₂ sob luz solar. A forte absorção do material na região visível e efetiva supressão da recombinação do par elétron-buraco levaram a um significativo aumento da eficiência de conversão de hidrogênio de 0,4% para 1,3% (LI et al., 2009).

Nanocompósitos de Cr₂O₃/TiO₂ também são materiais promissores para a geração de H₂ a partir da quebra fotocatalítica da água utilizando-se luz visível. A alta atividade de evolução de H₂ está associada ao perfeito nivelamento do nível de doadores na banda proibida dos nanotubos de TiO₂ proveniente dos dopantes Cr³⁺ (Zhang et al., 2009).

Nanotubos de TiO₂ impregnados com nanopartículas de ouro foram utilizados para geração de hidrogênio a partir da solução de água/metanol, sendo a fotogeração de hidrogênio maior na presença do eletrodo com ouro do que o eletrodo comum (Fiel et al., 2010).

A geração fotoeletroquímica de hidrogênio aumenta em 30% quando se usa eletrodos de nanotubos de TiO₂ funcionalizados com 2,6-dihidroxiantraquinona (Mohapatra et al., 2007). A condensação química do Ti-OH com grupos hidroxila presentes na superfície dos nanotubos forma um híbrido com os grupos hidróxi fenólicos do ácido antrafávico, gerados através da oxidação da 2,6- dihidroxiantraquinona, o qual é responsável pelo aumento da geração de H₂.

Adicionalmente, a eletrólise da água sob nanotubos de TiO₂/Pt e irradiação de luz visível (Alam et al., 2008) promovem a evolução de hidrogênio a uma velocidade de 14,6 a 2,3 $\mu\text{mol h}^{-1}$ em metanol ou água pura, usando Pt/TiO₂.

Mishra et al. (2008) confeccionaram eletrodos de nanotubos de carbono crescidos sobre nanotubos de TiO₂ para estocagem de H₂, sendo que o material permitiu estocar até 2,5 % m/m de H₂ a 77K sobre 25 bar com mais de 90% de reversibilidade.

Portanto, os nanotubos de TiO_2 têm se mostrado bastante promissores para produção e estocagem de hidrogênio, um combustível que tem sido amplamente estudado por ser não poluente e que é visto como o combustível do futuro.

Sensores

Nanotubos de TiO_2 também têm sido utilizados como sensores de grande aplicabilidade. As mais frequentes aplicações são detecções de gases e umidade, baseadas na mudança das propriedades elétricas e ópticas sob adsorção do material sobre sua superfície. Bavykin et al. (2005) reportam que nanotubos de TiO_2 negativamente carregados, em condições neutras, promovem interações eletrostáticas com cátion, se mostrando uma excelente matriz para proteínas, exibindo uma transferência eletrônica direta e eficiente, além de alta atividade catalítica para peróxido de hidrogênio. A ocorrência de grupos hidroxilas, a superfície carregada e a morfologia tubular do TiO_2 são importantes fatores na estabilização de ligações com a proteína. Assim, nanotubos de TiO_2 são substâncias inertes que podem ser utilizadas em eletrocatalises inorgânicas e biológicas.

Liu et al. (2007) reportam que eletrodos modificados com nanotubos de titânio podem ser utilizados para determinação de nitrato em tampão acetato. Hosseini et al. (2010) descrevem o uso de eletrodo de nanotubos de TiO_2 modificados com partículas de ouro para determinação de dopamina. O eletrodo exibe alta atividade eletrocatalítica para oxidação de dopamina e uma curva analítica foi obtida no intervalo de concentração de 0,5 a 2,5 mmol L^{-1} de dopamina. Adicionalmente, o mesmo eletrodo mostra alta atividade eletrocatalítica para oxidação de glicose (Hosseini e Momenin, 2010), permitindo a quantificação de glicose em amostras na faixa de 0,01 a 0,035 mol L^{-1} .

O uso de nanotubos de Ti/TiO_2 como sensores é bastante promissor em razão da facilidade com que podem ser preparados e à sua alta sensibilidade.

Células solares

Quando sensibilizados com corantes orgânicos, os semicondutores TiO_2 podem absorver a luz na região visível, convertendo-a em energia solar para aplicação em células solares.

Uma maior eficiência de células solares com nanotubos de TiO_2 com cristais únicos são reportados na literatura (Ohsaki et al., 2005; Adachi et al., 2003) em razão do aumento na densidade eletrônica do material quando comparado ao eletrodo comercial P25. Os eletrodos de nanotubos de TiO_2 apresentaram excelentes caminhos para percolação do elétron. Wang et al. (2010) descrevem o crescimento de nanotubos de TiO_2 em torno de uma malha de Ti por meio da anodização eletroquímica em eletrólito orgânico e sua aplicação em células solares sensibilizada com corantes, mostrando uma eficiência de conversão de 5,3%.

Um sistema fotocatalítico heterogêneo gás-sólido para redução catalítica seletiva de CO_2 e H_2O é descrito na literatura utilizando-se nanoestruturas de TiO_2 e Pt/TiO_2 . A produção de CH_4 em fotocatalisadores de nanotubo Pt/TiO_2 é mais significativa, levando a $4,8 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}(\text{Ti})^{-1}$ na razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (Zhang et al, 2009).

A busca por novas fontes de energia tem sido crescente, e, novamente, os nanotubos de Ti/TiO_2 têm se mostrado promissores também para essa finalidade.

Aplicações biomédicas

Em razão da moderada eletrocondutividade, à alta área superficial e à afinidade com íons de carga positiva em solução aquosa, nanotubos de TiO_2 têm sido propostos para aplicação em liberação controlada de fármacos, rotulagem de materiais biológicos e construção de tecidos artificiais (Parak et al., 2003). Os principais trabalhos reportados na literatura utilizam mediadores redox Meldola blue (Zhen et al., 2008) e metaloproteínas transportadoras de oxigênio como hemoglobina (Zhen et al., 2008) e mioglobina (Liu et al., 2005), que podem ser facilmente imobilizados na superfície do material. Esse arranjo proporciona maior eficiência na transferência eletrônica entre a molécula biológica e o eletrodo artificial. Por outro lado, o uso de titânio em materiais protéticos indica menor irritabilidade do que o uso de cerâmica ou ouro, demonstrando alta biocompatibilidade.

Sasaki et al. (2006) demonstraram que nanotubos de TiO_2 implementados na pele de ratos apresentam boa biocompatibilidade e possibilidade de monitoramento de O_2 via fotodecomposição de água e geração de O_2 e H_2 *in vivo*. Quatro semanas após a implantação, a saturação de oxigênio

venoso do grupo com nanotubos de TiO_2 foi de 30%-40% maior do que no grupo controle (54%), indicando excelente biocompatibilidade e eficiência na geração de O_2 *in vivo*.

Assim, a procura por materiais biocompatíveis tem sido um grande desafio na área de implantes, e novamente as estruturas de TiO_2 têm se mostrado promissoras, tornando-se um material adequado para esse fim.

Considerações finais

Sistemas de nanotubos de TiO_2 com estruturas auto-organizadas têm promovido aumento na área superficial, melhora na formação e separação de cargas do semicondutor, melhor fotoatividade e, conseqüentemente, atraído atenção em diversas áreas de aplicações. Diversos métodos têm sido propostos para a confecção desses tipos de materiais, mas os melhores resultados foram obtidos na preparação de nanotubos de TiO_2 auto-organizados e alinhados pela técnica de anodização, com a utilização de eletrólitos que contêm íons fluoreto em sua composição.

A fabricação desses tipos de materiais por meio da oxidação anódica de placas de titânio metálico é mais vantajosa perante aos outros métodos em função da possibilidade de um maior controle dos parâmetros, tais como: pH, concentração e composição do eletrólito de suporte, potencial aplicado, tempo e temperatura de anodização.

Esses materiais têm sido amplamente utilizados, podendo-se destacar seu uso para degradação de compostos orgânicos, desinfecção, produção e estocagem de hidrogênio, sensores, células solares e até mesmo em aplicações biomédicas, apresentando resultados muito promissores.

Referências bibliográficas

- ADACHI, M. et al. Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, v.150, p.G488-G493, 2003.
- ALAM, K. et al. Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO_2 nanotube for the photocatalytic splitting of water. *Catalysis Communications*, v.10, p.1-5, 2008.

- AN, H. et al. Iron-coated TiO₂ nanotubes and their photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry*, v.20, p.603-610, 2010.
- BARAM, N. et al. Enhanced inactivation of E. coli bacteria using immobilized porous TiO₂ photoelectrocatalysis. *Electrochimica Acta*, v.54, p.3381-3386, 2009.
- BARAM, N. et al. Photocatalytic inactivation of microorganisms using nanotubular TiO₂. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v.101, p.212-219, 2011.
- BAVYKIN, D. V. et al. A novel cation-binding TiO₂ nanotube substrate for electro- and bioelectrocatalysis. *Electrochemistry Communications*, v.7, p.1050-1058, 2005.
- BAVYKIN, D. V. et al. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.41, p.19422-19427, 2005.
- BERANEK, R.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.6, n.3, p.B12-B14, 2003.
- BOUAZZA, N. et al. TiO₂ nanotubes and CNT-TiO₂ hybrid materials for the photocatalytic oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v.92, p.377-383, 2009.
- BRUGNERA, M. F. ; CARDOSO, J. C., ZANONI, M. V. B. Bisphenol. A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. *Chemosphere*, v.78, n.5, p.569-575, 2010.
- CAI, D. et al. Interaction between carbon nanotubes and mammalian cells: characterization by flow cytometry and application. *Nanotechnology*, v.19, p.1-10, 2008.
- CAI, Q. et al. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, v.20, n.1, p.230-236, 2005.
- CAO, G. Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n.52, p.19921-19931, 2004.
- CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v.99, n.1-2, p.96-102, 2010.
- CHEN, Q. et al. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Advanced Materials*, v.14, n.17, p.1208-1211, 2002.
- DAS, P. P.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Photoelectrolysis of water using heterostructural composite of TiO₂ nanotubes and nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.41, p.245103/1-245103/6, 2008.
- DONG, W. et al. Multifunctional nanowire bioscaffolds on titanium. *Chemistry of Materials*, v.19, n.18, p.4454-4459, 2007.
- ESBENSHADE, J. L.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Removal of sunscreen compounds from swimming pool water using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v.214, n.2-3, p.257-263, 2010.

- FEIL, A. F. et al. Growth of TiO_2 nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.21, p.1359-1365, 2010.
- FINKLEA, H. O. *Semiconductor electrodes*. New York: Elsevier, 1998.
- GAO, Z. Et al. Microwave assisted photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous TiO_2 nanotubes suspension. *Separation and Purification Technology*, v.58, p.24-31, 2007.
- GENG, J. et al. Carbon-modified TiO_2 nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method. *Scripta Materialia*, v.59, p.352-355, 2008.
- GONG, D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, v.16, n.12, p.3331-3334, 2001.
- GONG, J. J.; LAI, Y. K.; LIN, C., J. Electrochemically multi-anodized TiO_2 nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting. *Electrochimica Acta*, v.55, p.4776-4782, 2010.
- GRATZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, v.4, n.2, p.145-153, 2003.
- GRIMES, C. A.; MOR, G. K. *TiO_2 nanotube arrays: synthesis, properties and applications*. New York: Springer, 2009.
- HOSSEINI, M.; MOMENI, M. M. Gold particles supported on self-organized nanotubular TiO_2 matrix as highly active catalysts for electrochemical oxidation of glucose. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.14, p.1109-1115, 2010.
- HOSSEINI, M.; MOMENI, M. M.; FARAJI, M. An innovative approach to electro-oxidation of dopamine on titanium dioxide nanotubes electrode modified by gold particles. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.40, p.1421-1427, 2010.
- IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, n.6348, p.56-58, 1991.
- JIANG, F. et al. Photo-degradation of acid-red 3B dye catalyzed by TiO_2 nanotubes. *Journal of Environmental Sciences*, v.18, p.783-787, 2006.
- JOO, J. et al. Large-scale synthesis of TiO_2 nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.32, p.15297-15302, 2005.
- JUNG, J. H. et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO_2 structures using an organogel template. *Chemistry of Materials*, v.14, n.4, p.1445-1447, 2002.
- KASUGA, T. et al. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v.14, n.12, p.3160-3163, 1998.
- KOBAYASHI, S. et al. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents. *Journal of the American Chemical Society*, v.124, n.23, p.6550-6551, 2002.
- KONTOS, A. G. et al. Photocatalytic degradation of gas pollutants on self-assembled titania nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v.490, p.58-62, 2010.

- KUO, H. L. et al. A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO_2 (B) nanotube and anatase particle for producing H_2 gas from neat ethanol. *Catalysis Letters*, v.113, p.7-12, 2007.
- LI, C. I. et al. TiO_2 nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.7073-7079, 2010.
- LI, H. L. et al. Fabrication and photocatalytic activity of Pt-inserted titania nanotubes. *Spectroscopy and spectral analysis*, v.29, p.1623-1626, 2009.
- LIM, S. H. et al. Room-temperature hydrogen uptake by TiO_2 nanotubes. *Inorganic Chemistry*, v.44, n.12, p.4124-4126, 2005.
- LIN, C. J. et al. Surface modification of highly ordered TiO_2 nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting. *Applied Physics Letters*, v.94, p.113102/1-113102/3, 2009.
- LIU, A. et al. Direct Electrochemistry of Myoglobin in Titanate Nanotubes Film. *Analytical Chemistry*, v.77, p.8068-8074, 2005.
- LIU, A. et al. Switchable titanate-nanotube electrode sensitive to nitrate. *Applied Physics Letters*, v.90, p.253112/1-253112/3, 2007.
- LIU, H. J. et al. Characteristics of nanosized polyaluminum chloride coagulant prepared by electrolysis process. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.216, p.139-147, 2003.
- LIU, W. et al. Preparation of TiO_2 nanotubes and their photocatalytic properties in degradation methylcyclohexane. *Materials Transactions*, v.48, p.2464-2466, 2007.
- MACAK, J. M. et al. Smooth anodic TiO_2 nanotubes. *Angewandte Chemie*, v.44, n.45, p.7463-7465, 2005.
- MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, Patrik. High-aspect-ratio TiO_2 nanotubes by anodization of titanium. *Angewandte Chemie*, v.44, n.14, p.2100-2102, 2005.
- MINISTÉRIO da Saúde. *Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano*. Brasília, 2006, p.84.
- MOHAPATRA, S. K. et al. Functionalization of self-organized TiO_2 nanotubes with Pd nanoparticles for photocatalytic decomposition of dyes under solar light illumination. *Langmuir*, v.24, p.11276-11281, 2008.
- MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Enhanced Photoelectrochemical Generation of Hydrogen from Water by 2,6-Dihydroxyanthraquinone-Functionalized Titanium Dioxide Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, p.11506-11510, 2007.
- MOR, G. K. et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *Journal of Materials Research*, v.18, n.11, p.2588-2593, 2003.
- MOR, G. K. et al. Photoelectrochemical properties of titania nanotubes. *Journal of Materials Research*, v.19, n.10, p.2989-2996, 2004.
- MOR, G. K. et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Letters*, v.5, n.1, p.191-195, 2005.

- MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.90, n.14, p.2011-2075, 2006.
- MOZIA, S. Application of temperature modified titanate nanotubes for removal of an azo dye from water in a hybrid photocatalysis-MD process. *Catalysis Today*, v.156, p.198-207, 2010.
- NG, J. et al. Construction of self-organized free-standing TiO_2 nanotube arrays for effective disinfection of drinking water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.85, p.1061-1066, 2010.
- NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.401-425, 2006.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- OHSAKI, Y. et al. Dye-sensitized TiO_2 nanotube solar cells: fabrication and electronic characterization. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, v.7, p.4157-4163, 2005.
- OSUGI, M. E. et al. Toxicity assessment and degradation of disperse azo dyes by photoelectrocatalytic oxidation on Ti/TiO_2 nanotubular array electrodes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v.11, n.3, p.425-434, 2008.
- OU, H. H. et al. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over platinized microwave-assisted titanate nanotubes. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v.99, p.74-80, 2010.
- PARAK, W. J. et al. Biological applications of colloidal nanocrystals. *Nanotechnology*, v.14, p.R15-R27, 2003.
- PARAMASIVAM, I. et al. MFI-type (ZSM-5) zeolite-filled TiO_2 nanotubes for enhanced photocatalytic activity. *Nanotechnology*, v.20, p.225607/1-225607/5, 2009.
- PAULOSE, M. et al. TiO_2 nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n.41, p.14992-14997, 2007.
- PAULOSE, M. et al. Anodic growth of highly ordered TiO_2 nanotube arrays to 134 μm in length. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.33, p.16179-16184, 2006.
- PILLAI, P.; RAJA, K. S.; MISRA, M. Electrochemical storage of hydrogen in nanotubular TiO_2 arrays. *Journal of Power Sources*, v.161, p.524-530, 2006.
- POPAT, K. C. et al. Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. *Biomaterials*, v.28, n.21, p.3188-3197, 2007.
- POPAT, K. C. et al. Titania nanotubes: a novel platform for drug-eluting coatings for medical implants? *Small*, n.3, v.11, p.1878-1881, 2007.
- PRAKASAM, H. E. et al. A new benchmark for TiO_2 nanotube array growth by anodization. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n.20, p.7235-7241, 2007.
- QAMAR, M. et al. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide. *Catalysis Today*, v.131, n.1-4, p.3-14, 2008.

- QUAN, X. et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environmental Science and Technology*, v.39, n.10, p.3770-3775, 2005.
- RAJA, K. S. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light. *Journal of Power Sources*, v.161, p.1450-1457, 2006.
- ROY, S. C.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. The effect of TiO₂ nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage. *Biomaterials*, v.28, n.31, p.4667-4672, 2007.
- RUAN, C. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.33, p.15754-15759, 2005.
- SASAKI, K. Ultrastructural analysis of TiO₂ nanotubes with photodecomposition of water into O₂ and H₂ implanted in the nude mouse. *Annals of Anatomy*, v.188, p.137-142, 2006.
- SHANKAR, K. et al. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 µm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology*, v.18, n.6, p.065707/1-065707/11, 2007.
- SHANKAR, K. et al. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. *Journal of Physical Chemistry C*, v.113, n.16, p.6327-6359, 2009.
- SHI, J. E. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles and nanotubes and their photocatalytic property for nitrobenzene degradation. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, v.28, p.1325-1328, 2007.
- SHIM, E. et al. Photocurrent by anodized TiO₂ photoelectrode for enzymatic hydrogen production and chromium(VI) reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p.5193-5198, 2008.
- SIDES, C. R.; MARTIN, C. R. Nanostructured electrodes and the low temperature performance of Li-ion batteries. *Advanced Materials*, v.17, n.1, p.125-128, 2005.
- SOHN, Y. S. Et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. *Applied Catalysis, B: Environmental*, v.84, p.372-378, 2008.
- SONG, X.; WU, J.M.; YAN, M. Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures. *Thin Solid Films*, v.517, p.4341-4347, 2009.
- SUGIMOTO, W. et al. Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented TiO₂(B) film. *Journal of Materials Chemistry*, v.12, n.12, p.3814-3818, 2002.
- TAKABAYASHI, S.; NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v.166, n.1-3, p.107-113, 2004.
- TANG, X.; LI, D. Evaluation of Asphaltene Degradation on Highly Ordered TiO₂ Nanotubular Arrays via Variations in Wettability. *Langmuir*, v.27, p.1218-1223, 2011.

- TIAN, M. et al. Photoelectrochemical oxidation of salicylic acid and salicylaldehyde on titanium dioxide nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, v.54, p.3799-3805, 2009.
- TIAN, Z. R. et al. Large oriented arrays and continuous films of TiO_2 -based nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v.125, n.41, p.12384-12385, 2003.
- TSAL, C. C; TENG, H. Chromium-doped titanium dioxide thin-film photoanodes in visible-light-induced water cleavage. *Applied Surface Science*, v.254, p.4912-4918, 2008.
- TSUCHIYA, H. et al. Self-organized TiO_2 nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. *Electrochemistry Communications*, v.7, n.6, p.576-580, 2005.
- VARGHESE, O. K. et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v.B93, n.1-3, p.338-344, 2003.
- VARGHESE, O. K. et al. A titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.4, n.7, p.733-737, 2004.
- VARGHESE, O. K. et al. High-rate solar photocatalytic conversion of CO_2 and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Letters*, v.9, n.2, p.731-737, 2009.
- WAN, B. et al. Preparation of Ag/TiO_2 nanotube and its photocatalytic performance. *Rare metal materials and engineering*, v.38, p.2012-2016, 2009.
- WANG, C. L. et al. Controllable incorporation of CdS nanoparticles into TiO_2 nanotubes for highly enhancing the photocatalytic response to visible light. *Science in China, Series B: Chemistry*, v.52, p.2148-2155, 2009.
- WANG, J. et al. Structures, electronic properties, and hydrogen-storage capacity of single-walled TiO_2 nanotubes. *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, v.41, p.838-842, 2009.
- WANG, Q. et al. Efficient photoelectrocatalytic reduction of Cr(VI) using TiO_2 nanotube arrays as photoanode and large-area titanium mesh as photocathode. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.335, p.242-247, 2011.
- WANG, S. et al. Preparation and photocatalytic properties of silver nanoparticles loaded on CNTs/TiO_2 composite. *Applied Surface Science*, v.255, p.8063-8066, 2009.
- WANG, X. Z. et al. Synthesis, Characterization and Photovoltaic Behavior of a Very Narrow-Bandgap Metallopolyyne of Platinum: Solar Cells with Photocurrent Extended to Near-Infrared Wavelength. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v.20, p.478-487, 2010.
- WANG, Y. et al. The use of Ti meshes with self-organized TiO_2 nanotubes as photoanodes of all-Ti dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics*, v.18, p.285-290, 2010.
- XIAO, M. WEI. et al. Synthesis and characterization of WO_3 /titanate nanotubes nanocomposite with enhanced photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v.470, p.486-491, 2009.
- XIE, Y. Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode. *Electrochimica Acta*, v.51, p.3399-3406, 2006.

- XU, C. et al. Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v.91, p.938-943, 2007.
- YAO, B. D. et al. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*, v.82, n.2, p.281-283, 2003.
- YORIYA, S. Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO₂ nanotube-arrays 20 µm to 222 µm in length. *Sensor Letters*, v.4, n.3, p.334-339, 2006.
- YORIYA, S. et al. Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n.37, p.13770-13776, 2007.
- ZAK, A. et al. Alkali metal intercalated fullerene-like MS₂ (M = W, Mo) nanoparticles and their properties. *Journal of the American Chemical Society*, v.124, n.17, p.4747-4758, 2002.
- ZHANG, J. L. et al. Modification of TiO₂ nanotubes arrays by CdS and their photoelectrocatalytic hydrogen generation properties. *Chinese Science Bulletin*, v.53, p.1929-1932, 2008.
- ZHANG, Q. H. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. *Catalysis Today*, v.148, p.335-340, 2009.
- ZHANG, Y. J. et al. Synthesis of Cr₂O₃/TNTs nanocomposite and its photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, v.255, p.9508-9511, 2009.
- ZHAO, H. M. et al. Preparation of Zn-doped TiO₂ nanotubes electrode and its application in pentachlorophenol photoelectrocatalytic degradation. *Chinese Science Bulletin*, v.52, p.1456-1461, 2007.
- ZHENG, W. et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in TiO₂ nanotube films. *Talanta*, v.74, p.1414-1419, 2008.
- ZIOLLI, R.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319-325, 1998.
- ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and Ta6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, v.27, n.7, p.629-637, 1999.

3

Nanopartículas poliméricas como sistemas de liberação para herbicidas

Renato Grillo

Patrícia Moraes Sinohara Souza

André Henrique Rosa

Leonardo Fernandes Fraceto¹

Nanotecnologia e algumas possíveis aplicações no agronegócio

A nanotecnologia pode ser definida como planejamento, criação e manipulação de estruturas ou partículas com dimensões menores que 1000 nm. Essas pequenas estruturas se comportam com propriedades diferentes das que apresentariam em escala macroscópica, permitindo, assim, o surgimento de uma área da ciência com grande potencial de aplicações nos mais diversos ramos (Roco, 2003; Durán et al., 2006).

O termo nanotecnologia foi criado em 1974 pelo professor Norio Taniguchi, da Universidade de Ciências de Tóquio, e rapidamente se difundiu pelo planeta, unindo diversos campos das ciências naturais e exatas. Com o desenvolvimento de materiais em escala reduzida, muitas inovações surgiram em diferentes setores, como agricultura, medicina, eletrônica, robótica entre tantos outros (Durán et al., 2006; Toumey, 2008).

A nanotecnologia começou na agricultura com um grande potencial, uma vez que permitiu a construção de novas ferramentas moleculares para detecção de pragas, novos sistemas para controle de pragas, criou sistemas

¹ Os autores agradecem à Fapesp, CNPq e Fundunesp pelo auxílio financeiro às pesquisas com sistemas de liberação e herbicidas.

capazes de causar maior absorção de nutrientes pelas plantas e desenvolveu sistemas de liberação modificada para pesticidas (Kuzma e Verhage, 2006).

Na área médica, diversos carreadores com tamanhos nanométricos estão sendo desenvolvidos com a finalidade de direcionar e modificar a liberação de fármacos em alvos específicos, tais como órgãos, tecidos e células, com o objetivo de satisfazer as necessidades terapêuticas dos pacientes ao nível exigido (Kreuter, 2007; Morales, 2007; Mishra et al., 2010).

No setor da eletrônica também se observa um grande crescimento tecnológico, com o desenvolvimento de nanocomponentes, responsáveis por um maior armazenamento e por uma maior qualidade na transferência de dados.

Atualmente muitos produtos nanotecnológicos estão em estudo no mundo, e já existem diversos deles sendo comercializados no mercado. Sabe-se que a maior parte dos investimentos nessa área vem de países desenvolvidos. O Brasil tem realizado bons investimentos na área de nanotecnologia e espera-se nos próximos anos muitas inovações para o mercado nacional.

Dentre as novas tecnologias, uma área que tem despertado bastante atenção é a nanotecnologia aplicada a sistemas de liberação e nanoformulações, baseado nas aplicações voltadas para o agronegócio, em que se destacam as pesquisas realizadas pela Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio da Embrapa e coordenada pelo dr. Luiz H. C. Mattoso (<http://www.redeagronano.cnptia.embrapa.br/>). No entanto, o desenvolvimento de sistemas nanotecnológicos tem seus próprios desafios que vão desde o preparo, o escalonamento até as necessidades regulatórias, bem como na avaliação do risco potencial dessas novas tecnologias para o ambiente e seres humanos.

Defensivos agrícolas

As plantas constituem a principal fonte de alimento do mundo e, em razão do aumento crescente da população, tem ocorrido uma tendência para maximizar a produção agrícola (Plimmer et al., 2001; Sopena et al., 2009). Sabe-se que a escassez de alimentos não só leva à fome e à desnutrição, mas também à instabilidade social, política e econômica de uma região (Kenawy

e Sherrington, 1992). Entretanto, muitos são os esforços atualmente para aumentar a produtividade agrícola, por meio do desenvolvimento de culturas de alto rendimento, que engloba a utilização de fertilizantes, defensivos agrícolas e máquinas de alta tecnologia.

Os defensivos agrícolas, também chamados de agrotóxicos, pesticidas, praguicidas e biocidas, são substâncias químicas ou misturas, naturais ou sintéticas, utilizadas para eliminar pragas da lavoura, como fungos, insetos, plantas, bactérias e vírus (Mogul et al., 1996). Esses compostos são muito utilizados em áreas agrícolas e urbanas, e conseqüentemente são encontrados em elevadas concentrações em recursos hídricos superficiais e subterrâneos de todo o mundo. Essas moléculas possuem potenciais efeitos tóxicos, carcinogênico, mutagênico e teratogênico para diversos organismos não alvos, inclusive ao ser humano (Armas et al., 2007).

No Brasil, alguns fatores colaboram para a preocupação com o uso de defensivos agrícolas, dentre os quais poderiam ser citados o uso indiscriminado dos agrotóxicos e ausência de uma legislação e fiscalização mais eficientes quando se trata de contaminação de recursos naturais por esses compostos.

Dentre os vários tipos de defensivos agrícolas existentes, os herbicidas são os mais utilizados. Esses produtos químicos têm a finalidade de controlar o crescimento das ervas daninhas que se desenvolvem junto à plantação. Os herbicidas apresentam vantagens como baixo custo, rapidez de ação, efeito residual e não revolvimento do solo, porém sabe-se também que essas moléculas apresentam problemas de estabilidade química (Cal et al., 2005; Villaverde et al., 2006; Ginés, et al., 1996; Pérez-Martinéz, et al., 1998; Lezcano et al., 2002; Manolika e Sawant, 2003). A maioria dos herbicidas é aplicada no controle de ervas daninhas anuais e perenes, presentes em uma ampla variedade de cultivos. Essas ervas reduzem tanto a produtividade quanto a qualidade ao competirem com os cultivos por água, nutrientes e luz. Sabe-se que boa parte dos defensivos agrícolas aplicados no ambiente não atingem os alvos desejados e acabam sendo acumulados no ambiente, trazendo, além dos impactos ambientais, um maior custo para a agricultura, uma vez que existe a necessidade de várias aplicações ao longo de uma determinada cultura. Sendo assim, existe a necessidade de desenvolvimento de alternativas para aplicação de defensivos agrícolas, para que sejam mais eficientes.

Sistemas de liberação modificada para herbicidas

A chamada “Revolução Verde”, que aconteceu entre as décadas de 1960 e 1970, fez com que houvesse grande estímulo para a utilização de agroquímicos no Brasil. No entanto, em razão da vasta utilização indiscriminada desses produtos, atualmente muitas tentativas de minimização dos riscos sociais, ambientais e econômicos dos defensivos agrícolas têm sido discutidas e normatizadas (Alves Filho, 2002).

Pesquisas têm mostrado que, embora a utilização dos herbicidas na agricultura ainda seja bastante alta, dependendo do método de aplicação e das condições climáticas, cerca de 90% dos herbicidas convencionalmente aplicados no campo nunca atingem os seus alvos. A intenção do uso seria produzir a resposta biológica desejada no momento exato e nas quantidades específicas requeridas. Os problemas ocorrem por causa da baixa especificidade desses compostos com a planta e também pela baixa estabilidade química que as moléculas possuem (Cal et al., 2005; Villaverde et al., 2006; Ginés, et al., 1996; Pérez-Martinez, et al., 1998; Lezcano et al., 2002; Manolikar e Sawant, 2003). Nos últimos anos, a tecnologia de liberação modificada emergiu como uma importante alternativa, que promete resolver os problemas que acompanham o uso de alguns herbicidas, visando ao aumento de sua eficiência, à minimização de impactos ambientais e à garantia do desenvolvimento sustentável (Mogul et al., 1996).

O termo “liberação modificada” é utilizado para sistemas que possuem a capacidade de liberar de forma contínua e prolongada uma determinada substância. Esse sistema tem sido extensivamente aplicado na indústria farmacêutica (Mora-Huertas et al., 2010; Sinha et al., 2004; Grillo et al., 2010a; Moraes et al., 2010; Tofoli et al., 2011; Felippotti et al., 2011; Melo et al., 2011) e alimentícia (Koontz, 2006; Lakkis, 2007; Lima et al., 2010). Existem também relatos de utilização visando às aplicações agrícolas (El Bahri e Taverdet, 2005; El Bahri e Taverdet, 2007; Pérez de Luque et al., 2008; Sopena et al., 2009; Grillo et al., 2010b; Fernández-Pérez et al., 2010; Silva et al., 2010; Singh et al., 2010; Lobo et al., 2011; Fernández-Pérez et al., 2011; Dubey et al., 2011; Grillo et al. 2011a; Grillo, 2011b; Silva et al., 2011).

Na **Figura 1**, observa-se a principal diferença encontrada entre um sistema convencional de aplicação de um composto bioativo e de um sistema

de liberação. No sistema convencional, observa-se que várias aplicações são necessárias a fim de se atingir a concentração efetiva. No entanto, em função das várias aplicações, pode-se ultrapassar a faixa máxima segura e dessa maneira ocasionar toxicidade. Já para o sistema de liberação, a ideia é que o produto seja aplicado e a liberação do ativo mantenha a sua concentração entre a faixa que envolve a concentração mínima efetiva e a máxima segura, minimizando assim os impactos ao ambiente (Scher, 1999; Collet & Moreton, 2004).

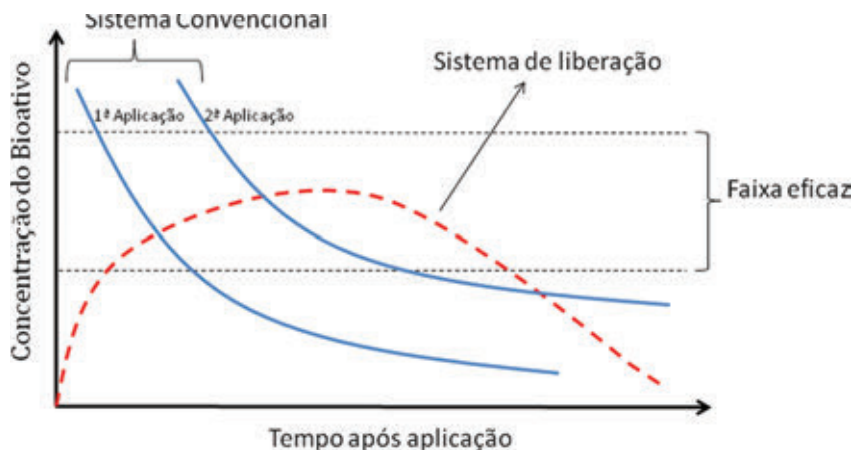


Figura 1. Representação esquemática de um sistema convencional para aplicação de um composto bioativo (podendo ser herbicida) e representação de um sistema de liberação modificada. Observa-se que no sistema convencional as várias aplicações podem fazer com que a concentração do composto aumente, enquanto para a formulação de liberação modificada isso não é observado.

Um variado grupo de materiais tem sido desenvolvido como sistemas de liberação modificada para defensivos agrícolas, como, por exemplo, as ciclodextrinas (Villaverde et al., 2006), as argilas (Fernández-Pérez et al., 2004; Maqueda et al., 2008), a sílica (Barik et al., 2008), a lignina (Garrido-Herrera et al., 2009), as micropartículas poliméricas (El Bahri e Taverdet, 2005; Suave et al., 2010; Grillo et al., 2010b; Grillo et al., 2011) e as nanopartículas (Silva et al., 2010; Silva et al., 2011; Grillo, 2011b).

A **Tabela 1** apresenta alguns exemplos de aplicação de sistemas de liberação para herbicidas visando às aplicações agrícolas.

Tabela 1. Exemplos de sistemas de liberação modificada para herbicidas.

Sistemas de liberação	Herbicida	Principais resultados	Referências
Argilas e associações com outros materiais	Hexazinona	– Liberação lenta e redução da lixiviação do herbicida em coluna de solo comparado à formulação comercial.	Celis et al., 2002
	Metribuzina	– Redução na liberação do herbicida no solo por um período de 25 a 104 dias.	Maqueda et al., 2008
	Alachlor	– Eficiência de encapsulação de 40% e redução de 1,6 vezes na liberação do herbicida comparado com a formulação comercial.	Sánchez-Verdejo et al., 2008
	Acetochlor	– A liberação do ativo foi modificada, sendo o mecanismo determinado por processo de difusão.	Li et al., 2008
	Atrazina	– Liberação do ativo foi lenta, associado a argilas ácidas por um período entre 29 e 36 dias, sendo o mecanismo de liberação determinado por processos de difusão.	Fernández-Pérez et al., 2004
	Atrazina	– Foi observado aumento da atividade do herbicida e diminuição na lixiviação do solo, ocasionando um maior controle das ervas daninhas.	Cea et al., 2010
Xerogéis de materiais gerais	Atrazina	– Eficiência de encapsulação desse ativo da ordem de 60%, apresentando menor afinidade pelo solo, ou seja, diminuição na sorção do herbicida.	Ávila et al., 2009
	Paraquat	– A liberação do herbicida foi controlada e sustentada durante 46 dias e a capacidade de liberação do paraquat foi dependente da expansão da matriz polimérica e da densidade da rede entre cadeias.	Aouada et al., 2010
Materiais celulósicos e lignina	Alachlor	– Foi observada uma elevada associação do ativo e por consequência um aumento da atividade herbicida, observando-se uma ação prolongada desse ativo.	Sopeña et al., 2007
Micropartículas Poliméricas	Ametrina	– Eficiência de encapsulação do ativo de 40%, sendo sua liberação lenta e determinada por processos de relaxação de cadeias poliméricas e difusão do ativo das partículas.	Grillo et al., 2011
	Atrazina	– Eficiência de encapsulação do ativo de 35%, apresentando uma liberação bastante lenta.	Grillo et al., 2010
Nanopartículas Poliméricas	Paraquat	– Eficiência de encapsulação do ativo foi da ordem de 75%, apresentando perfil de liberação modificado, sendo a sorção do herbicida encapsulado nas nanopartículas de alginato/quitosana diminuída devido à associação com as partículas.	Silva et al., 2011
	Clomazone	– Eficiência de encapsulação do ativo ficou na faixa de 60% a 90% sendo o perfil de liberação modificado e o mecanismo de liberação segue o processo de difusão não fickiano.	Silva et al., 2010
Minerais	Terbutilazina	– O complexo retardou a liberação do herbicida em água, ocasionando redução na lixiviação do solo.	Bruna et al., 2008

Dentre os diferentes sistemas de liberação citados na **Tabela 1**, os sistemas nanoparticulados poliméricos se encaixam como um dos mais promissores, pois são de fácil reprodutibilidade e escalonamento, podem ser preparados utilizando polímeros biodegradáveis e apresentam boa estabilidade físico-química. Outro elemento favorável é sua compatibilidade com uma ampla variedade de substâncias, visando melhorar as propriedades químicas e minimizar os impactos ambientais de certos bioativos (Picos et al., 2000; Sinha et al., 2004; Durán et al., 2006).

Sistemas de liberação baseados em nanopartículas poliméricas

Nanopartículas são frequentemente definidas como partículas coloidais que apresentam tamanho entre 10-1000 nm. Nanopartícula polimérica (NP) é um termo geral que abrange as nanoesferas (NE) e nanocápsulas (NC) (Rao Geckeler, 2011). As nanoesferas são partículas constituídas de uma matriz polimérica densa, cuja massa interna é sólida e possibilita a adsorção de moléculas na sua superfície ou encapsulação destas no seu interior. Em geral, essas partículas são esféricas, mas também podem apresentar outras formas (Mora-Huertas et al., 2010; Vauthier et al., 2000). As nanocápsulas são sistemas vesiculares que agem como um reservatório, em que substâncias bioativas são armazenadas no seu interior líquido (água ou óleo), ficando envolvidas por um material sólido, no caso o polímero (Couvreur et al., 1995). A **Figura 2** apresenta uma representação esquemática dos dois tipos de nanopartículas poliméricas descritas acima.

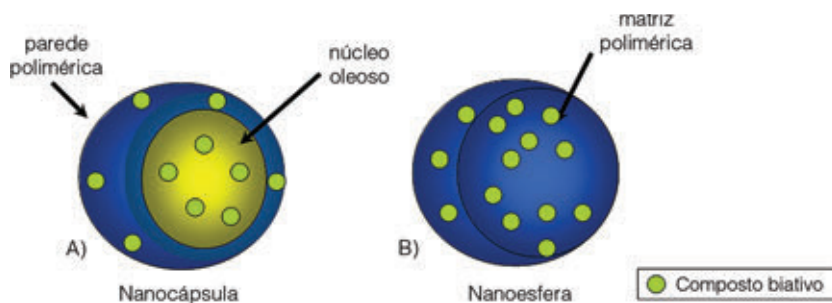


Figura 2. Representação esquemática de um corte transversal em: A) nanocápsulas poliméricas e B) nanoesferas poliméricas. Em verde encontra-se representado o composto bioativo e suas interações com as partes das nanopartículas. Nessa representação, observa-se que o composto bioativo pode encontrar-se disperso no núcleo oleoso, interagindo com o polímero (matriz ou cápsula polimérica) ou adsorvido na superfície da nanopartícula.

Já existem descrições de desenvolvimento de sistemas nanoparticulados visando à aplicação para pesticidas e fertilizantes na agricultura (Romero-Cano et al., 2002; Silva et al., 2010; Grillo et al., 2011a). Em relação aos herbicidas, o uso de nanotecnologia leva a diversas vantagens (Pérez-de-Luque et al., 2009), tais como:

- redução na quantidade de ativo necessário para o controle de pragas;
- diminuição no risco de contaminação ambiental;
- redução da quantidade de energia gasta, uma vez que se reduz o número de aplicações necessárias comparadas às formulações convencionais;
- aumento da segurança das pessoas responsáveis pela aplicação do produto no campo.

Constituintes utilizados no preparo das nanopartículas poliméricas

Basicamente, as nanopartículas são constituídas de polímero, tensoativo, composto bioativo (nesse caso herbicida) e solvente orgânico, que é eliminado posteriormente. Dependendo da formulação, o óleo pode ser incluído no processo de preparação para se obter a formação de nanocápsulas (Schaffazick et al., 2003; Kumari et al., 2009; Mora-Huertas et al., 2010).

No preparo de nanopartículas (NP) visando sua utilização como sistemas carreadores de moléculas bioativas, deve-se levar em consideração o tipo de polímero a ser utilizado. Os polímeros, bem como seus produtos de degradação, necessitam ser biocompatíveis (ou seja, não podem causar reações adversas a organismos vivos) e biodegradáveis, uma vez que a princípio não causam danos ou impactos ao meio ambiente (Nair & Laurencini, 2007; Durán et al., 2006, Mora-Huertas et al., 2010; Woodruff & Hutmacher, 2010). Existem vários tipos de polímeros utilizados no preparo de nanopartículas; entretanto, os poliésteres alifáticos são muito utilizados por causa da sua biodegradabilidade, disponibilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e pela facilidade em incorporar uma ampla variedade de compostos bioativos (Sinha et al., 2004, Mora-Huertas et al., 2010; Woodruff & Hutmacher, 2010; Prasad Rao et al., 2011). A degradação de poliésteres alifáticos pode ocorrer pela atividade enzimática e/ou

hidrólise ácida/alcalina da ligação éster presente nesses polímeros. Destaca-se que a taxa de degradação pode ser alterada em função das diferentes características dos diferentes polímeros dessa classe, bem como pela massa molar, solubilidade, hidrofobicidade/hidrofiliidade, temperatura de transição, estrutura (cristalina ou amorfa), entre outras (Durán et al., 2006; Nair & Laurencini, 2007; Mora-Huertas et al., 2010; Woodruff & Huttmacher, 2010; Prasad Rao et al., 2011). Os poliésteres alifáticos apresentam ainda como um inconveniente o elevado custo, o que pode ser um empecilho em etapas de escalonamento de formulações visando à aplicação no agronegócio.

Dentre os poliésteres alifáticos existentes (**Figura 3**), os polímeros mais utilizados são poli (lactídeo) (PLA), poli (lactídeo-co-glicolídeo) (PLGA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL), poli (hidroxivalerato) (PHV) e poli (hidroxibutirato) (PHB) (Schaffazick et al., 2003; Morales, 2007). Existem ainda os polímeros naturais, como quitosana, alginato e derivados de celulose (Lopes et al., 2005; Aouada, et al., 2009; Aouada et al., 2010; Moura et al., 2009), que também são empregados no preparo de nanopartículas (Reis et al., 2006).

O PGA (poliglicolídeo) é um polímero altamente cristalino (**Figura 3**), apresenta pouca solubilidade em solventes orgânicos, é bastante sensível à hidrólise (entre 1 e 2 meses) e apresenta biodegradação muito rápida, tornando-se inadequado para utilização em sistemas de liberação prolongada (Nair & Laurencini, 2007; Moraes, 2009).

O ácido lático (ácido 2-hidroxipropiônico) é um intermediário natural do metabolismo de carboidratos (**Figura 3**). Possui uma versatilidade de aplicação da indústria alimentícia, farmacêutica, química e têxtil (Vickroy, 1985; Kumari et al., 2009). Por ser uma molécula quiral, apresenta dois isômeros ativos, L e D. A polimerização desses monômeros leva à formação de um polímero semicristalino, porém a polimerização da mistura racêmica leva à formação de um polímero amorfo. O poli (L-lactídeo) (PLLA) é um polímero cristalino, com temperatura de transição entre 50 e 80° C, temperatura de fusão de 173-178° C, é mais resistente a hidrólise e apresenta biodegradação mais lenta. Por sua vez, o poli (DL-lactídeo) (PDLLA) é um polímero amorfo com temperatura de transição vítrea entre 55 e 60° C e apresenta biodegradação rápida se comparado ao PLLA, sendo o mais

indicado para utilização em sistemas de liberação prolongada (Nair & Laurencin, 2007; Nampoothiri et al., 2010).

Para melhorar a qualidade e reduzir os custos de produção, o ácido láctico pode ser polimerizado com outros monômeros. A associação do PLA ao poli (glicolídeo) PGA forma o copolímero poli (lactídeo-co-glicolídeo) (PLGA) (**Figura 3**). Essa associação aumenta a hidrofobicidade e diminui a velocidade de biodegradação do polímero, além de seus produtos de degradação não afetarem as funções celulares normais (Kilic et al., 2005; Durán et al., 2006; Nampoothiri et al., 2010). A estabilidade do copolímero é influenciada com a variação nas proporções de PLA e PGA, onde o poli (DL-lactídeo-co-glicolídeo) 50/50 apresenta estabilidade compreendida entre 1-2 meses, 75/25 entre 4 e 5 meses e 85/15 entre 5 e 6 meses (Nair & Laurencin, 2007).

O PCL (poli- ϵ -caprolactona) (**Figura 3**) é um polímero semicristalino, solúvel em vários solventes orgânicos, com temperatura de fusão baixa (entre 59 e 64° C) e temperatura de transição vítrea entre -60° C e -70° C. A sua cristalinidade tende a diminuir com o aumento do peso molecular. PCL é degradado pela hidrólise das ligações éster em condições fisiológicas e por isso surgiu interesse para sua utilização em sistemas de liberação de fármacos (Kumari et al., 2009; Woodruff & Hutmacher, 2010). Esse polímero apresenta degradação mais lenta se comparado ao PLA, PGA e PLGA (Sinha et al., 2004; Woodruff & Hutmacher, 2010). O PCL pode ser incorporado a outros polímeros para melhorar a resistência e modular a taxa de liberação de compostos bioativos em sistemas micro e nanoestruturados (Woodruff & Hutmacher, 2010).

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são poliésteres lineares produzidos por algumas bactérias pelo processo de fermentação de açúcares e lipídeos (Chen e Wu, 2005; Jacquel et al., 2008). Esses polímeros são biodegradáveis e biocompatíveis com outros polímeros, enzimas e materiais inorgânicos, sendo bastante comum sua associação com vários desses compostos. Alguns trabalhos na literatura descrevem o preparo de micro e nanopartículas utilizando alguns polímeros dessa classe, como o poli (3-hidroxivalerato) – PHV, poli (hidroxibutirato) – PHB e o poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV (Suave et al., 2010; Grillo et al., 2010; Grillo et al., 2011).

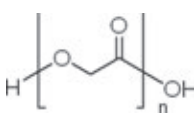
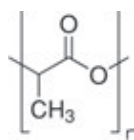
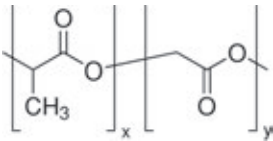
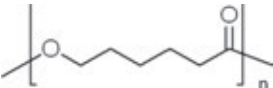
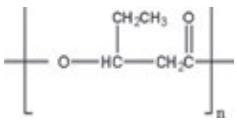
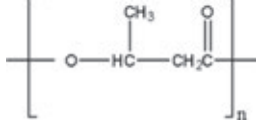
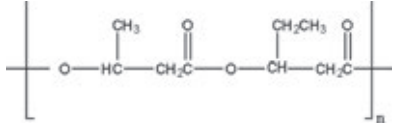
Polímero	Estrutura química
PGA	
PLA	
PLGA	
PCL	
PHV	
PHB	
PHBV	

Figura 3. Estrutura química de alguns poliésteres biodegradáveis utilizados no preparo de nanopartículas poliméricas.

Outra classe de polímeros também utilizada para o preparo das nanopartículas são os polímeros naturais alginato, quitosana e as gelatinas. As gelatinas são polímeros de origem natural e normalmente possuem custo associado bastante baixo quando comparado aos poliésteres.

Os alginatos são polissacarídeos lineares solúveis em água extraídos de algas marrons (Martinsen et al., 1997). Esses polímeros são poliânions e podem reagir com cátions divalentes, (levando à formação de um gel) ou com cátions polivalentes (formando ligações cruzadas) (Haug & Larsen,

1962). Isso ocorre porque a maioria dos cátions polivalentes consegue se ligar a esses polímeros, por meio de uma simples substituição entre os íons (Gombotz et al., 1998). Esse sistema constitui em uma técnica de encapsulação simples, que ocorre por uma transição sol-gel, formado de junções intercadeias, permitindo a entrada de drogas ou proteínas nessa estrutura de rede (Martinsen et al., 1997).

A quitosana pode ser definida como um copolímero de composição variável em função do grau residual de acetilação e pode ser derivada da quitina ou naturalmente de alguns fungos, como aqueles pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes* (Kafetzoulos et al., 1993). Esse polímero, por se tratar de um material natural biodegradável, extremamente abundante e atóxico, tem sido potencialmente atraente para diversas áreas: na agricultura (adubo para plantas, atividade antimicrobiana, antifúngica), no tratamento de água (floculante para clarificação, remoção de íons metálicos, polímero ecológico e redução de odores), na indústria de cosméticos (creme dental, esfoliante para a pele, tratamento de acne), na biofarmacêutica (imunológico, antitumoral, hemostático e anticoagulante), entre outros (Wang et al., 2006; Azevedo et al., 2007; Pérez-de-Luque et al., 2009). Também se utiliza esse polímero catiônico para produção de nanopartículas, por meio da formação de uma gelificação ionotrópica com polímeros negativamente carregados, como, por exemplo, ligação com alginato e também como revestimento de algumas nanopartículas carregadas negativamente (Calvo et al., 1997; Prego et al., 2006; Grillo, 2011b).

Gelatina é o nome dado para alguns polímeros derivados da celulose que possuem capacidade de interagir com água e podem sofrer intumescimento. Segundo Lopes et al. (2005), alguns autores consideram que os polímeros que apresentam a capacidade de intumescimento e que são insolúveis em água devem ser designados de hidrogéis (Peppas et al., 2000), enquanto os hidrossolúveis devem ser designados polímeros hidrofílicos ou hidrodispersíveis. Várias são as aplicações encontradas para esses polímeros, bastante utilizados na indústria como aglutinantes, no revestimento de materiais e, mais recentemente, como agentes moduladores da liberação na preparação de sistemas de liberação prolongada (Lopes et al., 2005; Lee, 1994; Gao et al., 1996; Eyjolfsson, 1999). Um dos derivados da celulose mais utilizados como carreador de sistemas de liberação modificada é a hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e seus derivados.

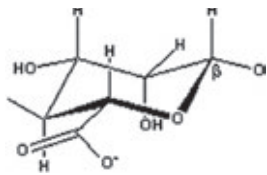
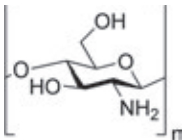
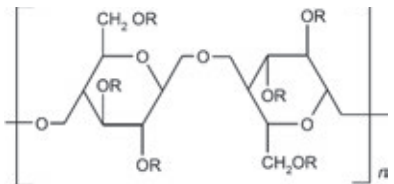
Polímero	Estrutura química
Alginato	 The diagram shows the chemical structure of the repeating unit of alginic acid. It consists of two pyranose rings linked by a 1,3-glycosidic bond. The left ring is a D-glucopyranose unit with a carboxylate group (-COO⁻) at the C5 position. The right ring is a D-mannopyranose unit with a chlorine atom (Cl) at the C2 position. The units are connected at C1 of the glucose and C3 of the mannose.
Quitosana	 The diagram shows the chemical structure of the repeating unit of chitosan. It is a D-glucosamine unit in its cyclic pyranose form, with an amino group (-NH₂) at the C2 position. The unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'.
HPMC	 The diagram shows the chemical structure of the repeating unit of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). It consists of two glucose units linked by a 1,4-glycosidic bond. Each glucose unit has various substituents: a methyl ether group (-OCH₃) at C2, a hydroxypropyl ether group (-OCH₂CH₂CH₂OH) at C3, and a methyl ether group (-OCH₃) at C6. The units are enclosed in brackets with a subscript 'n'.

Figura 4. Estrutura química de alguns polímeros naturais biodegradáveis utilizados no preparo de sistemas nanoestruturados.

Além do polímero, outro fator importante para se pensar no preparo de nanocápsulas é a escolha do óleo constituinte da fase interna das partículas. A escolha do óleo a ser utilizado no preparo das NC deve apresentar nenhuma ou baixa toxicidade, boa estabilidade físico-química contra fatores como oxidação lipídica, baixa solubilidade no polímero e boa interação com o composto bioativo a ser incorporado. Os óleos mais utilizados são os triacilgliceróis derivados de ácido caproico e caprílico (em razão da ampla gama de solubilidade de substâncias ativas), benzoato de benzila, oleato de etila, ácido oleico, óleo de argan, óleo de soja e óleo de girassol têm sido utilizados em preparações de nanocápsulas (Limayem et al., 2006; Morales, 2007; Mora-Huertas et al., 2010).

Os tensoativos também são fundamentais para evitar agregação das NP após o preparo e durante o armazenamento, por promoverem estabilização física e/ou química das NP. Segundo o equilíbrio hidrofílico-lipofílico, os tensoativos podem ser classificados em hidrofílicos ou lipofílicos. Para o preparo de NP, os tensoativos mais utilizados são os hidrofílicos não iônicos como os polissorbatos, os poloxamers e os fosfolipídios (Bouchemal et al., 2004; Mora-Huertas et al., 2010).

A escolha do solvente orgânico deve considerar, além da menor toxicidade, a capacidade de solubilizar o composto bioativo e o polímero, já que alguns métodos exigem utilização de solventes orgânicos miscíveis em água e outros não (Reis et al., 2006). Na maioria dos casos, a acetona é o solvente de escolha. Outros solventes como o etanol e o cloreto de metileno podem ser escolhidos para dissolução do óleo ou do composto bioativo (Mora-Huertas et al., 2010).

Algumas formas de preparo de nanopartículas poliméricas

Existem vários métodos utilizados para a preparação de nanopartículas poliméricas, os quais podem ser classificados em métodos baseados na polimerização *in situ* de monômeros dispersos ou na precipitação de polímeros pré-formados (Soppimath et al., 2001; Schaffazick et al., 2003; Reis et al., 2006; Morales, 2007; Mishra et al., 2010).

Os métodos de polimerização *in situ* envolvem formação do polímero no momento da preparação das NP e são obtidos por polimerização em emulsão ou polimerização interfacial, porém apresenta muitas limitações como solventes orgânicos tóxicos e a dificuldade de purificação, levando a presença de monômeros decorrentes da polimerização incompleta (Reis et al., 2006; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011).

Entre os métodos baseados em polímeros pré-formados, os mais utilizados são: nanoprecipitação, deposição interfacial de polímero pré-formado, emulsificação/difusão do solvente, emulsificação/coacervação, dupla emulsificação, *salting-out* e revestimento do polímero (Schaffazick et al., 2003; Reis et al., 2006; Mishra et al., 2010; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011).

O método de nanoprecipitação, desenvolvido por Fessi et al. (1988), descreve que a fase orgânica constituída de solvente orgânico miscível em água ou uma mistura desses, contendo o composto bioativo. O polímero é adicionado, sob agitação moderada, a uma fase aquosa que contém tensoativo, seguido da evaporação do solvente orgânico (Fessi et al., 1988; Schaffazick et al., 2003). As nanocápsulas são obtidas por modificação do método de nanoprecipitação, chamado de método de deposição interfacial de polímero pré-formado, adicionando-se um óleo e um tensoativo de lipofílico durante o preparo da fase orgânica (Fessi et al., 1989; Schaffazick et al., 2003).

Segundo Sugimoto (1987), há indicações de que o processo de formação das NP compreende três etapas: nucleação, crescimento e agregação. A eficiência de cada etapa determina o tamanho da partícula e a força motriz desses fenômenos é a supersaturação, definida como a relação entre a concentração do polímero e a sua solubilidade no solvente (Sugimoto, 1987; Lince et al., 2008; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011)

Por outro lado, Quintanar-Guerrero et al., (1996) explicaram a formação de NP por meio do efeito Gibbs-Marangoni, em que há diferenças na tensão superficial dos líquidos. Um líquido com alta tensão superficial (fase aquosa) movimentará mais fortemente o líquido ao redor do que outro com baixa tensão superficial (fase orgânica). Essa diferença entre as tensões superficiais faz com que haja turbulência, levando à formação contínua de redemoinhos de solvente na interface. O solvente orgânico se dispersa pela fase aquosa com o transporte das cadeias poliméricas, formando gotículas que se agregam espontaneamente como NP em razão da difusão contínua do solvente na fase aquosa (Quintanar-Guerrero et al., 1996; Galindo-Rodriguez et al., 2004; Derakhshandeh et al., 2007; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011; Melo, 2011).

As NC são obtidas pelo método de deposição interfacial do polímero pré-formado, mas durante a difusão da fase orgânica (que contém polímero e óleo) por meio da fase aquosa, uma emulsificação ocorre espontaneamente quando nanogotículas de óleo são formadas e em volta há deposição do polímero, gerando uma estrutura vesicular (Quintanar-Guerrero et al., 1996; Mora-Huertas et al., 2010).

Esses métodos (nanoprecipitação e deposição interfacial de polímero pré-formado) são vantajosos, pois não requerem homogeneização de alta energia, são relativamente fáceis, rápidos e facilmente escalonáveis (Budhian et al., 2007; Moraes, 2009).

O método de emulsificação/difusão do solvente requer três fases: orgânica, aquosa e diluição. Esse método baseia-se na formação inicial de uma emulsão de óleo em água preparada a partir de uma fase orgânica que contém o polímero e o tensoativo em um solvente parcialmente miscível em água, e de uma solução aquosa que contém agente estabilizante. A fase orgânica é emulsionada sob agitação vigorosa na fase aquosa e após formação de emulsão primária o solvente orgânico é difundido para a fase aquosa externa pela adição de excesso de água (diluição), conduzindo à precipitação

do polímero, formando nanopartículas (Quintanar-Guerrero et al., 1998; Morales, 2007; Mora-Huertas et al., 2010).

O mecanismo de formação das NP é baseado na teoria de que cada gota de emulsão produz partículas e que essas são formadas pela combinação da precipitação do polímero e fenômenos interfaciais durante a difusão do solvente. Em consequência, o solvente transporta moléculas para a fase aquosa, formando regiões supersaturadas a partir das quais novos agregados poliméricos (não dissolvidos totalmente) são formados e estabilizados por meio do agente estabilizante que impede a coalescência e a formação de aglomerados maiores (Quintanar-Guerrero et al., 1998; Moinard-Chécot et al., 2008; Mora-Huertas et al., 2010). Esse método exige uma homogeneização de alta energia (sonicador de ponta ou ultra-turrax[®]) sendo que o tamanho da partícula pode ser controlado pela velocidade e tempo de agitação ou sonicação (Reis et al., 2006; Budhian et al., 2007).

O método de *salting-out* é baseado no fenômeno no qual a solubilidade de um não eletrólito em água é diminuída com a adição de eletrólitos em solução. É uma modificação do método de emulsificação/difusão do solvente, em que na fase aquosa é adicionado um eletrólito forte como cloreto de sódio. Nesse método, o agente estabilizante é dissolvido em uma solução aquosa que contém o eletrólito, formando um gel viscoso. Esse método leva à alta eficiência de incorporação de ativos, pois a adição de sal favorece a saturação da fase aquosa e o ativo tende a encapsular com as nanopartículas (Allémann et al., 1992; Galindo-Rodriguez et al., 2004; Mishra et al., 2010; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011).

O método de dupla emulsificação consiste na formação de duas emulsões que são geralmente preparadas usando dois tensoativos, um hidrofóbico destinado a estabilizar a interface água/óleo da emulsão interna, e um hidrofílico para estabilizar a interface externa das gotas de óleo para emulsões água/óleo/água. A emulsão primária é formada com a utilização de um ultrassom e o tensoativo hidrofóbico estabiliza a interface água/óleo da fase interna. A emulsão secundária também pode ser formada com ultrassom e a dispersão de NP é estabilizada pela adição de outro tensoativo (hidrofílico) (Alléman et al., 1992; Mccarron et al., 2006; Grigoriè & Miller, 2009; Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011).

O método de emulsificação/coacervação é apresentado como estratégia para preparo de NP a partir de polímeros naturais hidrofílicos como o al-

ginato e a gelatina. O processo envolve a formação de uma emulsão óleo/água em que a fase orgânica é composta do solvente e do composto bioativo e a fase aquosa é composta de polímero, agente estabilizante e água. A emulsão pode ser formada pela utilização de ultrassom ou agitação mecânica. Em seguida o processo de coacervação é realizado pela adição de eletrólitos (Lertsuittiwong et al., 2008), adição de um solvente não miscível em água ou agente desidratante (Krause & Rohdewal, 1985) ou alteração de temperatura (Lutter et al., 2008). Finalmente, o processo de coacervação é complementado com medidas adicionais para formação de retículos, que torna possível a obtenção das NP (Mora-Huertas et al., 2010; Prasad Rao et al., 2011). A formação das NP se dá durante a fase coacervação, em que há precipitação do polímero da fase de emulsão contínua para formação de uma película que se aglomera em NP (Mora-Huertas et al., 2010).

O método de revestimento polimérico é utilizado para deposição de uma fina camada polimérica na superfície de NP previamente formada. Isso pode ser conseguido por adsorção do polímero em NP não revestidas quando incubadas com uma solução polimérica sob agitação. Da mesma forma, essa camada polimérica pode ser adicionada durante a fase final dos métodos citados anteriormente (Calvo et al., 1997; Mora-Huertas et al., 2010).

Alguns métodos e resultados obtidos na caracterização de nanopartículas poliméricas

Embora as suspensões de NP poliméricas sejam descritas como sistemas estáveis em razão do movimento Browniano, que minimiza o processo de aglomeração e sedimentação, estão sujeitas a fenômenos de instabilidade. Entre eles, há a degradação do polímero, migração da substância ativa para o meio externo e contaminação microbiológica da fase aquosa (Melo, 2011). Dessa forma, um fator limitante para a produção de escalonamento de suspensões de NP poliméricas como sistema de liberação de compostos bioativos é o acompanhamento da estabilidade físico-química, avaliação da morfologia das partículas, bem como de técnicas e métodos capazes de caracterizar as interações entre os ativos e os sistemas carreadores (Pohlmann et al., 2002; Schaffazick et al., 2003; Guterres et al., 2010).

Distribuição de tamanho por espectroscopia de correlação de fótons

A espectroscopia de correlação de fótons é uma técnica de espalhamento de luz com laser que permite o estudo de flutuações de índice de refração de um meio, e assim é possível determinar o raio hidrodinâmico e o perfil de distribuição de sistemas coloidais e nanopartículas poliméricas. Essa técnica consiste em um feixe de luz que incide sobre uma amostra constituída de partículas, a intensidade da luz espalhada oscila a um ritmo dependente do diâmetro das partículas. Essas flutuações ocorrem em consequência do movimento browniano, que incide em partículas quando suspensas em algum líquido. A partir da equação de Stokes-Einstein (**Equação 1**) é possível obter o raio hidrodinâmico da partícula e seu diâmetro (Patty & Frisken, 2006).

$$R_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde R_h é o raio hidrodinâmico, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, η é a viscosidade da amostra e D é o coeficiente de difusão das partículas.

A **Figura 5** mostra um exemplo em que a distribuição de tamanho foi útil para avaliar a estabilidade de sistemas coloidais. Nesse estudo, nanocápsulas de PCL que contém herbicida atrazina foram preparadas pelo método de nanoprecipitação de polímero pré-formado e revestidas com o polímero quitosana, a fim de alterar as características da superfície das partículas. A análise da distribuição de tamanho foi realizada no equipamento ZetaSizer HS 3000 (Malvern®) utilizando ângulo fixo de 90° e temperatura de 25°C.

Na **Figura 5**, as nanopartículas foram avaliadas pela porcentagem de intensidade em função do tamanho. Inicialmente observou-se que as partículas possuíam uma distribuição monomodal, ou seja, apresentaram uma única distribuição média de tamanho (350 nm) e, após 90 dias de análise, o perfil de distribuição se modificou e passou a ser bimodal, apresentando duas populações de tamanhos distintos (230 nm e 1950 nm). O aumento das partículas em solução se deve provavelmente ao agrupamento das partículas, mostrando que com o passar do tempo as nanocápsulas alteram o seu tamanho inicial (Guterres et al., 2010).

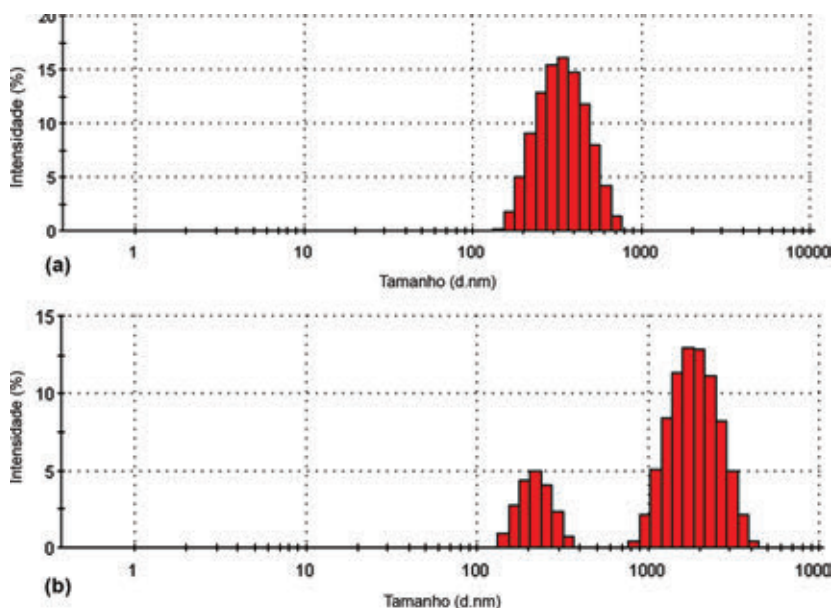


Figura 5. Distribuição de tamanho das nanocápsulas de PCL revestidas com o polímero catiônico quitosana, armazenadas sob temperatura ambiente, baixa umidade e ausência de radiação luminosa: (a) tempo de zero dia; (b) 90 dias (Grillo, 2011b).

Grillo et al. (2010) avaliaram a distribuição média e a estabilidade de dois diferentes tipos de nanopartículas poliméricas que contêm herbicida. As partículas foram preparadas utilizando os polímeros alginato/quitosana e alginato/AOT (sódio bis [2-etilhexil] sulfosuccinato) e foram avaliadas durante trinta dias. Nesse estudo, foi observado um aumento das nanopartículas ao longo do tempo, apresentando tamanho de $648,7 \pm 36$ nm em um primeiro momento e $754,2 \pm 27$ nm com o passar dos trinta dias para nanopartículas de alginato/quitosana. Já as partículas de alginato/AOT não apresentaram diferença significativa em função do tempo estudado, permanecendo com tamanho de $921,2 \pm 30$ nm.

Moraes et al. (2011) também avaliaram a distribuição de tamanho de nanocápsulas de PCL e um planejamento experimental foi realizado, variando as concentrações de polímero, fase orgânica e tensoativos das formulações, a fim de obter sistemas estáveis. Observou-se que as melhores formulações obtiveram médias de 188 nm de diâmetro.

A mudança nas quantidades de reagentes das formulações pode levar à alteração do tamanho das nanopartículas, entretanto, o tamanho das par-

tículas pode estar relacionado também com o método de preparo. Mora-Huertas et al. (2010) observaram mudanças no tamanho de nanocápsulas em diferentes trabalhos e correlacionaram com o método em que foi preparado. A conclusão demonstra que nanocápsulas preparadas pelo método de nanoprecipitação apresentaram tamanho inferior de 500 nm, enquanto em outros métodos de preparo as partículas chegaram a tamanhos superiores a 1000 nm.

Potencial zeta das nanopartículas

O potencial zeta reflete o potencial elétrico da superfície das partículas, que é influenciado por mudanças na interface com o meio externo, decorrente da dissociação de grupos funcionais presentes na superfície ou da adsorção de espécies iônicas do meio de dispersão (Florence & Attwood, 2003). Essa técnica é realizada por microeletroforese e a determinação do potencial zeta pode ser uma maneira efetiva de controlar o comportamento de nanopartículas, já que indica mudanças no potencial de superfície e na força de repulsão entre as partículas. Elevados valores de potencial zeta, acima de 30 mV, em módulo, sugerem suspensões de NC mais estáveis, em razão da repulsão entre as partículas, que previne sua agregação (Soppimath et al., 2001).

A técnica de determinação do potencial zeta se baseia na medida da velocidade de partículas coloidais que se movem por um fluido em um experimento de eletroforese, e passam por um determinado ponto de uma célula na qual incide um raio laser. A luz nesse ponto é então difratada com uma frequência relativa à sua velocidade. É, portanto, obtido um espectro de frequência que é então convertido em mobilidade eletroforética pela equação de Henry (**Equação 2**) e posteriormente em potencial zeta pela aproximação de Smoluchowski (**Equação 3**).

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(Ka) \quad (\text{Equação 2})$$

$$U_E = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta} f(Ka) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: U_E é a mobilidade eletroforética, $f(Ka)$ é a concentração de eletrólitos, ε é o campo elétrico, ζ é o potencial zeta e η é a viscosidade do meio.

A equação de Smoluchowski (**Equação 3**) é utilizada para partículas maiores que $0,2\ \mu\text{m}$ e dispersas em um meio de concentração molar maior que 10^{-3} (constante dielétrica alta).

A **Figura 6** apresenta valores de potencial zeta de nanocápsulas de PCL avaliadas em função do tempo, com a finalidade de verificar a estabilidade físico-química do sistema. Nesse experimento, o valor de potencial zeta (mV) foi determinado pela técnica de Laser Doppler Velocimetria associada à microeletroforese, medidas no equipamento Zetasizer HS 3000 (Malvern®) a 25°C . As análises foram realizadas diluindo-se cem vezes as suspensões de nanocápsulas em água Milli-Q.

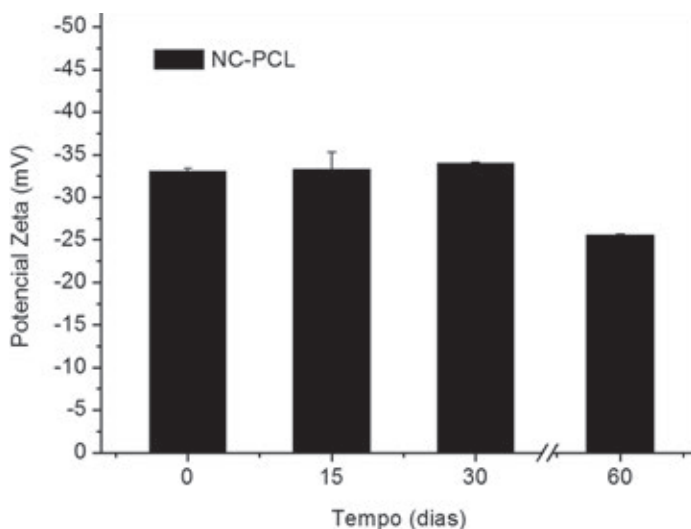


Figura 6. Valores de potencial zeta em função do tempo para nanocápsulas de PCL contendo herbicida atrazina e preparadas pelo método de nanoprecipitação de polímero pré-formado, temperatura ambiente, $n=3$ (Grillo, 2011b).

Pela **Figura 6** observa-se que os valores de potencial zeta até o período de 30 dias não sofreram alterações significativas, indicando assim uma boa estabilidade das partículas em suspensão. No entanto, a partir de 30 dias, verificou-se uma diminuição no valor de potencial zeta, mostrando que com o passar do tempo as cadeias poliméricas desse polímero podem se degradar e assim a camada externa da partícula é alterada e o potencial zeta é modificado. A diminuição do potencial zeta pode desestruturar a dispersão coloidal, pois quanto menor for o valor zeta em módulo, maior será a chance

de as partículas interagirem eletrostaticamente entre si, surgindo os agregados em suspensão, como observado na distribuição de tamanho apresentada na **Figura 5** para as nanocápsulas de PCL revestidas com quitosana.

A carga do potencial zeta ($\pm$) está relacionada com o tipo de polímero utilizado. Os polímeros sintéticos PCL, PLGA, PLA e PCL são conhecidos como polímeros negativamente carregados, em razão da presença de radicais carbonílicos na estrutura. Já o polímero quitosana possui radicais amina que podem estar protonados e, assim, geram cargas positivas. Alguns trabalhos na literatura preparam nanopartículas com polímeros negativamente carregados e revestem-nas com polímero catiônico (Calvo et al., 1997; Prego et al., 2006; Mora-Huertas et al., 2010) a fim de provocar alterações nos valores de potencial zeta e, por consequência, promover mudanças nas propriedades dos sistemas carreadores, modificando os alvos a serem atingidos.

Análise da morfologia das nanopartículas por microscopias

Diferentes técnicas de microscopia podem ser utilizadas para observar a morfologia das nanopartículas e suas estruturas. Dentre elas, destacam-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia de força atômica (MFA) (Guinebretiere et al., 2002; Shahgaldian et al., 2003; Kim et al., 2008; Guterres et al., 2010, Cun et al., 2011, Silva et al., 2010).

Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica bastante utilizada para avaliar a distribuição de tamanho, integridade e morfologia de nanocápsulas poliméricas (Mosqueira et al., 2000). Enquanto o microscópio de luz utiliza fótons como a radiação visível para observação de materiais pequenos, o microscópio eletrônico, por sua vez, emprega feixes de elétrons, que são emitidos em direção a uma amostra, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. Normalmente a amostra de nanopartícula é seca e impregnada com agentes de contraste, tais como acetato de uranila ou ácido fosfotúngstico para, em seguida, ser analisada (Guinebretiere et al., 2002; Si et al., 2005; Guterres, et al., 2010).

A morfologia e a estrutura das nanopartículas mostradas na **Figura 7** foram examinadas pelo microscópio JEOL 1200EX II (Jeol Ltda, Akishi-

ma, Japão) e as nanocápsulas foram previamente diluídas cem vezes em água e submetidas à técnica de coloração negativa descrita por Leria e Marco (2001). Nesta técnica, as suspensões de NC foram gotejadas em *grids* de 200-300 mesh revestidos por formvar e, após a secagem, foi gotejada uma solução aquosa de acetato de uranila a 2% (m/v), seguida da evaporação do solvente. Os *grids* foram levados para análise no microscópio utilizando voltagem de 80 kV.

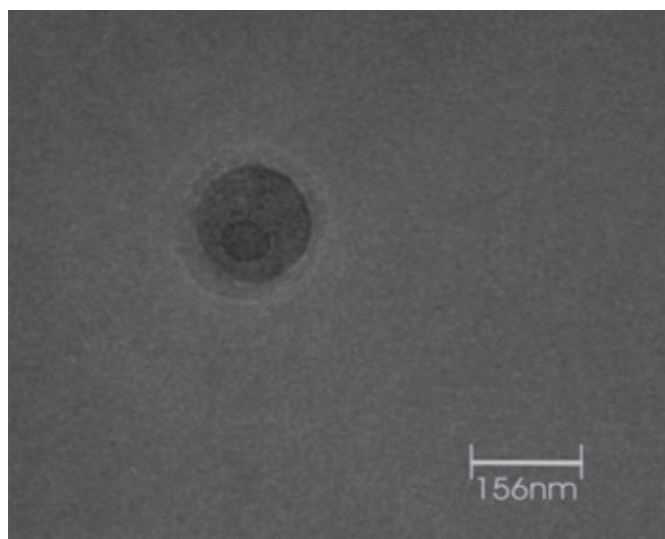


Figura 7. Micrografia de nanocápsulas polimérica de PCL preparadas pelo método de nanoprecipitação de polímero pré-formado, utilizando 100 mg de polímero, triglicerídeos de ácido cáprico e caprílico (Miglyol 810), monoestearato de sorbitano (Span 60) e herbicida ametrina na fase orgânica e polissorbato 80 (Tween 80) e água na fase aquosa: aumento de 30 mil vezes (Grillo, 2011b).

A micrografia da **Figura 7** mostra que a morfologia das nanocápsulas de PCL são esféricas, sem presença de agregados e com diâmetro médio de 150 nm. Guinebretiere et al. (2002) observaram também a morfologia de nanocápsulas de PCL por coloração negativa e obtiveram valores de tamanho entre 200 e 1200 nm. Observaram ainda que a espessura da parede da NC possui de 1-2 nm.

Silva et al. (2011) prepararam nanopartículas de alginato/quitosana contendo o herbicida paraquat e observaram que o tamanho das partículas avaliadas por MET foram esféricas, sem agregados e com distribuição de

tamanho compreendido entre 197 nm e 305 nm. Uma observação importante nesse estudo é que as nanopartículas medidas por MET foram menores que as medidas por espectroscopia de correlação de fótons (ECF). Os autores explicam essa diferença por causa da técnica de ECF para medir o diâmetro hidrodinâmico da partícula, enquanto o MET avalia as partículas secas, ou seja, no processo de microscopia as nanopartículas sofrem o fenômeno de desidratação e por isso reduzem de tamanho.

Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica, também conhecida como microscopia de varredura de força, baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta piramidal (ponteira) de alguns micra de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um cantilever flexível. A sonda (ponteira + cantilever) é sempre o componente básico do equipamento e, para alcançar resolução atômica, a ponta tem de terminar em um conjunto de átomos. O microscópio de força atômica (MFA) permite a caracterização das propriedades interfaciais dos elétrons, pois possibilita a observação direta da arquitetura de determinadas superfícies, trazendo importantes informações sobre sua morfologia, incluindo polímeros, cerâmicas, nanocompósitos, vidros e amostras biológicas (Wiesendanger, 1994; Bonnell e Huey, 2001)

Essa técnica tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros (Jandt, 1998; Schneider & Herrmann, 2001; e Hodges, 2002), em razão da sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura.

O preparo de amostras nessa técnica é bastante simples e consiste em diluir as suspensões de nanopartículas e depositá-las em uma superfície rígida previamente limpa de silício, mica ou vidro e posteriormente levar para secar em ambiente com baixa umidade. A **Figura 8** mostra uma imagem de nanoesfera de PLGA que contém herbicida ametrina analisada pelo microscópio de força atômica Nanosurf Easy Scan 2 Basic FM (Nanosurf, Suíça) em modo de contato intermitente.

Na **Figura 8** observa-se que as nanoesferas de PLGA são relativamente esféricas, não possuem agregados e existe uma boa uniformidade de tamanho entre as partículas. Nessa técnica é possível visualizar a imagem 2D (**Figura 8-A**) e a imagem 3D (**Figura 8-B**), facilitando assim a análise e

visualização de possíveis agregados. Muitos trabalhos na literatura apresentam esse tipo de microscopia para comprovar tamanho e morfologia das partículas (Shahgaldian et al., 2003; Silva et al., 2010; Cun et al., 2011; Grillo, 2011b).

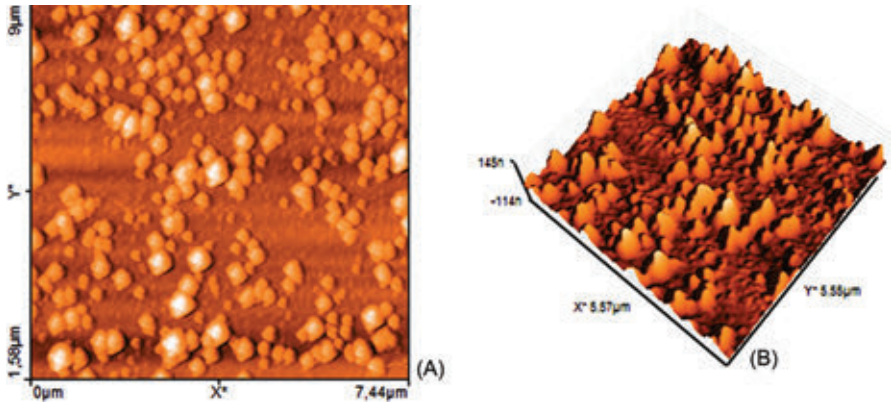


Figura 8. Micrografia 2D (A) e 3D (B) de nanoesferas poliméricas de PLGA. As nanoesferas de PLGA foram preparadas pelo método nanoprecipitação de polímero pré-formado, utilizando 100 mg de polímero PLGA (85:15 ácido lático:glicólico), 10 mL de acetona e 1 mg de ametrina na fase orgânica. A fase aquosa foi composta por tensoativo (Pluronic® F68) e água.

Cun et al. (2011) prepararam nanopartículas de PLGA contendo RNAi e utilizaram MFA para avaliar o tamanho e a morfologia dessas nanopartículas. Puderam assim observar partículas com tamanhos entre 218-258 nm, sem agregados e com características esféricas. Shahgaldian et al. (2003) preparam géis utilizando quatro tipos de reagentes (carbopol 980, carbopol 2020, ácido hialurônico e xantanas) contendo dispersões de nanopartículas lipídicas sólidas (NLS) e as micrografias mostraram que as nanopartículas estavam dispersas no gel, com partículas entre 150 nm de diâmetro, sem nenhuma agregação.

Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante técnica de caracterização de materiais que vem sendo muito utilizada na identificação da natureza química de vários tipos de materiais, tais como

revestimentos, materiais poliméricos, betumes e adjuvantes. Essa técnica baseia-se na observação de ligações químicas que apresentam frequências específicas, que, por meio da vibração, podem ser identificadas. Essas frequências de vibração, ou frequência de ressonância, são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis de energia e pela massa dos átomos que a constituem (Silverstein et al., 2006). Diversos trabalhos utilizam essa técnica para caracterizar interações entre sistemas nanoparticulados (Diaconu et al., 2010; Dudhani et al., 2010; Silva et al., 2011).

Diaconu et al. (2010) utilizaram essa técnica para identificar e caracterizar os grupos funcionais da superfície de nanopartículas de silicone revestidas por quitosana. Dudhani et al. (2010) também utilizaram essa técnica para caracterizar bioadesivos de nanopartículas de quitosana contendo catequina. Silva et al. (2011) investigaram a interação do herbicida paraquat com nanopartículas de alginato/quitosana por espectroscopia de infravermelho. Os autores observaram que algumas bandas de absorção do herbicida paraquat foram alteradas quando associado ao sistema nanoparticulado, indicando possíveis interações das cargas positivas do paraquat com as cargas negativas do polímero alginato presente na composição das nanopartículas (Silva et al., 2011).

Análise por calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica na qual a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura média da amostra, em atmosfera específica, é controlada. Medidas no DSC relacionam fluxo de calor com transições em materiais dando informações qualitativas e quantitativas sobre variações químicas e físicas associadas a processos exotérmicos e endotérmicos e sobre a capacidade calorífica.

Grillo et al. (2010b) prepararam micropartículas de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) que contêm o herbicida atrazina e avaliaram por DSC diversas amostras (herbicida livre, micropartículas de PHBV, micropartículas que contêm herbicida e mistura física), a fim de verificar as alterações na estrutura cristalina do herbicida associados às partículas. Nesse estudo, foram verificadas mudanças no ponto de fusão entre as diferentes

amostras, mas o que chamou mais atenção foi a ausência do pico de atrazina quando associado às micropartículas. Os autores explicaram esse fenômeno como resultado de uma interação entre o herbicida e a micropartícula, provavelmente por ligações de van der Waals (contatos hidrofóbicos) ou por ligações de hidrogênio entre os grupamentos amino do herbicida com os radicais carbonilas do polímero.

Silva et al. (2011) utilizaram também para caracterização da interação do herbicida paraquat com as nanopartículas de alginato/quitosana a técnica de calorimetria diferencial de varredura. Nesse estudo, os autores observaram o desaparecimento do pico de absorção endotérmico do paraquat quando encapsulado nas nanoesferas de alginato/quitosana. Esse resultado é provavelmente fruto da boa dispersão do herbicida na matriz polimérica, causado por possíveis interações eletrostáticas das cargas positivas do herbicida com as cargas negativas dos grupos carboxílicos do polímero alginato e/ou interações do tipo van der Waals com o polímero quitosana.

Avaliação do perfil de liberação dos herbicidas

Os ensaios de cinética de liberação *in vitro* são bastante utilizados para caracterizar sistemas de liberação modificada. Um dos possíveis sistemas a ser utilizados é formado por dois compartimentos, um chamado doador e outro acceptor, em que é possível comparar o perfil de liberação de diversas formulações. Nesse sistema, normalmente é utilizada uma membrana de celulose, com poro para exclusão molecular de diferentes tamanhos, que separa a amostra (compartimento doador) do compartimento acceptor (**Figura 9**), contendo o solvente (água, tampão) sob agitação leve (Paavola et al., 1995). No caso de formulações com herbicidas, podem ser utilizadas membranas com poro de exclusão molecular de 1000 Da. O tamanho dos poros dessas membranas permite que o herbicida passe através delas para o compartimento acceptor, mas somente herbicida livre das nanopartículas, pois o herbicida associado às nanopartículas fica retido no compartimento doador até que o equilíbrio seja deslocado e permita a liberação do herbicida que estava no interior das partículas (Aulton, 2002). Nesse ensaio, amostras são coletadas do compartimento acceptor e analisadas por métodos espectroscópicos em diferentes intervalos de tempos.

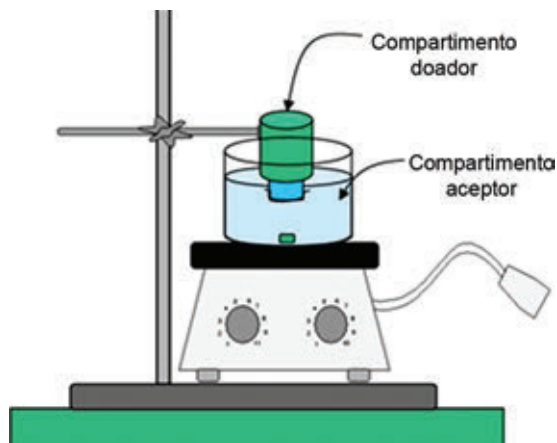


Figura 9. Representação esquemática do ensaio de liberação *in vitro*. Na figura observa-se a existência de dois compartimentos: o doador e o receptor, ambos separados por uma membrana de celulose Spectrapore, com poro para exclusão molecular de 1000 Da, que permite apenas a passagem do ativo e não das nanopartículas poliméricas.

A **Figura 10** mostra o perfil de liberação do herbicida ametrina e associado em dois diferentes sistemas de liberação (micropartículas de PHBV e nanocápsulas de PCL). Por meio da análise dos perfis de liberação dos compostos, observou-se que no tempo de 1.300 minutos 85% do herbicida livre foi liberado, enquanto apenas 50% do herbicida foi liberado das micropartículas de PHBV e 25% para as nanocápsulas de PCL. Esses dados mostram que esses sistemas micro e nanoparticulados são responsáveis por modificar a liberação do composto (herbicida).

A investigação do perfil de liberação de bioativos em nanopartículas pode fornecer importantes informações a respeito dos mecanismos que governam essa liberação (Polakovic et al., 1999). Atualmente, por meio do avanço da informática, diversos modelos matemáticos foram criados e se tornou possível prever esses mecanismos (Siepmann et al., 2008; Siepmann et al., 2001; Costa e Loba, 2001). Um modelo que tem sido utilizado para verificar o tipo de liberação de bioativos em sistemas nanoestruturados tem sido o de Korsmeyer e Peppas, dentre vários modelos descritos na literatura (Melo et al., 2010; Grillo et al., 2010; Domingues et al., 2008; Nappinnai & Kishorek, 2007; Avachat & Kotwal, 2007; Fortunato et al., 2007; Sriamornsak & Sungthongjeen, 2007).

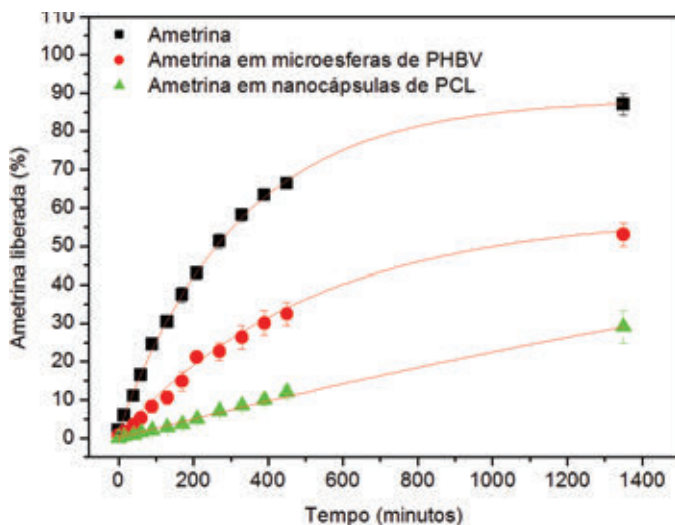


Figura 10. Perfil de liberação do herbicida ametrina livre, encapsulado em micropartículas de PHBV e nanocápsulas de PCL em função do tempo. Os resultados apresentados representam a média de três determinações. (Grillo et al., 2010b; Grillo et al., 2011a; Grillo, 2011b; Lobo et al., 2011).

O modelo semiempírico de Korsmeyer Peppas (**Equação 4**) é aplicado às curvas de liberação dos compostos associados às micro e nanopartículas e pode-se realizar regressões lineares a fim de se determinar os valores da constante cinética de liberação (k), bem como o coeficiente de correlação linear (r).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: k é a constante cinética de liberação que incorpora características estruturais e geométricas do mecanismo e n é o expoente de liberação que, de acordo com o valor numérico que assume, caracteriza o mecanismo de liberação do herbicida.

Esse modelo acaba sendo aplicado quando não se conhece nada a respeito do mecanismo de liberação do bioativo associado às nano ou micropartículas. Nesse contexto, a partir dos perfis de liberação citados na **Figura 10**, pode-se calcular os valores da constante cinética de liberação (k), bem como o coeficiente de correlação linear (r), como demonstrado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores de constantes de liberação (k), expoente de liberação (n) e coeficiente de correlação (r) obtidos pelos melhores ajustes das curvas das cinéticas de liberação do herbicida ametrina associado às micro e nanopartículas poliméricas.

Formulações	Constante de liberação (k)	Expoente de Liberação (n)	Coeficiente de correlação (r)
PCL-NC:AMT	0,0003 min ⁻¹	0,99	0,998
PHBV-AMT	1,00 min ⁻¹	0,90	0,997

O modelo Korsmeyer-Peppas tem sido utilizado para prever qual o mecanismo que descreve a liberação de compostos bioativos de sistemas micro e nanoparticulados, e esses mecanismos podem ser por difusão do herbicida (transporte Fickiano) e/ou por transporte Caso II (não Fickiano controlado pelo relaxamento das cadeias poliméricas) (Ritger & Peppas, 1987; Korsmeyer-Peppas, 1991). Nesse modelo leva-se em conta não só processos difusivos, mas também um componente que avalia o relaxamento da matriz polimérica como processos determinantes na liberação do herbicida.

Korsmeyer-Peppas (1983) determinou valores específicos de expoente de liberação, que foram: $n < 0,43$, o que indica que o mecanismo que controla a liberação do herbicida no sistema polimérico é a difusão pura (difusão Fickiana clássica). Quando $n > 0,85$, a equação corresponde à liberação controlada por mecanismo de transporte de Caso II, ou seja, pelo fenômeno de intumescimento do polímero (relaxamento da matriz polimérica). Outros valores de n ($0,43 < n < 0,85$) indicam cinética de transporte anômalo, ou seja, uma combinação dos dois mecanismos de difusão e de transporte de Caso II.

Na **Tabela 2** observa-se que tanto as micropartículas como as nanopartículas que contêm o herbicida ametrina apresentaram valores de expoente de liberação entre 0,9 e 1, o que demonstra que o mecanismo de influência da liberação do composto bioativo pelas partículas é dado pelo Caso II, ou seja, pelo fenômeno de relaxamento da matriz polimérica e consequente liberação do ativo.

Considerações finais

Em função do exposto neste capítulo é possível ter um cenário do desenvolvimento e utilização de nanopartículas poliméricas como sistemas carreadores de herbicidas. Foram apresentadas as características dos siste-

mas (materiais necessário para o preparo), bem como algumas técnicas de preparo e alguns resultados de caracterização. Destaca-se desta forma que a nanotecnologia pode levar a um desenvolvimento expressivo na área de sistemas de liberação modificada para herbicidas, o que pode significar uma contribuição significativa para o mercado global. Vários grupos de pesquisa e indústrias da área de agroquímicos têm realizado pesquisas visando o desenvolvimento de tecnologias inovadoras de liberação modificada para herbicidas e outros agroquímicos e dessa maneira e esses novos “nano-herbicidas” abrem perspectivas inéditas para o controle de pragas em plantações, podendo produzir um menor impacto ambiental, bem como uma diminuição da quantidade de insumos usados na agricultura, contribuindo para minimizar os danos à saúde humana.

Referências bibliográficas

- ALLÉMANN, E.; GURNY, R.; DOELKER, E. Preparation of aqueous polymeric nanodispersions by a reversible salting-out process: influence of process parameters on particle size. *International Journal of Pharmaceutics*, v.87, p.247-253, 1992.
- ALVES FILHO, J. P. *Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesse corporativo*. São Paulo: Annablume, 2002.
- AOUADA, F. A.; CHIOU, B. S.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Physicochemical and Morphological Properties of Poly (acrylamide) and Methylcellulose Hydrogels: Effects of Monomer, Crosslinker and Polysaccharide Compositions. *Polymer Engineering and Science*, v.49, p.2467-2474, 2009.
- AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Polyacrylamide and methylcellulose hydrogel as delivery vehicle for the controlled release of paraquat pesticide. *Journal of Materials Science*, v.45, p.4977-4985, 2010.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. P. F.; CAMARGO, P. B. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Química Nova*, v.30, p.1119-1127, 2007.
- AULTON, M. Dissolution and Solubility. *Pharmaceutics: the science of dosage form design*. Edinburgh: Churchill Livingstone, 2002.
- AVACHAT, A.; KOTWAL, V. Design and Evaluation of Matrix-Based Controlled Release Tablets of Diclofenac Sodium and Chondroitin Sulphate. *AAPS PharmSci Technology*, v.8, p.1-6, 2007.
- ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. *Química Nova*, 32, 7, 1727-1733, 2009.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; FOOK, M. V. F.; COSTA, A. C. F. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.23, p.27-34, 2007.

- BARIK, T. K.; SAHU, B.; SWAIN, V. Nanosilica – from medicine to pest control. *Parasitology Research*, v.103, p.253-258, 2008.
- BONNELL, D. A.; HUEY, B. D. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. In: BONNELL, D. A. (ed.). *Theory, Techniques, and Applications*. 2.ed. Wiley-VCH, New York, 2001.
- BOUCHEMAL, K.; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation. *International Journal of Pharmaceutics*, v.280, p.241-25, 2004.
- BRUNA, F.; PAVLOVIC, I.; CELIS, R.; BARRIGA, C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. *Applied Clay Science*, v.42, p.194-200, 2008.
- BUDHIAN, A.; SIEGEL, S. J.; WINEY, K. I. Haloperidol-loaded PLGA nanoparticles: Systematic study of particle size and drug content. *International Journal of Pharmaceutics*, v.336, p.367-375, 2007.
- CAL, X.; LIU, W.; CHEN, S. Environmental effects of inclusion complexation between methylated beta-cyclodextrin and diclofop-methyl. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, p.6744-6749, 2005.
- CALVO, P.; VILA-JATO, J. L.; ALONSO, M. J. Evaluation of cationic polymer-coated nanocapsules as ocular drug carriers. *International Journal of Pharmaceutics*, v.153, p.41-50, 1997.
- CEA, M.; CARTES, P.; PALMA, G.; MORA, M. L. Atrazine efficiency in an andisol as affected by clays and nanoclays in ethylcellulose controlled release formulations. *R. C. Suelo Nutricion vegetal*, v.10, p.62-77, 2010.
- CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; CARRIZOSA, M. J.; CORNEJO, J. Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.10, p.2324-30, 2002.
- CHEN, G. Q.; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, v.26, p.6565-6578, 2005.
- COLLET, J.; MORETON, C. Forma farmacéutica oral de liberación modificada. In: AULTON, M. E. (ed.). *Farmacia, la ciencia del diseño de las formas farmacéuticas*. Madrid: Elsevier España, 2004. p.289- 305.
- COSTA, C.; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. *European Journal of Pharmaceutics Science*, v.13, p.123-133, 2001.
- COUVREUR, P.; DUBERNET, C.; PUISIEUX, F. Controlled drug delivery with nanoparticles: current possibilities and future trends. *European Journal of Pharmaceutics Science*, v.41, p.2-13, 1995.
- CUN, D.; JENSEN, D. K.; MALTESEN, M. J.; BUNKER, M.; WHITESIDE, SCURR, D.; FOGED, C.; NIELSEN, H. M. High loading efficiency and sustained release of siRNA encapsulated in PLGA nanoparticles: quality by design optimization and characterization. *European Journal of Pharmaceutical Biopharmaceutics*, v.77, p.26-35, 2011.

- DERAKHSHANDEH, K.; ERFAN, M.; DADASHZADEH, S. Encapsulation of 9-nitrocamptothecin, a novel anticancer drug, in biodegradable nanoparticles: factorial design, characterization and release kinetics. *European Journal of Pharmaceutical Biopharmaceutics*, v.66, p.34-41, 2007.
- DIACONU, M.; TACHE, A.; ANA-MARIA, S.; EREMIA, V.; GATEA, F.; LI-TESCU, S.; RADU, G. L. Structural characterization of chitosan coated silicon nanoparticles -a ft-ir approach. *U.P.B. Scientific Bulletin*, v.72, p.1454-2331, 2010.
- DOMINGUES, G. S.; GUTERRES, S. S.; BECK, R. C. R.; POHLMANN, A. R. Micropartículas nanorrevestidas contendo um fármaco modelo hidrofóbico: preparação em etapa única e caracterização biofarmacêutica. *Química Nova*, v.31, p.1966-1972, 2008.
- DUBEY, S.; JHELMUM, V.; PATANJALI, P. K. Controlled release agrochemicals formulations: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v.70, p.105-112, 2011.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. *Nanotecnologia*. São Paulo: Artliber, 2006.
- EL BAHRI, Z.; TAVERDET, J. L. Elaboration and characterisation of microparticles by pesticide model. *Powder Technology*, v.172, p.30-40, 2007.
- EL BAHRI, Z.; TAVERDET, J. L. Optimization of an herbicide release from ethylcellulose microspheres. *Polymer Bulletin*, v.54, p.353-363, 2005.
- EYJOLFSSON, R. Hydroxypropyl methylcellulose mixtures: effects and kinetics of release of an insoluble drug. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v.25, p.667-669, 1999.
- FELIPPOTTI, T. T.; DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; BICALHO, O. U.; PARADA, C. A.; GRILLO, R.; FRACETO, L. F.; COIMBRA, N. C. Effect of a nanostructured dendrimer-naloxonazine complex on endogenous opioid peptides 1-receptor-mediated post-ictal antinociception. *Nanomedicine*, v.7, p.871-880, 2011.
- FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; PÉREZ-GARCÍA, S.; GARRIDO-HERRERA, F. J. Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.3888-93, 2004.
- FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; PÉREZ-GARCÍA, S.; DAZA-FERNÁNDEZ, I. Prevention of chloridazon and metribuzin pollution using lignin-based formulations. *Environmental Pollution*, v.158, p.1412-1419, 2010.
- FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FLORES-CÉSPEDES, F.; DAZA-FERNÁNDEZ, I. Ethylcellulose and lignin as bearer polymers in controlled release formulations of chloridazon. *Carbohydrate Polymers*, v.83, p.1672-1679, 2011.
- FESSI, H.; PUISEIUX, F.; DEVISSAGUET, J.-P.; AMMOURY, N.; BENITA, S. Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. *International Journal of Pharmaceutics*, v.55, R1-R4, 1989.

- FESSI, H.; PUISEIUX, F.; DEVISSAGUET, J.-P. Procédé de preparation de systèmes colloïdaux dispersibles d'une substance sous forme de nanocapsules. *European Patent*, 0274961 A1, 1988.
- FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. *Princípios físico-químicos em farmácia*. São Paulo: Edusp, p.732, 2003.
- FORTUNATO, K. A.; DOILE, M. M.; SCHMUCKER, I. C.; SCHUCKO, S. K.; SILVA, M. A. S.; RODRIGUES, P. O. Influência da complexação com ciclodextrina sobre a liberação do acetato de dexametasona a partir de matrizes hidrofílicas de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e polioxetileno (PEO). *Latin American Journal of Pharmacy*, v.26, p.513-521, 2007.
- GALINDO-RODRIGUEZ, S.; ALLÉMANN, E.; FESSI, H.; DOELKER, E. Physicochemical parameters associated with nanoparticle formation in the salting-out, emulsification-diffusion, and nanoprecipitation methods. *Pharmaceutical Research*, v.21, p.1428-1439, 2004.
- GAO, P.; SKOUG, J. W.; NIXON, P. R.; JU, T. R.; STEMM, N. L.; SUNG, K. C. Swelling of hydroxypropyl methylcellulose matrix tablets. 2. Mechanistic study of the influence of formulation variables on matrix performance and drug release. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.85, p.732-740, 1996.
- GARRIDO-HERRERA, F. J.; DAZA-FERNÁNDEZ, I.; GONZÁLEZ-PRADAS, E.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M. Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution. *Journal of Hazardous Materials*, v.168, p.220-225, 2009.
- GINÉS, J. M.; PÉREZ, J. I.; ARIAS, M. J.; MOYANO, J. R.; MORILLO, E.; RUIZ-CONDE, A.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J. Inclusion of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) with β -cyclodextrin by different processing methods. *Chemosphere*, v.33, p.321-334, 1996.
- GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drugs Delivery Reviews*, 1998.
- GRIGORIEV, D. & MILLER, R. Mono- and multilayer covered drops as carriers. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v.14, 48-59, 2009.
- GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; ARAÚJO, D. R.; DE PAULA, E.; ROSA, A. H.; FRACETO, L.F. Polymeric alginate nanoparticles containing the Local anesthetic bupivacaine. *Journal of Drug Targeting*, v.18, p.688-699, 2010a.
- GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; LIMA, R.; LOURENÇO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Characterization of atrazine-loaded biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres. *Journal of Polymers and the Environment*, v.18, p.26-32, 2010b.
- GRILLO, R.; Pereira, A. E. S.; de Melo, N. F. S.; Porto, R. M.; Feitosa, L. O.; Tonello, P. S.; Filho, N. L. D.; Rosa, A. H.; Lima, R.; Fraceto, L.F. Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: Preparation, characterization and release kinetics in water. *Journal of Hazardous Materials*, v.186, p.1645-1651, 2011a.
- GRILLO, R. *Desenvolvimento de sistemas de liberação modificada para herbicidas triazínicos utilizando nanocápsulas poliméricas*. Campinas, 2011. Dissertação (Mestrado

- em Biologia Funcional e Molecular) – Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas.
- GUINEBRETIERE, S.; BRIANCON, S.; FESSI, H.; TEODORESCU, V. S.; BLANCHIN, M. G. Nanocapsules of biodegradable polymers: preparation and characterization by direct high resolution electron microscopy. *Materials Science and Engineering C*, v.21, p.137-142, 2002.
- GUTERRES, S. S.; FESSI, H.; BARRATT, G.; DEVISSAGUET, J.-P.; PUISIEUX, F. Poly(DL-lactide) nanocapsules containing diclofenac : I. Formulation and stability study. *International Journal of Pharmaceutics*, v.113, p.57-63, 1995.
- GUTERRES, S. S.; POLETO, F. S.; COLOMÉ, L. M.; RAFFI, R. P.; POHL-MANN A. R. *Polymeric Nanocapsules for Drug Delivery An Overview*, 2010.
- HAUG, A.; LARSEN, B. Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. *Acta Chemica Scandinavica*, v.16, p.1908-1918, 1962.
- HODGES, C. S. Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids. *Advances in Colloid And Interface Science*, v.99, p.13-75, 2002.
- IEPMANN, J.; SIEPMANN, F. Mathematical modeling of drug delivery. *International Journal of Pharmaceutical*, v.364, p.328-343, 2008.
- JACQUEL, N.; LO, C. W. Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates). *Biochemical Engineering Journal*, v.39, p.15-27, 2008.
- JANDT, K. D. Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials. *Materials Science and Engineering*, v.21, p.221-295, 1998.
- KAFETZOULOS, D.; MARTINOV, A.; BOURIOTIS, V. Chitin Enzymology, ed., European Chitin Soc: Ancona, p.147, 1993.
- KENAWY, E. R.; SHERRINGTON, D. C. Controlled release of agrochemical molecules chemically bound to polymers. *European Polymer Journal*, v.28, p.841-862, 1992.
- KILIC, A. C.; CAPAN, Y.; VURAL, I.; GURSOY, R. N.; DALKARA, T.; CUINE, A.; HINCAL, A. A. Preparation and characterization of PLGA nanospheres for the targeted delivery of NR2B-specific antisense oligonucleotides to the NMDA receptors in the brain. *Journal of Microencapsulation*, v.22, p.633-641, 2005.
- KIM, B. G.; KAN, I. J. Evaluation of the effects of biodegradable nanoparticles on a vaccine delivery system using AFM, SEM, and TEM. *Ultramicroscopy*, v.108, p.1168-1173, 2008.
- KOONTZ, J. L. Special delivery: Controlled release of active ingredients from food and beverage packaging. Italian Packaging Technology Award (IPTA) Paper Competition, 2006.
- KORSMEYER, R. W.; PEPPAS, N. A. Macromolecular and modeling aspects of swelling-controlled systems. In: ROSEMAN, T. J.; MANSFORD S. Z. (eds.). *Controlled release delivery systems*. New York: Marcel Dekker Inc, 1991.
- KORSMEYER, R. W.; GURNY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, v.15, p.25-35, 1983.

- KRAUSE, H. J.; ROHDEWALD, P. Preparation of gelatin nanocapsules and their pharmaceutical characterization. *Pharmaceutical Research*, v.5, p.239-243, 1985.
- KREUTER, J. Nanoparticles – a historical perspective. *International Journal of Pharmaceutics*, v.331, p.1-10, 2007.
- KUMARI, A.; YADAV, S. K.; YADAV, S. C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloids Surface B*, v.75, p.1-18, 2009.
- KUZMA J.; VERHAGE, P. *Nanotechnology in agriculture and food production: anticipated applications*, the pew charitable trusts, 2006.
- LAKKIS, J. M. Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, Wiley-Blackwell, 2007.
- LEE, P. I.; KIM, C. Probing the mechanisms of drug release from hydrogels. *Journal of Controlled Release*, v.16, p.229-236, 1991.
- LERTSUTTHIWONG, P.; NOOMUN, K.; JONGAROONNGAMSANG, N.; ROJSITTHISAK, P.; NIMMANNIT, U. Preparation of alginate nanocapsules containing turmeric oil. *Carbohydrate Polymers*, v.74, p.209-214, 2008.
- LEZCANO, M.; AL-SOUFI, W.; NOVO, M.; RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, E.; VÁSQUEZ, J.; Complexation of several benzimidazole-type fungicides with alpha- and beta-cyclodextrins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.50, p.108-112, 2002.
- LI, J.; LI, Y.; DONG, H. Controlled Release of Herbicide Acetochlor from Clay/Carboxymethylcellulose Gel Formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, p.1336-1342, 2008.
- LIMA, R.; FEITOSA, L.; PEREIRA, A. E.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; FRACETO, L. F. Evaluation of the Genotoxicity of Chitosan Nanoparticles for use in Food Packaging Films. *Journal of Food Science*, v.75, p.89-96, 2010.
- LIMAYEM, I.; CHARCOSSET, C.; SFAR, S.; FESSI, H. Preparation and characterization of spironolactone-loaded nanocapsules for paediatric use. *International Journal of Pharmaceutics*, v.325, p.124-131, 2006.
- LINCE, F.; MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A. Strategies to control the particle size distribution of poly-ε-caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.322, p.505-515, 2008.
- LOBO, F.; AGUIRRE, C. L.; SILVA, M. S.; GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; OLIVEIRA, L. K.; MORAIS, L. C.; CAMPOS, V.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) microspheres loaded with atrazine herbicide: screening of conditions for preparation, physico-chemical characterization and in vitro release studies. *Polymer Bulletin*, in press, 2011.
- LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.41, p.143-154, 2005.
- MANOLIKAR, M. K.; SAWANT, M. R. Study of solubility of isoproturon by its complexation with α-cyclodextrin. *Chemosphere*, v.51, p.811-816, 2003.

- MAQUEDA, C.; VILLAYERDE, J.; SOPENA, F.; UNDALEYTIA, T.; MORILLO, E. Novel System for Reducing Leaching of the Herbicide Metribuzin Using Clay-Gel-Based Formulations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.56, p.11941-11946, 2008.
- MARTINSEN, A. A.; SKAJAK-BREAK, G.; SMIDSRØD, O. Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates, *Carbohydrate Polymers*, v.15, p.171-193, 1997.
- MCCARRON, P. A.; DONNELLY, R. F.; MAROUF, W. Celecoxib-loaded poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles prepared using a novel and controllable combination of diffusion and emulsification steps as part of the salting-out procedure. *Journal of Microencapsulation*, v.23, p.480-498, 2006.
- MELO, N. F. S. *Desenvolvimento de nanocápsulas poliméricas como sistema carreador para liberação modificada do anestésico local benzocaína*. Dissertação (Mestrado em Biologia Funcional e Molecular) – Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; DIAS FILHO N. L.; de PAULA, E.; de ARAUJO, D. R.; FRACETO L. F. Desenvolvimento e caracterização de nanocápsulas de poli (L-lactideo) contendo benzocaína. *Química Nova*, v.33, p.65-69, 2010.
- MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; GUILHERME, V. A.; ARAUJO, D. R.; PAULA, E.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Poly(lactide-co-glycolide) nanocapsules containing benzocaine: influence of the composition of the oily nucleus on physico-chemical properties and anesthetic activity. *Pharmaceutical Research*, v.28, p.1984-1994, 2011.
- MISHRA, B.; PATEL, B. B.; TIWARI, S. Colloidal nanocarriers: a review on formulation technology, types and applications toward targeted drug delivery. *Nanomedicine*, v.6, p.9-24, 2010.
- MOGUL, M. G.; AKIN, H.; HASIRCI, N.; TRANTOLO, D. J.; GRESSER, J. D.; WISE, D. L. Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. *Resources Conservation and Recycling*, v.16, p.289-320, 1996.
- MOINARD-CHÉCOT, D.; CHEVALIER, Y.; BRIANCON, S.; BENEY, L.; FESSI, H. Mechanism of nanocapsules formation by the emulsion-diffusion process. *Journal Colloid Interface Science*, v.317, p.458-468, 2008.
- MORAES, C. M. Preparo, caracterização físico-química e avaliação da estabilidade de nanopartículas poliméricas contendo anestésicos locais. Dissertação (Mestrado em Biologia Funcional e Molecular) – Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- MORAES, C. M.; DE PAULA, E.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Physicochemical stability of poly(lactide-co-glycolide) nanocapsules containing the local anesthetic bupivacaine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.21, p.995-1000, 2010.

- MORAES, C. M.; MATOS, A. P.; GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; PAULA, E.; DIAS FILHO, N. L.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Screening of formulation variables for the preparation of poly(ϵ -caprolactone) nanocapsules containing the local anesthetic benzocaine. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.11, p.2450-2457, 2011.
- MORA-HUERTAS, C. E.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Pharmaceutical Nanotechnology Polymer-based nanocapsules for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v.385, p.113-142, 2010.
- MORALES, M. M. *Terapias avanzadas*. Rio de Janeiro: Atheneu, 2007.
- MOSQUEIRA, V. C. F.; LEGRAND, P.; PINTO-ALPHANDARY, H.; PUISIEUX, F.; BARRATT, G. Poly (d,l-lactide) nanocapsules prepared by a solvent displacement process: Influence of the composition on physicochemical and structural properties. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.89, p.614-626, 2000.
- MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edibe. *Journal of Food Engineering*, v.92, p.448-453, 2009.
- NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*, v.32, p.762-798, 2007.
- NAMPOOTHIRI, K. M.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technolog*, v.101, p.8493-8501, 2010.
- NAPPINNAI, M.; KISHORE, V. S. Formulation and evaluation of microspheres of diltiazem hydrochloride. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.69, p.511-514, 2007.
- PAAVOLA, A.; YLIRUUSI, J.; KAJIMOTO, Y.; KALSO, E.; WAHLSTRÖM, T.; ROSENBERG, P. Controlled release of lidocaine from injectable gels and efficacy in rat sciatic nerve block. *Pharmaceutical Research*, v.12, p.1997-2002, 1995.
- PATTY, P. J.; FRISKEN, B. Direct determination of the number-weighted mean radius and polydispersity from dynamic light-scattering data. *Applied Optics*, v.45, p.2209-2216, 2006.
- PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogeles in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.50, p.27-46, 2000.
- PÉREZ DE LUQUE, A.; RUBIALES, D. Nanotechnology for parasitic plant control. *Pest Management Science*, v.65, p.540-545, 2009.
- PERÉZ-MARTÍNÉZ, J. I.; ARIAS, M. J.; GINÉS, J. M.; MOYANO, J. R.; MORILLO, E.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; NOVÁK, C. Preparation and characterization by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.51, p.965-972, 1998.
- PICOS, D. R.; CARRIL, M. G.; MENA, D. F.; FUENTE, L. N. Microesferas biodegradables de liberación controlada para administración parenteral. *Revista Cubana de Farmacia*, v.34, p.70-77, 2000.

- PLIMMER, J. R. Handbook of Pesticide Toxicology. *Chemistry of Pesticides*. Ed. JRP Consultants, 2001.
- POHLMANN, A. R.; WEISS, V.; MERTINS, O.; SILVEIRA, N. P.; GUTERRES, S. S. Sprayed-dried indomethacin-loaded polyester nanocapsules and nanospheres: development, stability and nanostructure models. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.16, p.305-312, 2002.
- POLAKOVIC, M.; GORNER, T.; GREF, R.; DELLACHERIE, E. Lidocaine loaded biodegradable nanospheres II. Modelling of drug release. *Journal of Controlled Release*, v.60, p.169-177, 1999.
- PREGO, C. M.; TORRES, F. D.; ALONSO, M. D. Efficacy and Mechanism of Action of Chitosan Nanocapsules for Oral Peptide Delivery. *Pharmaceutical Research*, v.23, 2006.
- QUINTANAR-GUERRERO, D.; FESSI, H.; ALLÉMAN, E.; DOELKER, E. Influence of stabilizing agents and preparative variables on the formation of poly (D-L-lactic acid) nanoparticles by an emulsification-diffusion technique. *International Journal of Pharmaceutics*, v.143, p.133-141, 1996.
- RAO, J. P.; GECKELERA, K. E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, in press, 2011.
- RASADRAO, J.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, in press, 2011.
- REIS, C. P.; NEUFELD, R. J.; RIBEIRO, A. J.; VEIGA, F. Nanoencapsulation I: Methods preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. *Nanomedicine*, v.2, p.8-21, 2006.
- RITGER, P.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *Journal of Controlled Release*, v.5, p.37-42, 1987.
- ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. *Current Opinion in Biotechnology*, v.14, p.337-346, 2003.
- ROMERO-CANO, M. S.; VINCENT, B. Controlled release of 4-nitroanisole from poly(lactic acid) nanoparticles. *Journal of Controlled Release*, v.82, p.127-135, 2002.
- SÁNCHEZ-VERDEJO, T.; UNDA BEYTIA, T.; NIRT T.; MAQUEDA, T.; MORILLO, E. Environmentally Friendly Slow Release Formulations of Alachlor Based on Clay-Phosphatidylcholine. *Environmental Science & Technology*, v.42, p.5779-5784, 2008.
- SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, v.26, p.726-737, 2003.
- SCHER, H.B. (ed.). Controlled-Release Delivery Systems For Pesticides. New York: Marcel Dekker, p.329, 1999.
- SCHNEIDER, K.; HERRMANN, V. Semi-quantitative mechanical characterizations of fibre composites in the sub-micron-range by SFM. *Composites: Part A*, v.32, p.1679-1687, 2001.

- SHAHGALDIAN, P.; QUATTROCCHI, L.; GUALBERT, J.; COLEMAN, A. W.; GORELOFF, P. AFM imaging of calixarene based solid lipid nanoparticles in gel matrices. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.55, p.107-113, 2003.
- SIEPMANN, J.; PEPPAS, N. A. Modelling of drug release from delivery systems based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, v.48, p.139-157, 2001.
- SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; DE MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. *Química Nova*, 2010.
- SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; GRILLO, R.; MELO, N. F. S.; TONELLO, P. S.; OLIVEIRA, L. C.; CASSIMIRO, D. L.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: preparation, characterization and soil sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.190, p.366-374, 2011.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- SINGH, B.; SHARMA, D. K.; KUMAR, R.; GUPTA, A. Development of a new controlled pesticide delivery system based on neem leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.290-299, 2010.
- SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; TREHAN, A. Poly-ε-caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International Journal of Pharmaceutics*, v.278, p.1-23, 2004.
- SOPENA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Norflurazon mobility, dissipation, activity, and persistence in a sandy soil as influenced by formulation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.3561-3567, 2007.
- SOPENA, F.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. *Cien. Ciencia e Investigación Agraria*, v.35, p.27-42, 2009.
- SOPPIMATH, K. S.; AMINABHAVI, T. M.; KULKARNI, A. R.; RUDZINSKI, W. E. Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Controlled Release*, v.70, p.1-20, 2001.
- SRIAMORNSAK, P.; SUNGTHONGJEEN, S. Modification of Theophylline Release With Alginate Gel Formed in Hard Capsules. *American Association of Pharmaceutical Scientists*, v.8, p.E1-E8, 2007.
- SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZIN, A. P. T.; MEIER, M. M.; SILVA, D. A. K. Biodegradable Microspheres of Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(ε-caprolactone) loaded with Malathion Pesticide: Preparation, Characterization, and In Vitro Controlled Release Testing. *Journal of Applied Polymer Science*, v.117, p.3419-3427, 2010.
- SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.28, p.65-108, 1987.

- TÓFOLI, G. R.; CEREDA, C. M. S.; GROPPPO, F. C.; VOLPATO, M. C.; MONTAN, M. F.; RANALI, J.; ARAÚJO, D. R.; de PAULA, E. Efficacy of liposome-encapsulated mepivacaine for infiltrative anesthesia in volunteers. *Journal of Liposome Research*, v.21, p.88-94, 2011.
- TOUMEY, C. Reading Feynman Into Nanotechnology: A Text for a New Science. *Techné*, v.12, p.3, 2008.
- VAUTHIER, C.; COUVREUR, P. Development of nanoparticles made of polysaccharides as novel drug carrier systems. In: WISE, D. L. (ed.). *Handbook of pharmaceutical controlled release technology*. New York: Marcel Dekker, p.13-429, 2000.
- VICKROY, T. B. Lactic acid. In: MOO-YOUNG (ed.). *Comprehensive Biotechnology*, DicToronto: Pergamon Press, 1985.
- VILLAYERDE, J.; MAQUEDA, C.; MORILLO, E. Effect of the simultaneous addition of beta-cyclodextrin and the herbicide norflurazon on its adsorption and movement in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.54, p.4766-4772, 2006.
- WANG, T.; GUNASEKARAN, S. State of water in chitosan-PVA hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*, v.101, p.3227-3232, 2006.
- WIESENDANGER, R. (ed.). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge: Cambridge Press, 1994.
- WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer: Polycaprolactone in 21th century. *Progress in Polymer Science*, v.35, p.1217-1256, 2010.

4

Nanofibras de celulose: fontes e aplicações

Alcides Lopes Leão

Sivoney F. Souza

Bibin M. Cherian

Márcia R. M. Chaves

Mariana S. Caldeira

Mariselma Ferreira

Daniele F. C. Gonçalves

Introdução

Um dos polímeros mais abundantes no planeta é a celulose. De ampla e antiga utilização industrial, era utilizado em áreas como habitação, cordas, velas, madeira, celulose e papel, entre outras. Recentemente, as nanofibras de celulose cristalina estão atraindo interesse significativo, principalmente em razão das suas propriedades mecânicas. A celulose gerou um grande interesse como fonte de cargas nanométricas por causa de sua sustentabilidade, fácil acesso e também devido às suas interessantes propriedades ao atingir a nanoescala, como: grande área superficial, alta cristalinidade, muitas vezes livres de defeitos, transparência óptica quando dispersas em matrizes poliméricas, e outras, o que tem concedido a esses compósitos excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e de barreira. Logo, as nanoceluloses e seus compósitos fornecem propriedades inovadoras com aplicações de alta tecnologia, o que tem levado a novas linhas de pesquisa nos últimos anos. Desde 1995 tem-se relatado o uso de nanofibras de celulose como reforço em nanocompósitos (Favier et al., 1995a). A incorporação de pequenas quantidades de cargas nanométricas de alta rigidez e alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) em polímeros é uma abordagem que emergiu rapidamente como um quadro amplamente explorado para a criação de novos materiais

com propriedades mecânicas modificadas (Whitesides, 2005; Hussain et al., 2006).

As nanoceluloses são facilmente obtidas a partir de fontes renováveis, tais como bactérias, madeira, plantas fibrosas e animais marinhos sésseis, chamados tunicados (Dufresne, 2006). São também relatadas na literatura como *whiskers*, nanocristais, cristalitos ou cristais de celulose, nomes referentes ao mesmo material, por causa dos domínios cristalinos de fibras celulósicas isolados por meio de hidrólise ácida forte da celulose, removendo as regiões amorfas. São chamados dessa forma em razão das suas características físicas de rigidez, espessura e comprimento (Souza e Borsali, 2004). Foi relatado que *whiskers* de celulose são regiões isoladas sob condições controladas, o que permite a formação de cristais individuais de alta pureza (Samir et al., 2005). Sua estrutura altamente ordenada pode conferir não somente alta resistência, mas também contribuir com mudanças significativas em algumas propriedades importantes dos materiais, tais como elétrica, ótica, magnética, ferromagnética e dielétrica.

A celulose é classificada como um carboidrato (substância contendo carbono, hidrogênio e oxigênio). No entanto, a celulose é um carboidrato que pode ser sintetizado a partir de monossacarídeos ou ser hidrolisado em monossacarídeos (Khadem, 1988). A unidade de repetição do polímero de celulose é conhecida por compreender dois anéis de anidroglicose, ligados por meio de uma ligação glicosídica β -1,4 (Klemm et al., 1998) chamada de celobiose (**Figura 1**).

Na indústria de papel, a celulose é usada de forma convencional, como matéria-prima de produtos de papel e papelão. No entanto, mesmo sendo esse o principal uso atual de celulose, a utilização desse versátil e adaptá-

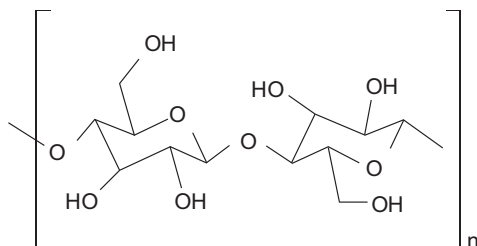


Figura 1. Unidade de celobiose. Múltiplas unidades de celobiose ligadas entre si por ligações β -1,4 formam a celulose

vel material é muito ampla. Ela pode ser quimicamente modificada para produzir derivados que são utilizados amplamente em diferentes setores industriais, além das aplicações convencionais, como exemplo, em 2003, 3,2 milhões de toneladas de celulose foram utilizadas como matéria-prima na produção de fibras regeneradas e filmes, além dos derivados de celulose, que são utilizados como revestimentos, laminações, filmes ópticos e absorventes (Klemm, 2005). Além dessas aplicações, os derivados de celulose podem ser encontrados como aditivos em materiais de construção e também em alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos.

A estrutura fibrilar faz parte da morfologia das fibras vegetais e, ao longo dos últimos anos, vários pesquisadores têm investigado as fibras vegetais ou fibras naturais, como são amplamente conhecidas, e sua utilização como reforço em materiais compósitos (Jayaraman, 2003). O uso dessas fibras em materiais compósitos tem aumentado em razão do seu baixo preço relativo, à sua capacidade de reciclagem e pela capacidade de reforçar os materiais ao mesmo tempo em que os tornam mais leves. As fibras vegetais podem ser consideradas como compostos naturais constituídas principalmente de fibrilas de celulose incorporados em matriz de lignina. As fibrilas de celulose são alinhadas, o que resulta em máxima resistência à tração e à flexão, além de proporcionar rigidez.

A eficiência do reforço com fibras naturais está relacionada com a natureza de celulose e sua cristalinidade (Maya, 2008). A estrutura física, o ângulo microfibrilar, as dimensões de célula cristalina, o número e o tipo de defeitos e a composição química das fibras são as variáveis mais importantes que determinam as propriedades gerais de cada fibra (Satyanarayana, 1986). Geralmente, a resistência à tração e ao módulo de elasticidade de fibras aumenta com o aumento da quantidade de celulose presente, que por sua vez depende do vegetal do qual a fibra foi extraída. Isso implica que para cada tipo de fonte vegetal poderão ser obtidas fibras com características e aplicações diferenciadas.

Compósitos poliméricos com fibra de madeira estão sendo usados em um grande número de aplicações em plataformas, *deck* de piscina, esquadrias, rodapés e roda-tetos e componentes de painel moldado (Qingxiu, 2002). Tem sido relatado que 750 milhões de dólares de compósitos polímero/fibra de madeira foram produzidos em 1999. As estatísticas mostram que a produção desses compostos em 2001 aumentou para 1 bilhão de dólares.

Nas últimas três décadas, várias pesquisas têm se empenhado em encontrar uma fibra alternativa para substituir o amianto em produtos da construção civil e em freios automotivos. O amianto produz partículas que se desprendem dos freios de veículos e são liberadas nas indústrias que o processam, levando milhares de seres humanos e de outras espécies animais ao adoecimento, além de seu resíduo ser tóxico ao meio ambiente. Pesquisas australianas, centradas no uso de fibras naturais, indicaram que as fibras da polpa da madeira foram responsáveis pela maior substituição do amianto na indústria (Coutts, 2005). Pesquisadores têm explorado o uso de outras fibras (bambu, linho, sisal, curauá, coco e outras) como substitutas do amianto (Ghavami, 2005; Agopyan, 2005). A potencialidade destas fibras é descrita pelas características de baixo custo, grande disponibilidade, baixo consumo de energia para o processamento, a biodegradabilidade e por não serem tóxicas.

Na indústria automotiva, fibras de algodão incorporadas em matriz de poliéster foram utilizadas na carroceria do veículo do modelo Trabant, da extinta Alemanha Oriental. A empresa Daimler-Benz passou a explorar a ideia de substituir as fibras de vidro por fibras naturais nos componentes automotivos desde 1991, utilizando sisal, juta, coco, curauá e abacá. Uma filial da empresa Mercedes-Benz, com sede em São Paulo, foi pioneira nesse conceito com o projeto intitulado “Belem Project”. Nesse projeto, as fibras de coco foram utilizadas nos veículos comerciais ao longo de um período de nove anos. A Mercedes também utilizou fibras naturais nos painéis das portas de seus veículos Classe E, em 1996. Em setembro de 2000, a Daimler Chrysler também começou a usar as fibras naturais em sua produção de veículos. Praticamente todos os grandes fabricantes de automóveis na Alemanha (Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi Group, BMW, Ford e Opel) agora usam biocompósitos em várias partes da produção de veículos (Leão, 1996).

Formas cristalinas da celulose

A celulose é um polímero semicristalino e sua cristalinidade depende da origem e dos métodos de isolamento e processamento. A importância da cristalinidade está diretamente relacionada às suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, à capacidade de reforço em compósitos.

O complexo estrutural da celulose, em razão da profusão de ligações de hidrogênio, manifesta-se pela existência de vários polimorfos (forma cristalina). A rede de ligação de hidrogênio faz da celulose um polímero relativamente estável, que não se dissolve prontamente em solventes aquosos típicos e não tem ponto de fusão. Essa rede propicia também às cadeias de celulose uma alta rigidez axial (Kroonbatenburg et al., 1986). Desse modo, o tipo de polimorfo presente pode resultar em maior ou menor influência das propriedades finais do compósito.

As formas cristalinas que existem em celulose nativa são normalmente chamadas de celulose I. A celulose I é composta de dois alomorfos, ou seja, celulose I α e I β (Atalla e Vanderhart, 1984). A proporção desses alomorfos pode variar de acordo com a espécie em plantas, mas as formas bacterianas e tunicados são ricas em I α e I β , respectivamente. As estruturas cristalinas de celulose alomorfos I α e I β foram determinadas com grande precisão, particularmente o complexo sistema de ligação de hidrogênio (Nishiyama et al., 2002, 2003a). As formas cristalinas I α e I β diferem pela sua estrutura da célula unitária e padrão de ligação de hidrogênio, mas a principal ligação intermolecular de hidrogênio é a mesma para ambos, ou seja, O6-H $\rightarrow$ O3 (Figura 2). A ligação intramolecular de hidrogênio O3-H $\rightarrow$ O5, é parcialmente responsável pela rigidez da cadeia de celulose e contribui para a transferência da carga ao longo da cadeia, como é mostrado na Figura 2.

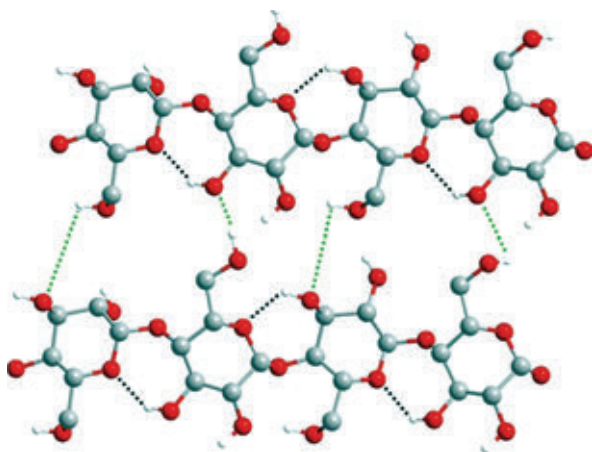


Figura 2. Estrutura supramolecular da celulose na forma polimórfica 1 β mostrando ligações O6-H $\rightarrow$ O3 (verde) e intramoleculares O3-H $\rightarrow$ O5 (preto).¹

1 Copyright (2011) com autorização de Springer (Cherian et al., 2011b).

Outras formas cristalinas de celulose incluem celulose II, celulose III e celulose IV, que não são formas nativas de celulose, mas formadas a partir de processos químicos. As celuloses III e IV são principalmente de interesse científico; a celulose II é de relevância técnica, pois é formada nos processos de mercerização e de regeneração da celulose. A celulose II difere da celulose I pela ligação intermolecular de hidrogênio $O6-H \rightarrow O2$ e pela orientação da cadeia antiparalela (Nishiyama et al., 2002, 2003a; Dumitriu, 2005; Hofstetter et al., 2006).

Nanocelulose

É importante ressaltar que o termo “nanocelulose” é uma forma abrangente de material, que se refere à celulose que apresenta pelo menos uma dimensão na escala nano. A palavra nanocelulose pode estar se referindo às nanofibras, *nanowhiskers* (nanocristais), celulose microfibrilada (CMF), ou ainda, nanoesferas.

Diferentes formas de descrever as nanofibras são frequentemente relatadas na literatura, e incluem *nanowhiskers* (ou simplesmente *whiskers*), “nanocristais” ou mesmo “monocristais”. Esses cristais também têm sido frequentemente referidos como “microfibrilas”, “microcristais” ou “microcristalitos” apesar de suas dimensões em nanoescala. O termo *whiskers* é usado para nanopartículas cristalinas em forma de bastonete, enquanto a designação “nanofibras” deve ser usada para partículas longas e flexíveis, constituída de sequências cristalina e amorfa alternadamente.

Em essência, a principal razão para utilizar nanofibras de celulose em materiais compósitos é porque se pode explorar o potencial de alta rigidez dos cristais de celulose como reforço. Para se produzir os *whiskers*, deve-se quebrar a estrutura hierárquica da planta em nanofibras individualizadas de alta cristalinidade, removendo a celulose amorfa presente. Como as fibras vegetais são hierarquicamente fibrosas, é possível fazer isso gerando uma forma fibrosa do material (*nanowhiskers* e nanofibrilas), por causa de sua razão de aspecto (comprimento/diâmetro). Essas fibras são potencialmente apropriadas para materiais compósitos.

A razão de aspecto elevado para as fibras é desejável, pois isso permite um comprimento crítico para a transferência de tensão da matriz para a

fase de reforço. O estabelecimento de um verdadeiro valor do módulo de elasticidade do cristal de celulose estabelece um limite superior ao que é realizável em termos de reforço em potencial. Tendo em vista o amplo uso de nanocelulose, incluindo o desenvolvimento de novos materiais, é importante o estudo de diferentes procedências dos materiais.

Isolamento da nanocelulose vegetal

Para promover o isolamento da nanocelulose vegetal, inicialmente é preciso isolar a celulose, removendo os demais constituintes do material vegetal, tais como lignina, hemiceluloses, extrativos e outros. Esses processos de purificação ou isolamento da celulose são denominados e conhecidos como polpação e branqueamento.

O principal processo para a obtenção de nanofibras de celulose é baseado na hidrólise ácida forte. As regiões amorfas ou desordenadas da celulose devem ser preferencialmente hidrolisadas, enquanto as regiões cristalinas têm uma maior resistência ao ataque ácido e permanecem intactas (Ruiz et al., 2000). Assim, após um tratamento ácido que hidrolisa a celulose, pela ruptura das microfibrilas nas regiões amorfas, a nanocelulose é obtida na forma de agulha, formando os nanocristalitos ou *whiskers*. A nanocelulose obtida tem uma morfologia e cristalinidade semelhante a das fibras de celulose original. A ocorrência do evento de clivagem ácida é atribuída a diferenças na cinética de hidrólise entre domínios amorfos e cristalinos. Em geral, a hidrólise ácida da celulose nativa induz a uma rápida diminuição em seu grau de polimerização (GP). Mesmo durante tempos maiores de hidrólise, o GP atingido decresce muito lentamente (Hakansson e Ahlgren, 2005; Yachi et al., 1983).

O novo grau de polimerização foi utilizado para correlacionar com os tamanhos de cristais ao longo da direção longitudinal das cadeias de celulose presentes na celulose original, antes da hidrólise ácida. Essa hipótese foi baseada na suposição razoável de que os domínios desordenados são mais suscetíveis ao ataque de ácidos (em contraste com regiões cristalinas, mais imunes aos ataques). Foi demonstrado que os valores do GP obtido por hidrólise ácida de celulose apresentavam boa correlação com os tamanhos da periodicidade do cristal ao longo das cadeias de celulose. O baixo grau de

polimerização depende da origem de celulose, com valores típicos de 250 para o algodão hidrolisado (Battista et al., 1950), 140-200 para a polpa de madeira branqueada (Battista et al., 1956), e até 6.000 para a celulose *Valonia*, altamente cristalina (a partir da parede celular da *Valonia ventricosa*) (Kai, 1976). No entanto, uma ampla distribuição de GP é normalmente observada para diferentes fontes de celulose, mesmo para o menor GP encontrado após a hidrólise. Na verdade, a hidrólise ácida das bactérias, tunicados, algas ou algumas plantas apresentam uma maior polidispersão no peso molecular, provavelmente porque esses materiais celulósicos não têm distribuição regular dos domínios menos organizados.

Os procedimentos típicos empregados atualmente para a produção de nanocelulose consistem em submeter o material celulósico puro à hidrólise ácida forte sob condições rigorosamente controladas, de agitação, temperatura e tempo. A natureza do ácido e a proporção ácido/fibras de celulose também são importantes parâmetros que afetam na preparação de nanocelulose. A suspensão resultante é posteriormente diluída em água e lavada com centrifugações sucessivas. A diálise em água destilada é então realizada para remover todas as moléculas de ácido livres na suspensão. Medidas adicionais como filtração (Elazzouzi-Hafraoui et al., 2008), centrifugação diferencial (Bai et al., 2009), ou ultracentrifugação usando um gradiente de sacarose também têm sido relatadas.

Outra técnica desenvolvida para a preparação de nanocelulose utiliza reações ácidas mais brandas acopladas ao tratamento a vapor (Cherian et al., 2008, 2010). Essa técnica envolve o processo de saturação do material celulósico por vapor em pressão e temperatura elevadas, seguida de liberação repentina de pressão, durante a qual a evaporação instantânea da água exerce uma força termomecânica, fazendo com que o material atinja a ruptura. Por esse método, compostos não celulósicos que cimentam os agregados de fibra são removidos e as fibras de celulose são liberadas dos feixes como entidades individuais na dimensão nanométrica. Esse método é eficaz para a síntese de nanocelulose de alta pureza e cristalinidade, que são interessantes especialmente no caso de aplicações biomédicas.

Diversos tipos de hidrólises e protocolos específicos têm sido desenvolvidos baseados na origem das fibras celulósicas. As principais fontes incluem, entre outras, fibras de celulose de algodão (Dong et al., 1998); rami (Habibi e Dufresne, 2008; Habibi et al., 2008); cânhamo (Cao et al., 2008a);

linho (Cao et al., 2007); sisal (Siqueira et al., 2009; Garcia De Rodriguez et al., 2006); palha de trigo (Helbert et al., 1996); curauá (Souza et al., 2010); palma (Bendahou et al., 2009); fibra de madeira de conífera branqueada (Araki et al., 1999); folhosas (Beck-Candanedo et al., 2005); polpa de celulose de linter de algodão (Roohani et al., 2008; Cao et al., 2009); celulose (Bondeson et al., 2006a; Pranger e Tannenbaum, 2008; Capadona et al., 2009); polpa de beterraba (Azizi et al., 2004b); celulose bacteriana (Grunert e Winter, 2002; Hirai et al., 2009) e tunicados. Os ácidos clorídricos e sulfúricos têm sido amplamente utilizados na preparação de nanocelulose, os ácidos fosfórico (Koshizawa, 1960) e bromídricos (Filpponen, 2009) também foram relatados para tais fins. Se a nanocelulose é obtida por hidrólise em ácido clorídrico, sua capacidade de dispersão é limitada e as suas suspensões aquosas tendem a flocular (Araki et al., 1998). Por outro lado, quando o ácido sulfúrico é usado como um agente de hidrólise, ele reage com os grupos hidroxilas da superfície da celulose para produção de ésteres de superfície carregados de sulfato, que promove a dispersão da nanocelulose em água (Revol et al., 1992).

Diferenças no comportamento reológico foram demonstradas entre as suspensões obtidas a partir de hidrólise com diferentes ácidos como o sulfúrico e os obtidos a partir do ácido clorídrico. A suspensão tratada com ácido sulfúrico não mostrou viscosidade dependente do tempo, enquanto a suspensão tratada com ácido clorídrico mostrou um comportamento tixotrópico em concentrações acima de 0,5% (w/v) e comportamento antitixotrópico em concentrações abaixo de 0,3%. O pós-tratamento de nanocelulose gerada pela hidrólise de ácido clorídrico com solução de ácido sulfúrico tem sido estudado para introduzir, de forma controlada, grupos sulfato em suas superfícies (Araki et al., 1999, 2000).

Nanocelulose gerada a partir de hidrólise com ácido clorídrico e tratada com solução de ácido sulfúrico apresentou tamanho de partículas idêntico ao obtido diretamente da hidrólise com ácido sulfúrico. No entanto, a densidade de carga superficial pode ser sintonizada com os valores fornecidos pela hidrólise com ácido sulfúrico. Com relação à morfologia das partículas, uma combinação dos ácidos sulfúrico e clorídrico durante as etapas de hidrólise parece gerar nanocelulose esférica, em vez daquela no formato agulha, quando realizada sob tratamento ultrassônico. As nanoceluloses esféricas demonstraram melhor estabilidade térmica, principalmente porque

possuem menos grupos sulfato em suas superfícies (Wang et al., 2007a). A concentração de ácido sulfúrico em reações de hidrólise não varia muito de um valor típico de concentração 65% (em peso), porém a temperatura pode variar desde a temperatura ambiente até 70°C e o tempo de hidrólise correspondente pode variar de 30 minutos até uma noite toda, dependendo da temperatura. No caso da hidrólise com ácido clorídrico catalisada, a reação é geralmente realizada à temperatura de refluxo e de uma concentração de ácido, entre 2,5 e 4 N, com tempo variável de reação, dependendo da fonte do material celulósico. Bondeson et al. (2006b) investigaram a otimização das condições de hidrólise por um planejamento experimental de matriz fatorial (metodologia de superfície de resposta), utilizando celulose microcristalina, derivada do abeto da Noruega (*Picea abies*), como o material celulósico de partida. Os fatores variados durante o processo foram: as concentrações de celulose microcristalina e de ácido sulfúrico, o tempo de hidrólise, temperatura e o tempo do tratamento ultrassônico. As respostas avaliadas foram o tamanho médio das partículas de celulose e o rendimento da reação. Os autores demonstraram que, com uma concentração de ácido sulfúrico de 63,5% (peso) durante um período de aproximadamente 2 horas, foi possível obter nanocelulose com comprimento entre 200 e 400 nm e largura inferior a 10 nm, com um rendimento de 30% (com base no peso inicial). O prolongamento do tempo de hidrólise induziu uma diminuição no comprimento das fibras de nanocelulose e um aumento na carga de superfície (Dong et al., 1998). O tempo de reação e relação ácido/polpa sobre a obtenção de nanocelulose por hidrólise com ácido sulfúrico da polpa de madeira branqueada (Abeto negro, *Picea mariana*) foi investigada por Beck-Candanedo et al. (2005). Eles relataram que nanopartículas de menor tamanho com uma estreita polidispersão foram produzidas em tempos mais longos de hidrólise.

O efeito da temperatura (45-72°C) sobre a distribuição de tamanho dos cristais das nanoceluloses obtidos por hidrólise em ácido sulfúrico em uma concentração de 65% foi avaliado por Elazzouzi Al-Hafraoui et al. (2008). O aumento da temperatura promove a formação de cristais menores, porém nenhuma influência da temperatura sobre a largura do cristal foi revelada.

As propriedades geométricas das estruturas da nanocelulose (forma, comprimento e diâmetro) dependem da origem da celulose, como descrito anteriormente, mas principalmente do processo de extração realizado (hidrólise ácida, cisalhamento e homogeneização de alta pressão, biossíntese

por bactérias). Diversas fontes de celulose têm sido usadas para obter nanoestruturas de celulose, não necessariamente em forma de agulha, que têm alta cristalinidade. Exemplos incluem tunicatos (Angle's e Dufresne, 2000, 2001), palha de trigo (Alemdar e Sain, 2008), celulose bacteriana (Nakagaito et al., 2005), sisal (Garcia de Rodriguez et al., 2006; Morán et al., 2008), resíduos de banana (Zuluaga et al., 2007), cânhamo (Janardhnan e Sain, 2006), curauá (Souza et al., 2010) e celulose microcristalina (Wang et al., 2007b). Recentemente, as nanopartículas de celulose também foram sintetizadas em forma esférica (Pu et al., 2007; Zhang et al., 2007, 2008).

Fontes e aplicações de nanocelulose

Em princípio, a nanocelulose pode ser obtida a partir de qualquer material que contenha celulose. Considerando a potencialidade de produção em larga escala, a principal fonte de nanocelulose é a madeira (eucalipto), em razão de seu estabelecido processo de obtenção industrial. Os resíduos agroindustriais são uma fonte atrativa de nanocelulose, por causa do baixo custo, disponibilidade local e proteção do meio ambiente. Mas outras fontes de biomassa também devem ser consideradas, especialmente aquelas que tenham baixo teor de lignina. Desse modo, a celulose purificada é submetida a tratamentos químicos e processos de desintegração mecânica controlada, visando obter as propriedades favoráveis do produto (escala nanométrica e alta razão de aspecto).

Outras fontes de nanocelulose também compreendem as cepas especiais de algumas bactérias, algas e animais tunicados. Porém a síntese e manipulação biotecnológica representam um desafio para o desenvolvimento da produção em grande escala.

A madeira é um material atrativo para produção de nanocelulose, em razão da abundância, bem como o desenvolvimento de técnicas de cultivo com manejo sustentável. Entretanto, o isolamento de nanofibras de celulose, de *whiskers* cristalinos, ou de outras estruturas de celulose relativamente puras com pequenas dimensões, na faixa de 1-100 nm, requer processos com vários estágios, que envolvem operações química e/ou mecânicas. Nos últimos 25 anos, estudos têm sido realizados para reduzir a dimensão das fibras de madeira para a nanoescala. Como passo inicial, foram isoladas nanofibras de madeira por processo mecânico, quando Turbak et al. (1983) e

Herrick et al. (1983) produziram celulose microfibrilada (CMF) de polpa de madeira por tratamento mecânico cíclico em um homogeneizador de alta pressão. O processo de homogeneização resultou na desintegração da polpa de madeira, com a abertura das fibras em suas microfibrilas subestruturais (Andresen et al., 2006).

Os géis resultantes de CMF consistiam em redes fortemente emaranhadas e desordenadas de nanofibras de celulose. Hoje, há diferentes maneiras de produzir esses materiais com diâmetros de fibra controlados. Celulose kraft branqueada tem sido frequentemente utilizada como material de partida para a pesquisa sobre produção de CMF (Bhatnagar e Sain, 2005; Iwamoto et al., 2005; Janardhnan e Sain, 2006; Saito et al., 2006, 2007, 2009; Iwatake et al., 2008). Nakagaito e Yano (2004, 2005) desenvolveram a CMF, que consiste em polpa fibrilada mecanicamente (Fig. 3). A polpa de celulose com 30-50 μm de diâmetro, após ser tratada no refinador, forma estruturas fibrilares de menor diâmetro de largura na escala nanométrica e comprimento de micrômetros, promovendo uma estrutura em rede.

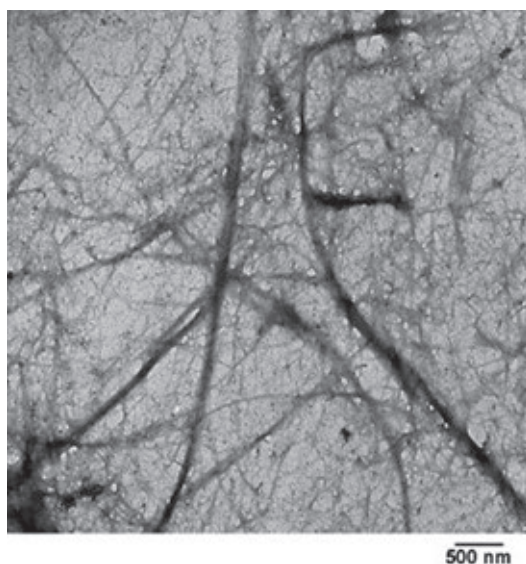


Figura 3. Morfologia da celulose microfibrilada obtida da palha de trigo.²

² Reproduzido de ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibres from agricultural residues – wheat straw and soy hulls, *Bioresource Technology*, v.99, n.6, p.1664-1671. Copyright (2008), com permissão de Elsevier.

Houve também algumas investigações sobre as propriedades de nanocelulose de madeira, com relação à sua elevada capacidade de armazenamento de água, semelhante à celulose bacteriana. A dispersão dessas fibras de celulose em água com um teor de sólidos de apenas 2% leva a um gel transparente mecanicamente estável.

As nanoceluloses de fibras de madeira são adequadas para a solidificação de tintas aquosas e de auxiliares de filtração. Além disso, são usadas na fabricação de papel como um revestimento e como veículo para corante de tingimento em papel (Matsuda, 2000; Matsuda et al., 2001). Podem também ser empregadas na indústria alimentícia como espessante, barreira de gás e em papel laminado resistente à umidade, para embalagens (Ioelovich e Leykin, 2004).

Na medicina, a nanocelulose pode ser utilizada como excipientes, tais como aglutinantes, cargas e/ou desintegrantes no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas. Em cosméticos, nanocelulose derivada da madeira pode ser utilizada como aditivo em panos de limpeza de pele e como parte de fraldas, absorventes higiênicos, fraldas geriátricas (Kumar, 2002), e também em compósitos poliméricos.

Yano e Nakahara (2004) produziram biocompósitos em que a nanocelulose de madeira foi adicionada ao amido e, em seguida, prensada a quente entre placas de metal porosas. Usando um teor de amido de 2% em peso, a resistência à flexão atingiu 310 MPa, comparados a 250 MPa sem as fibras. Ao mesmo tempo, o módulo de Young diminuiu 16-12,5 GPa. Quando o teor de amido foi de 20% em peso, a resistência à flexão diminuiu para 270 MPa.

Nystrom et al. (2010) demonstraram que camadas de fibras individuais de nanocelulose derivada da madeira com polipirrol foram usadas para polimerização *in situ* para obter compósito com superfície eletricamente condutora. Os pesquisadores conseguiram fabricar uma superfície altamente condutora com um material composto de CMF e polipirrol por polimerização química direta do pirrol em nanofibras de celulose oriundas da madeira em hidrogéis, sem a necessidade de sofisticadas e demoradas técnicas de secagem, como a troca de solvente de secagem ou mesmo a liofilização. As lâminas compósitas secas ao ar apresentaram uma condutividade de 1,5 S/cm e uma superfície específica de 89 m²/g. Desde que se descobriu que o material era eletroativo, com uma capacidade de troca iônica por Cl⁻ de 289 C/g

(ou seja, uma taxa específica de 80 mAh/g), abriram-se novas possibilidades referentes à produção em larga escala de materiais de baixo custo baseados em papel para armazenamento de energia, bem como extração controlada eletroquimicamente e separação de compostos biologicamente interessantes.

Okahisa et al. (2009) fabricaram um diodo orgânico emissor de luz de material compósito de nanocelulose de madeira flexível, de baixo coeficiente de dilatação térmica e opticamente transparente (**Figura 4**). Com mesmo teor de nanofibras, os nanocompósitos com matriz de baixo módulo de elasticidade exibiram menores coeficientes de dilatação térmica do que matrizes com elevado módulo de elasticidade. Isso levou ao desenvolvimento de nanocompósitos com um baixíssimo coeficiente de dilatação térmica e com alta flexibilidade e propriedades dúcteis que abrem muitas possibilidades para a aplicação de flexíveis Diodo Orgânico Emissores de Luz e display transparentes.



Figura 4. Luminescência de um OLED depositado sobre um nanocompósito flexível a partir de nanofibras de celulose provenientes de madeira.³

3 Reproduzido de OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S.; YANO, H. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Composites Science and Technology*, v.69, n.11-12, p.1958-1961. Copyright (2009), com permissão de Elsevier.

Embora a madeira seja a mais importante fonte industrial de fibras celulósicas, a concorrência de diferentes setores, tais como os produtos de construção, indústrias de móveis e da indústria de celulose e papel, bem como a combustão de madeira para energia, torna-se um desafio seu fornecimento a todos os setores em quantidades crescentes e a um custo razoável. Além disso, muitas regiões não possuem madeiras disponíveis, levando à busca por outras fontes de celulose não derivadas da madeira. Por essa razão, a obtenção das fibras a partir de culturas como o linho, cânhamo, sisal e outras, especialmente a partir de subprodutos de diferentes plantas, torna-se importante. Essas plantas fibrosas não madeira contêm menos lignina, que é um dos componetes principais a ser removido no isolamento da celulose e, portanto, os processos de branqueamento requerem menor quantidade de produtos químicos.

Outros exemplos de subprodutos agrícolas que podem ser usados para produzir nanocelulose incluem aqueles obtidos a partir do cultivo de milho, trigo, arroz, sorgo, cevada, cana-de-açúcar, abacaxi, banana e coco. Os subprodutos gerados nestas culturas agrícolas são usados para produtos de baixo valor como ração animal, produção de biocombustíveis ou incinerados. Esses resíduos podem ser utilizados como fontes valiosas de nanofibras naturais, considerando-se a natureza renovável dos resíduos e elevada disponibilidade. Além disso, a utilização dos subprodutos, como as polpas após a extração do suco, requer menos etapas de processamento para a obtenção da celulose (Bruce et al., 2005). As microfibrilas de celulose nessas fibras agrícolas são menos aglomeradas, assim, é requerido menor consumo de produtos químicos e energia para produzir a nanocelulose (Dinand et al., 1996).

Diversos pesquisadores têm relatado o isolamento de nanopartículas de celulose a partir de fontes diversas não madeira. Nanopartículas de celulose foram sintetizadas em forma esférica (Pu et al., 2007; Zhang et al., 2007, 2008) e nanocristais na forma de hastes altamente cristalinas (Souza e Borsali, 2004; Samir et al., 2005; Dufresne, 2008) obtidas pela hidrólise ácida de fibras celulósicas, e CMF resultantes da desintegração de fibras de celulose sob alta pressão, na forma de rede de microfibrilas interligadas, com as dimensões de 10-100 nm de espessura e muitos microns de comprimento (Cherian et al., 2008; Paakko et al., 2007; Gardner et al., 2008). O grau de cristalinidade da CMF normalmente é baixo porque os domínios amorfos de celulose permanecem intactos (Paakko et al., 2007).

Nanoestruturas de celulose a partir de resíduos agrícolas, como o cultivo de banana (Cherian et al., 2008; Zuluaga et al., 2007, 2009), palha de trigo, casca de soja (Alemdar e Sain, 2008) e folha de abacaxi (Cherian et al., 2010) já foram relatados. A nanocelulose isolada a partir de fibra da folha de abacaxi tem características únicas desejadas para várias aplicações biomédicas, tais como: alta higroscopicidade, alto número de ligações cruzadas, estrutura química simples, e por ser atóxica. Para aplicações biomédicas, a ligação cruzada física tem a vantagem de não deixar resíduos no caso de uso de agentes de reticulação tóxicos. Foi relatado que, por causa da nanoestrutura e propriedades únicas, a nanocelulose da fibra da folha do abacaxi pode ser utilizada como um candidato natural para inúmeras aplicações médicas e da engenharia de tecidos, pois é resistente mecanicamente e biocompatível. A estrutura das fibras dessas nanoceluloses se assemelha à estrutura das matrizes nativas extracelulares, sugerindo que ela poderia funcionar como um *scaffold* para a engenharia de tecidos (Cherian et al., 2010).

Nanocompósitos de celulose

A nanocelulose tem atraído um grande interesse de pesquisadores, por causa de todas as suas propriedades discutidas, mas também por ser modificada por processos químicos, ser prontamente disponível, renovável e biodegradável. A primeira publicação relacionada ao uso de nanocelulose como agente de reforço descreveu a produção de nanocompósitos a partir de poli (estireno co-butílica acrílica) (Favier et al., 1995a).

Nanocompósitos de celulose de alta resistência mecânica foram obtidos a partir da impregnação de polpa de celulose microfibrilada do processo Kraft com uma resina de fenol-formaldeído, seguido por compressão sob alta pressão (Nakagaito e Yano, 2004, 2005). Mais recentemente, empregaram nanocelulose aquosa tratada com hidróxido de sódio e resina fenólica para produzir nanocompósitos (Nakagaito e Yano, 2008). Nogi e Yano (2008) prepararam um filme nanocompósito transparente dobrável e dúctil, por meio da combinação de resina acrílica transparente de baixo módulo de Young, com adição de 5% de celulose bacteriana de alto módulo de Young, e baixo coeficiente de dilatação térmica.

Compósitos transparentes foram obtidos utilizando adições de cargas de até 70% em peso de celulose bacteriana reforçando diferentes resinas acríli-

cas (Nogi et al., 2006). Alguns pesquisadores utilizaram CMF obtida de vegetais, como a raiz sueca (rutabaga) (Bruce et al., 2005), beterraba (Dalmas et al., 2007) e *Opuntia ficus-indica cladodes* (Malainine et al., 2005), como reforço de diferentes resinas, incluindo epóxi, acrílico e látex poli (estireno co-butil acrilato). Materiais compósitos com resina de poliuretano e nanofibras de celulose foram obtidos usando método de empilhamento de filme, no qual os filmes de poliuretano e mantas de fibrilas de celulose foram empilhados e moldados por compressão (Seydibeyoglu e Oksman, 2008).

Compósitos com memória de forma foram obtidos por adição de CMF em poliuretano (Auad et al., 2008). Esses materiais com memória de forma são capazes de fixar uma forma transitória e de recuperar as suas dimensões originais pela aplicação de um estímulo externo (Tobushi et al., 1996a, b).

As nanofibras de celulose, quando utilizadas em combinação com outros materiais biocompatíveis, produzem nanocompósitos adequados para uso em aplicações médicas. Esses compostos de celulose continuam a ser biocompatíveis e podem ser utilizados como dispositivos cardíacos, bolsas de sangue etc. (Cherian et al., 2008). A adição de nanocelulose ao poli (vinil álcool) resulta em um nanocompósito que atua como um candidato ideal para aplicações biomédicas, incluindo tecidos de reconstrução e substituição, *scaffolds* para o crescimento celular e uso na liberação controlada de medicamentos, materiais para lentes de contato gelatinosas e ataduras para recobrimento de feridas, como queimaduras (Hassan e Peppas, 2000). A produção de nanocompósitos CMF e poli (vinil álcool), obtido por processo de *solution-casting* ou solução-evaporação, foi realizada a partir da adição de 10% em peso de CMF de diversas fontes vegetais, incluindo fibras de linho, fibras de cânhamo, pasta kraft, nabo e casca de soja (Bhatnagar e Sain, 2005; Wang e Sain, 2007b).

O efeito da concentração de nanocelulose sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de poli (vinil álcool) foi avaliado no intervalo de 0-90% em peso (Leitner et al., 2007). Com um teor de celulose de 50% em peso, o módulo de Young do nanocompósitos aumenta em um fator de 20 e a resistência à tração aumenta em um fator de 3,5. Zimmermann et al. (2004) dispersaram CMF no mesmo polímero com teor de fibrilas de 20% em massa, o que levou a uma aumento de três vezes no módulo de Young e até cinco vezes mais a resistência à tração, quando comparado com o polímero puro. Esse processo mostra que o comportamento do nanocompósito pode variar de acordo com a nanofibra de celulose utilizada.

Nanocompósitos podem ser obtidos a partir de mantas ou agregados de microfibrilas de celulose regenerada e fibras de polipropileno usando moldagem por compressão (Cheng et al., 2007). A adição de até 20% em peso de nanocelulose de bambu melhorou as propriedades mecânicas do compósito produzido com poliácido láctico (Okubo et al., 2005, 2009).

A nanocelulose foi incorporada em uma grande variedade de matrizes poliméricas, incluindo poli (sulfonato) (Noorani et al., 2006), poli (ε-caprolactona) (Habibi e Dufresne, 2008; Habibi et al., 2008), látex (Paillet e Dufresne, 2001), poli (oxietileno) (Azizi et al., 2004c, 2005a, b), poli (estireno-co-butil acrilato) (Favier et al., 1995a), poli (butirato-co-acetato de celulose) (Grunnert e Inverno 2002; Petersson et al., 2009), carboximetilcelulose (Choi e Simonsen, 2006), poli (vinil álcool) (Paralikar et al., 2008), poli (vinil acetato) (Garcia de Rodriguez et al., 2006), poli (etileno-co-vinil acetato/EVA) (Chauve et al., 2005), epóxi (Ruiz et al., 2000), polietileno (Junior de Menezes et al., 2009), polipropileno (Ljungberg et al., 2005), cloreto de vinila (Chazeau et al., 1990, 1999a, b, 2000), de poliuretano (Marcovich et al., 2006). A sua incorporação em biopolímeros – tais como polímeros à base de amido (Cao et al., 2008a; Angle e Dufresne, 2001; Lu et al., 2005, 2006), quitosana (Li et al., 2009) ou celulose regenerada (Qi et al., 2009), biopolímero como poli (ácido láctico) (Petersson et al., 2007) e poli (hidroxibutirato) (Jiang et al., 2008) – também tem sido relatada.

O método de preparação dos nanocompósitos é um fator importante para as propriedades mecânicas do material. Por exemplo, a extrusão por dupla rosca produz uma dispersão não uniforme de cargas de celulose na matriz de PLA, quando são preparados com 5% em peso de nanocelulose (Mathew et al., 2006).

A adesão entre carga e matriz para a produção de nanocompósitos é um fator muito importante para o aumento das propriedades mecânicas. A adesão da nanocelulose em matriz polimérica é limitada por certa incompatibilidade produzida pela diferença entre a natureza química das superfícies da nanocelulose e da matriz. Nesse caso, a modificação química da superfície da nanocelulose é útil para aumentar a hidrofobicidade e, consequentemente, aumentar sua compatibilidade pela matriz polimérica. A adição de agentes compatibilizantes também é alternativa para melhorar a adesão carga-matriz. Nanofibras de celulose extraídas de cânhamo e quimicamente tratadas foram utilizadas para preparar nanocompósitos de PLA e PHB (Wang e Sain, 2007c). A cristalização do PLA aumentou, bem como a força

e módulo de Young dos nanocompósitos de CMF-PLA, sem uma redução significativa na tensão de ruptura (Suryanegara et al., 2009).

Agentes de enxerto são indicados para modificar a superfície da nanocelulose, resultando em aumento da compatibilidade da nanocelulose e matriz. Nanocelulose enxertada em poli (ε-caprolactona) (PCL) de diferentes pesos moleculares apresentou maior adesão com a matriz de PCL (Lonnberg et al., 2008). Octadecil isocianato é outro agente de enxerto utilizado para modificação da superfície para facilitar a compatibilidade da nanocelulose em PCL (Siqueira et al., 2009).

Recentes pesquisas desenvolvidas no Residual⁴

O grupo de pesquisa coordenado pelo prof. Alcides Leão tem desenvolvido pesquisas com nanocelulose para aplicações médicas, como reforço em matrizes poliméricas e liberação controlada de agroquímicos. A principal fonte de nanocelulose estudada por esse grupo são os resíduos agroindustriais – fontes de biomassa abundante, de baixo custo e de excelente qualidade, que não competem com a produção de alimentos e cujo uso é ambientalmente sustentável. Outras fontes incluem as fibras naturais, tais como curauá, fórmio, coco, sisal, abacá etc. O cultivo destas fontes é realizado, em geral, por pessoas com baixa renda. Desse modo, o uso comercial dessas fibras para a produção de nanocelulose tem um grande potencial de desenvolvimento regional, melhorando as condições sociais e econômicas de populações em situação de risco.

Foi identificado o potencial uso da nanofibra de celulose obtida das fibras de coco, extraída por processo de explosão a vapor aliado ao processo mecânico como reforço de materiais nanocompósitos, tendo como matriz o poliuretano e aplicação na área médica (Leão et al., 2010).

Nanocompósitos de PVA e nanofibras de curauá com alta eficiência mecânica foram obtidos, possibilitando uma ampla gama de futuras aplicações. A **Figura 6** representa celulose microfibrilada obtida pelo processo mecânico de homogeneização a alta pressão, em que a imagem de microscopia de varredura representa as nanofibras de curauá (Souza et al., 2010).

⁴ Laboratório de Resíduos Sólidos e Compósitos – Faculdade de Ciências Agrônomicas/Unesp – Botucatu.



Figura 5. Imagem de microscopia de transmissão de *nanowhiskers* obtidos da fibra de coco (Leão et al. 2010).

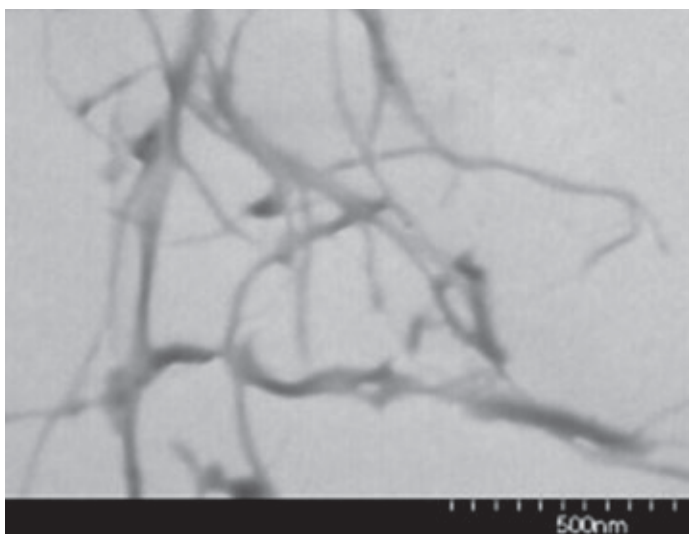


Figura 6. Imagem de microscopia de varredura de nanofibras de curauá.⁵

⁵ Extraído de SOUZA, S. F.; LEÃO, A. L.; CAI, J. H.; WU, C.; SAIN, M.; CHERIAN, B. M. Nanocellulose from Curava Fibers and their Nanocomposites, *Molecular Crystal and Liquid Crystal*, Taylor & Francis, 2010, com a autorização de Taylor e Francis (disponível em: <http://www.tandf.co.uk/journals>).

Nanofibras de abacaxi foram obtidas e incorporadas em nanocompósitos para aplicação biomédica. Essas nanofibras se mostram especiais, pois possuem muitos emaranhamentos e ramificações, bem como uma menor toxicidade do que as demais estudadas. A **Figura 7** ilustra imagens de microscopia de transmissão (7a) e de força atômica (b) das nanofibras isoladas e sua aplicação (7c) em nanocompósitos para área biomédica (Cherian, 2010).

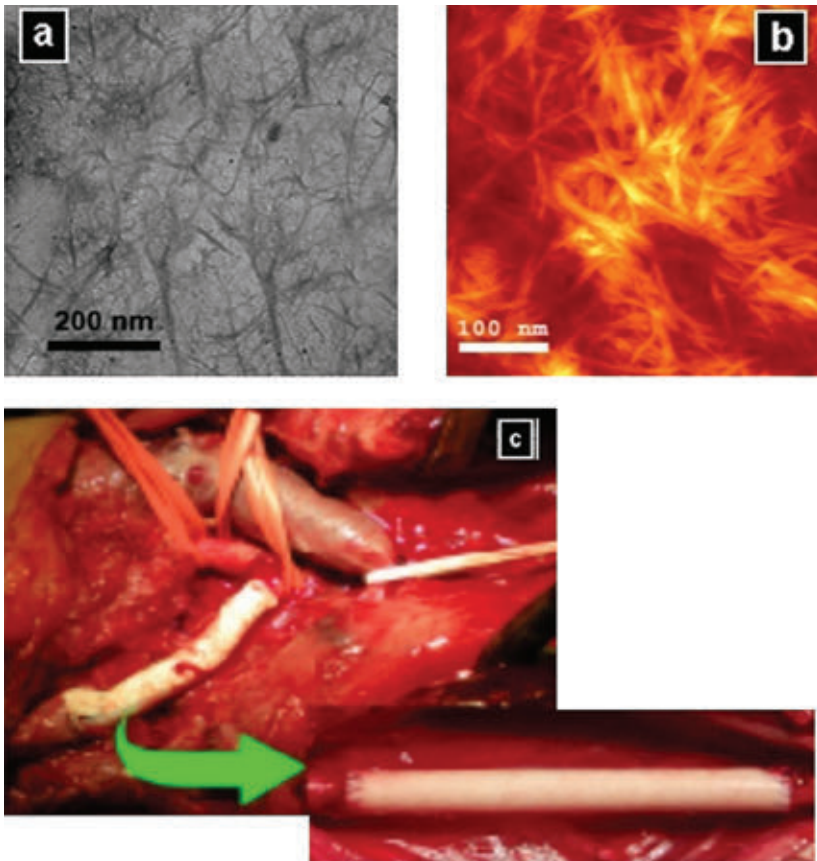


Figura 7. Imagem de microscopia de transmissão e força atômica de nanofibras de abacaxi isoladas e incorporadas no biocompósito com poliuretano para aplicações biomédicas.⁶

6 Reproduzido com a autorização de Elsevier e extraído de: 1) CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. et al., Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion, *Carbohydrate Polymers*, 81/3, p.720-725, Copyright (2010); 2) CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications, *Carbohydrate Polymers*, v.86/4, p.1790–1798, Copyright (2011).

A adição de nanofibras vegetais em polímeros termofixos também tem sido avaliada. Recentes pesquisas do grupo relatam resinas epóxis com alta eficiência mecânica pela introdução de nanofibras de banana. As **Figuras 8a e 8b** ilustram imagens de microscopia de varredura de nanofibras de banana isoladas e extraídas por processo químico-mecânico e a **Figura 8c** ilustra as nanofibras da banana incorporadas na resina termofixa (Cherian, 2011b).

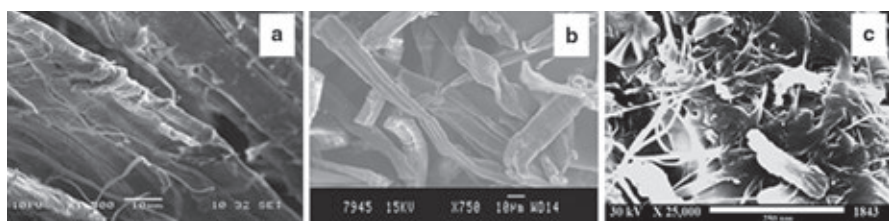


Figura 8. Imagens de microscopia de varredura de nanofibras de banana isoladas e incorporadas no biocompósito com resina epóxi (Cherian et al., 2012a).

A modificação química da superfície tem sido avaliada utilizando-se a nanocelulose obtida a partir do processamento do resíduo primário do processo polpação da celulose Kraft. A finalidade é o aumento da compatibilidade da nanocelulose com a matriz polimérica de polipropileno (PP) e polietileno (PE). O método empregado é fundamentado na eterificação da nanocelulose com um reagente modificador tipo éster de ácido sulfúrico. Inicialmente, o processo de modificação foi avaliado utilizando-se ácido n-butil-sulfúrico, com a eterificação promovida por secagem da emulsão aquosa. Testes de dispersão indicaram que a nanocelulose modificada é mais hidrofóbica do que a não modificada. A próxima etapa consiste na avaliação do efeito da modificação sobre as propriedades de reforço em nanocompósitos com PP.

A melhoria da adesão também foi estudada com a adição de saponinas como agente compatibilizante em nanocompósitos preparados com nanocelulose de pseudocaule da banana e polipropileno. Esse trabalho coordenado pelo prof. Leão foi o primeiro a utilizar um surfactante natural como compatibilizante em matriz polimérica. Foi observado que a adição de saponina melhorou várias propriedades da nanocelulose. Em razão do aumento na natureza hidrofóbica das nanofibras de celulose, decorrente da

adição de saponina, houve uma queda reduzida na rugosidade da superfície, aumentando a compatibilidade nos compósitos de nanocelulose e PP (Cherian et al., 2012b).

Pesquisas com nanocelulose bacteriana têm sido desenvolvidas focando aplicações médicas, em razão de suas características químicas e capacidade de retenção de alto teor de água. No entanto, existe um grande desafio com respeito à sua biossíntese, manipulação e desenvolvimento biotecnológico em produção em larga escala. Nossas recentes pesquisas objetivam avaliar novas condições de crescimento de cultura bacteriana em diferentes meios, visando à produção em massa de nanocelulose e a utilização de fontes agroindustriais e seus resíduos. Estão sendo utilizados como meio de cultura bacteriana biomassas de abacaxi (resíduos), cascas de banana e aloe vera, em forma de suco.

A liberação controlada de agroquímicos por hidrogéis de nanocelulose obtida a partir de fibras naturais de fórmio se mostrou promissora. Estão sendo avaliadas as condições de preparação do hidrogel, bem como as formas de encapsulamento do agroquímico.

Conclusões

A celulose é o polímero natural mais abundante disponível na natureza e está presente em diversas formas, seja como fonte vegetal, bacteriana, algas e até como resíduos da agroindústria em geral. Nanofibras e *nanowhiskers* de celulose, assim como a celulose microfibrilada (CMF), têm aplicações ilimitadas como agente de reforço, podendo melhorar as propriedades dos materiais compósitos em muitos aspectos, como a estabilidade térmica, propriedades mecânicas, uma maior proteção biológica, tenacidade, barreira, elétrica etc. A nanotecnologia está trazendo novos desafios para atender as demandas para o século XXI: medicina, informática, setor automotivo, indústria de energia, biotecnologia, transporte, agricultura, embalagens, militares, produção de cosméticos e no setor têxtil.

Neste capítulo, foram discutidos o isolamento de nanocelulose a partir de diferentes fontes de celulose e suas diferentes aplicações. A tecnologia desenvolvida para a utilização da nanocelulose tem mostrado grandes vantagens na medicina por causa de sua compatibilidade com os corpos humanos

e animais. A aplicação de materiais tradicionais em escala nanométrica leva às modificações na estrutura que resultarão em materiais com propriedades novas e melhores, com maior resistência, mais leves e de baixo custo.

Referências bibliográficas

- AGOPYAN, V. JR.; SAVASTANO, H.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview. *Cement and Concrete Composites*, v.27, p.527, 2005.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibres from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. *Bioresour Technol*, v.99, p.1664-1671, 2008.
- ANGLE'S, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules*, v.33, p.8344-8353, 2000.
- ANGLE'S, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, v.34, p.2921-2931, 2001.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. et al., Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids Surf. A* 142:75-82, 1998.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. et al. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. *J. Wood Sci.*, 45:258-261, 1999.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S. et al. Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir*, 16:2413-2415, 2000.
- ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. Native celluloses: a composite of two distinct crystalline forms. *Science*, v.223, p.283-285, 1984.
- AUAD, M. L.; CONTOS, V. S.; NUTT, S. et al. Characterization of nanocellulose-reinforced shape memory polyurethanes. *Polymer Int.*, 57:651-659, 2008.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; PAILLET, M. et al. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules*, 37:4313-4316, 2004b.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; MATEOS, A. M. et al. Plasticized nanocomposites polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers. *Electrochim Acta*, 49:4667-4677, 2004c.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; CHAZEAU, L.; ALLOIN, F. et al. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochim Acta*, 50:3897-3903, 2005a.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J. Y. et al. Nanocomposite polymer electrolytes based poly(oxyethylene) and cellulose whiskers. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15:109-113, 2005b.
- BAI, W.; HOLBERY, J.; LI, K. A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution. *Cellulose*, 16:455-465, 2009.

- BATTISTA, O. A. Hydrolysis and crystallization of cellulose. *Ind Eng Chem*, 42:502-507, 1950.
- BATTISTA, O. A.; COPPICK, S.; HOWSMON, J. A. et al. Level-off degree of polymerization. Relation to polyphase structure of cellulose fibres. *Ind Eng Chem*, 48:333-335, 1956.
- BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6:1048-1054, 2005.
- BENDAHO, A.; HABIBI, Y.; KADDAMI, H. et al. Physico-chemical characterization of palm from phoenix dactylifera-1, preparation of cellulose whiskers and natural rubber-based composites. *J Biobased Mater Bioenergy*, 3:81-90, 2009.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofibre-reinforced composites. *J Reinf Plast Compos*, v.24, p.1259-1268, 2005.
- BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13:171-180, 2006a.
- BONDESON, D.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. ACS Symposium Series, v.938. American Chemical Society, Washington, DC, 2006b.
- BRUCE, D. M.; HOBSON, R. N.; FARRENT, J. W. et al. High-performance composites from low-cost plant primary cell walls. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, v.36, p.1486-1493, 2005.
- CHERIAN, B. M.; POTHAN, L. A.; NGUYEN-CHUNG, T. et al. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibres and characterization. *J Agric Food Chem*, v.56, p.5617-5627, 2008.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. et al. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydr Polym*, v.81, p.720-725, 2010.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydr Polym*, v.86, p.1790-1798, 2011a.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; THOMAS, S.; POTHAN, L. A.; KOTTAISAMY, M. Cellulose Nanocomposites for High-Performance Applications. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, p.539-587, Springer: Berlin: 2011b.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F. et al. A comparative study of high-strength cellulose based composites on mechanical, thermal and viscoelastic properties – from macro to nano scale. *Ind Crop Prod*, Article in press, 2012a.
- CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; CALDEIRA, M. S. et al. Use of Saponins as an Effective Surface Modifier in Cellulose Nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Article in press, 2012b.
- COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites. *Cement and Concrete Composites*, v.27, p.518, 2005.
- DINAN, E.; CHANZY H.; VIGNON, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp. *Cellulose*, v.3, p.183-188, 1996.

- DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performance polymer nanocomposites from biological sources. *J Nanosci Nanotechnol*, v.6, p.322-330, 2006.
- DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. *J Chem*, v.86, p.484-494, 2008.
- DUMITRIU, S. *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. Marcel Dekker: New York, 2005.
- ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, v.9, p.57-65, 2008.
- FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLE, J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, v.28, p.6365-6367, 1995a.
- GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *J Adhes Sci Technol*, v.22, p.545-567, 2008.
- GHAVAMI, K. Bamboo as reinforcement in structural concrete elements. *Cement and Concrete Composites*, v.27, p.637, 2005.
- HERRICK, F. W.; CASEBIER, R. L.; HAMILTON, J. K. et al. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, v.37, p.797-813, 1983.
- HOFSTETTER, K.; HINTERSTOISSER, K.; SALME'N, L. Moisture uptake in native cellulose – the roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using deuterium exchange. *Cellulose*, v.13, p.131-145, 2006.
- HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M. et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, and application: an overview. *Compos Mater*, v.40, p.1511-1575, 2006.
- IOELOVICH, M.; LEYKIN, A. Nano-cellulose and its applications. *Sci Israel – Technol Adv*, v.6, p.17-24, 2004.
- IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. et al. Optically transparent composites reinforced with plant fibre-based nanofibres. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, v.81, p.1109-1112, 2005.
- IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofibre-reinforced polylactic acid. *Compos Sci Technol*, v.68, p.2103-2106, 2008.
- JANARDHANAN, S.; SAIN, M. Isolation of cellulose microfibrils – an enzymatic approach. *Bioresources*, v.1, p.176-188, 2006.
- JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, v.63, p.367-374, 2003.
- KHADEM, H. S. *Carbohydrate chemistry: monosaccharides and their oligomers*. Academic: New York, 1988.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. *Comprehensive cellulose chemistry*. Wiley VCH, Chichester, 1998.
- KLEMM, D.; FINK, H.-P. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int.*, v.44, p.3358, 2005.

- KROONBATENBURG, L. M. J.; KROON, J.; NORTHOLT, M. G. Chain modulus and intramolecular hydrogenbonding in native and regenerated cellulose fibres. *Polym Commun*, v.27, p.290-292, 1986.
- KUMAR, V. Powdered/microfibrillated cellulose. WO Patent WO/2002/022172 Mathew AP, Dufresne A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, v.3, p.609-617, 2002.
- LEÃO, A. L.; FERRÃO, P. C.; SARTOR, S. M. LCA of Automotive Parts Made of Curaua Fiber. 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, Kassel, Alemanha. Proceedings 6th Global Wood and Natural Fibre Composites Symposium, 2006. v.1. p.A15-1-A15-5, 2006.
- LEÃO, A. L.; CHERIAN, B. M.; SOUZA, S. F.; TOLEDO, M. A. S.; CALDEIRA, M. S. Nanocompósitos de polímeros com nanowhiskers isolados de fibra de coco para implantes médicos. II Simpósio Paulista de Nanotecnologia, Bauru, SP, 2010.
- MATSUDA, Y. Properties and use of microfibrillated cellulose as papermaking addition. Sen'i Gakkaishi, p.56:192, 2000.
- MATSUDA, Y.; HIROSE, M.; UENO, K. Super microfibrillated cellulose, process for producing the same, and coated paper and tinted paper using the same. US PATENT 6183596, 2001.
- MAYA, J. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v.71, 343-364, 2008.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of morphological changes from pulp fibre towards nanoscale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fibre based composites. *Appl Phys A*, v.78, p.547-552, 2004.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl Phys A Mater*, v.80, p.155-159, 2005.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of fiber content on the mechanical and thermal expansion properties of biocomposites based on microfibrillated cellulose. *Cellulose*, v.15, p.555-559, 2008.
- NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fibre diffraction. *J Am Chem Soc*, v.124, p.9074-9082, 2002.
- NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose Ia from synchrotron X-ray and neutron fibre diffraction. *J Am Chem Soc*, v.125, p.14300-14306, 2003a.
- NOGI, M.; ABE, K.; HANDA, K. Property enhancement of optically transparent bionanofiber composites by acetylation. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233123, 2006.
- NOGI, M.; YANO, H. Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Adv Mater*, v.20, p.1849-1852, 2008.

- NYSTROM, G.; MIHRANYAN, A.; RAZAQ, A. et al. A nanocellulose polypyrrole composite based on microfibrillated cellulose from wood. *J Phys Chem B*, v.114, p.4178-4182, 2010.
- OKAHISA, Y.; YOSHIDA, A.; MIYAGUCHI, S. et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Compos Sci Technol*, v.69, p.1958-1961, 2009.
- PAAKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure. *Biomacromolecules*, v.8, p.1934-1941, 2007.
- PU, Y. Q.; ZHANG, J. G.; ELDER, T. et al. Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Compos Part B Eng*, v.38, p.360-366, 2007.
- QINGXIU, L. I.; MATUANA, L. M. Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents. *Journal of Applied Polymer Science*, v.88, p.278, 2002.
- RUIZ, M. M.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A. et al. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. *Macromol Symp*, v.16, p.211-222, 2000.
- SAITO, T.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J. L. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v.7, p.1687-1691, 2006.
- SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y. et al. Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, v.8, p.2485-2491, 2007.
- SAITO, T.; HIROTA, M.; TAMURA, N. et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, v.10, p.1992-1996, 2009.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, v.6, p.612-626, 2005.
- SATYANARAYANA, K. G.; RAVIKUMAR, K. K.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P. S.; PILLAI, S. G. K.; KULKAMI, A. K. Structure and properties of some vegetable fibres. Part 3. Talipot and palmyrah fibres. *Journal of Material Science*, v.21, p.57, 1986.
- SOUZA, L. M. M.; BORSALI, R. Rod like cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromol Rapid Commun*, v.25, p.771-787, 2004.
- SOUZA, S. F.; LEÃO, A. L.; CAI, J. H.; WU, C.; SAIN, M.; CHERIAN, B. M. Nanocellulose from Curava Fibers and their Nanocomposites. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.522, p.42, 2010.
- SWATLOSKI, R.; HOLBREY, J.; SPEAR, S.; ROGERS, R. Cellulosic pulps, fibres and materials. *Electrochem. Soc. Proc.*, v.19, p.155, 2002.
- TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W.; SANDBERG, K. R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, v.37, p.815-827, 1983.

- WANG, B.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl Compos Mater*, v.14, p.89-103, 2007a.
- WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Compos Sci Technol*, v.67, p.2521-2527, 2007b.
- WAN, W. K.; HUTTER, J. L.; MILLON, L. E. et al. Bacterial cellulose and it's nanocomposites for biomedical applications. In: OKSMAN K., SAIN M. (eds.). Cellulose Nanocomposites. Processing Characterization and Properties. *American Chemical Society*, Washington, DC, 2006.
- WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology and chemistry. *Small*, v.1, p.172-179, 2005.
- ZHANG, J. G.; ELDER, T. J.; PU, Y. Q. et al. Facile synthesis of spherical cellulose nanoparticles. *Carbohydr Polym*, v.69, p.607-611, 2007.
- ZHANG, J.; JIANG, N.; DANG, Z. et al. Oxidation and sulfonation of celluloses. *Cellulose*, v.15, p.489-496, 2008.
- ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; RESTREPO, A. et al. Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. *Cellulose*, v.14, p.585-592, 2007.
- ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; CRUZ, J. et al. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohydr Polym*, v.76, p.51-59, 2009.

5

Emissão e transporte elétrico fotoinduzido em filmes finos de semicondutores óxidos nanoestruturados

Luis Vicente de Andrade Scalvi

Evandro Augusto de Moraes

Rosa Maria Fernandes Scalvi

Transporte elétrico em semicondutores nanoestruturados

De modo geral, materiais com microestrutura de escala nanométrica são chamados de materiais nanoestruturados, materiais nanofásicos, materiais nanocristalinos, ou sólidos supramoleculares [1]. Suas propriedades desviam daquelas de um monocristal ou de um material policristalino de grãos metalúrgicos em razão da reduzida dimensionalidade de suas unidades básicas (cristalitos ou grupos moleculares), assim como a alta concentração de interfaces entre cristalitos adjacentes. Nos cristalitos, a formação da interface depende da orientação cristalográfica e da composição química. Assim, os materiais organizados com unidades básicas de escala nanométrica são microestruturalmente heterogêneos e as regiões entre as unidades básicas podem ser consideradas como contornos de grão. Essa estrutura heterogênea é exatamente o que distingue esses materiais de vidros ou géis, no que se refere às propriedades em geral e, particularmente, de transporte elétrico.

As aplicações de óxidos nanoestruturados são inúmeras, por exemplo, como sensor de gás [2-4] ou ainda em heterojunções para aplicação em transistores de alta velocidade [5,6,7].

Condutividade em semicondutores

A resistividade de um semicondutor deve ser entendida como a dificuldade dos portadores de carga (que podem ser elétrons ou buracos) para o movimento através do material. De modo geral, a resistividade de um semicondutor pode ser descrita pela equação [8]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (1)$$

Onde: ρ é a resistividade elétrica do material (normalmente expressa em ohm.cm), σ é a condutividade elétrica (inverso da resistividade), μ_n é a mobilidade eletrônica e μ_p é a mobilidade para o deslocamento dos buracos. Normalmente, uma das contribuições é majoritária e a outra pode ser desprezada.

Supondo que os portadores majoritários são elétrons (caso de grande parte dos semicondutores óxidos), dois fatores são fundamentais nas propriedades de transporte elétrico: a concentração de elétrons e sua mobilidade através do material. A concentração de elétrons pode ser entendida pela seguinte equação [8]:

$$n = \int_{E_c}^{E_{top}} N(E).F(E).dE \quad (2)$$

Onde: $N(E)$ é a densidade de estados e $F(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

Assim, a concentração de elétrons livres é dada pelo produto da densidade de estados pela estatística de Fermi-Dirac (probabilidade de ocupação dos estados). No caso de um semicondutor intrínseco, existe uma simetria em relação à posição do nível de Fermi no centro da banda proibida, que se desloca para a parte superior no caso de um semicondutor dopado com impurezas doadoras. Ou seja, um material do tipo n desloca toda a distribuição de portadores para a parte superior. O nível de Fermi se desloca para a posição inferior no caso de um material do tipo p, que foi dopado com impurezas aceitadoras.

Ainda que um semicondutor possa ter uma alta concentração de portadores de carga, gerada principalmente pela dopagem, a mobilidade pode ser baixa e, assim, ter influência decisiva na resistividade do semicondutor. Em um semicondutor cristalino ou em um material cujos grãos são grandes

o suficiente para que a ordem de longo alcance seja o fator mais relevante, a mobilidade é dominada pelos mecanismos de espalhamento do volume. Os espalhamentos mais importantes ocorrem por impurezas ionizadas e por fônons (vibrações da rede). A mobilidade dos portadores (μ_{bulk}) por causa desses mecanismos pode ser definida por:

$$(\mu_{bulk})^{-1} = (\mu_{ii})^{-1} + (\mu_{po})^{-1} \quad (3)$$

Onde: μ_{ii} é a contribuição para a mobilidade em razão do espalhamento das impurezas ionizadas e μ_{po} é o termo de mobilidade em razão do espalhamento polar ótico (vibração da rede – fônons).

A **Figura 1** ilustra o movimento de um portador de carga negativo (elétron) e o efeito desses dois tipos de espalhamento, que causam dificuldades ao movimento do elétron.

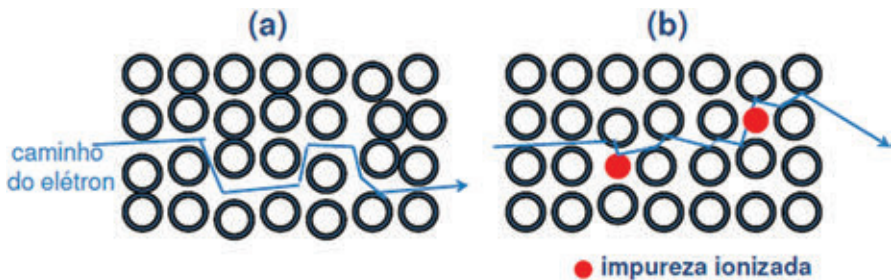


Figura 1. Fenômenos de espalhamento do elétron no volume de um semicondutor (a) vibrações da rede (fônons); (b) impurezas ionizadas.

À medida que os cristalitos vão diminuindo, existe um crescimento da importância relativa do espalhamento no contorno de grão e uma diminuição dos termos, por causa dos mecanismos internos ao grão.

Filmes finos de óxidos semicondutores, produzidos por processos químicos ou físicos, podem ser nanocristalinos, como é o caso de SnO_2 depositado via *sol-gel-dip-coating*. As dimensões nanoscópicas das unidades básicas que se revelam pelo refinamento de dados de difração de raios X ou por imagens microscópicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou força atômica (AFM), indicam que esses filmes são compostos basicamente por uma grande quantidade de cristalitos. Dentro de cada cris-

talito os átomos são arrançados de maneira periódica, permanecendo com a mesma estrutura cristalina do cristal macroscópico (cassiterita, no caso de SnO_2) e podem ser considerados como pequenos cristais isolados. As regiões entre cristalitos adjacentes podem ser consideradas contornos de grão [1], já que se trata de materiais nanoestruturados, com dimensões reduzidas de suas unidades básicas (partículas de tamanhos nanométricos). Ainda que possa haver diferenças entre as dimensões do grão metalúrgico, e a unidade cristalográfica, do ponto de vista do espalhamento eletrônico adotamos a menor unidade como parâmetro mais importante. Assim, neste trabalho, usaremos os termos cristalito e grão como sinônimos, indicando a menor unidade, cujo contorno (“de grão”) leva a um alto espalhamento de elétrons.

Para se ter uma ideia da importância do termo de espalhamento no contorno de grão, consideremos um material composto de cristalitos hipoteticamente esféricos, de 5 nm de tamanho médio. Um diagrama esquemático desta situação é mostrado na **Figura 2**, em que uma avaliação da área interfacial (A_s) daria $1,2 \times 10^7 \text{ cm}^2$ por cada cm^3 do material. A relação entre área interfacial por unidade de volume diminui à medida que o cristalito aumenta. Isso é o que normalmente ocorre, por exemplo, quando o filme é submetido a um tratamento térmico adequado. Para um tamanho de grão de 20 nm, $A_s = 3,1 \times 10^6 \text{ cm}^2$. Isso é uma evidência clara do aumento da relevância do espalhamento no contorno de grão em materiais nanométricos, o que se torna mais relevante quanto menor o cristalito. Além disso, o crescimento do cristalito faz com que os átomos localizados no contorno de grão possam passar a fazer parte do *bulk*, conforme está exemplificado na **Figura 2**. Com isso, alteram-se fatores relevantes para o espalhamento eletrônico no contorno de grão, tais como a largura da região de depleção e a altura da barreira de potencial, conforme será abordado a seguir.

O contorno de grão é uma estrutura complexa constituída por uma pequena camada de átomos desorientados, devido à transição entre diferentes orientações nas vizinhanças dos cristalitos. Isso leva a uma grande quantidade de defeitos, em razão, principalmente, de ligações atômicas incompletas. Na camada de depleção do grão ocorre uma maior adsorção de oxigênio, resultando em uma concentração de armadilhas com densidade de cargas Q_{trap} . Nesse caso, pode ser definida uma quantidade adimensional X [9,10], dada pela equação 4, a seguir, que representa a razão de carga aprisionada (Q_{trap}) no contorno de grão, em relação à carga total disponí-

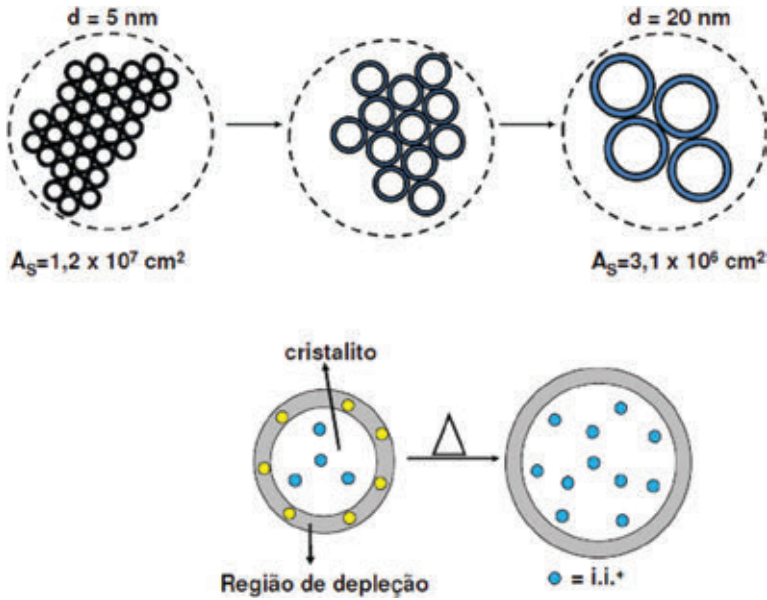


Figura 2: Superior: exemplo de diminuição da área interfacial em razão do crescimento do cristalito. Inferior: mudança da posição relativa de impurezas em razão do tratamento térmico.

vel no cristalito, ou seja, X é a relação da região de depleção pelo tamanho total do cristalito[9].

$$X = \frac{Q_{trap}}{t_c N_d} \quad (4)$$

Onde: t_c é o tamanho médio do cristalito e N_d é a concentração de portadores na região interna dos cristalitos.

O transporte elétrico em filmes finos policristalinos desses óxidos está relacionado aos mecanismos de espalhamento de portadores de carga na região interna dos cristalitos (*bulk*) e na região do contorno de grão [11]. Essas duas contribuições podem ser consideradas separadamente, desde que as dimensões dos cristalitos não sejam muito reduzidas [9]. Em casos em que as dimensões são muito reduzidas, essas regiões se sobrepõem e é preciso um formalismo diferente para se estudar o transporte elétrico, como acontece em nanotubos de carbono [12]. Porém vamos nos ater ao caso em que há possibilidade de separação entre essas contribuições, ainda que, neste tratamento, possam ter pesos completamente distintos.

Filmes óxidos transparentes possuem uma grande quantidade de defeitos pontuais (vacâncias e íons intersticiais, além de impurezas, que podem até ser introduzidas propositalmente – dopagem) [13], que são geralmente ionizados e se tornam fortes centros de espalhamento de portadores de carga [13]. O espalhamento causado pelas vibrações da rede (espalhamento polar ótico) torna-se importante com o aumento da temperatura [13,14].

A *região do contorno de grão* é caracterizada pelo espalhamento de portadores no contorno de grão. O processo de aprisionamento de carga na região do contorno de grão cria uma barreira de potencial, que, em última análise, diminui a mobilidade eletrônica. No caso específico de SnO_2 , na região do contorno de grão existem vários mecanismos que podem ser responsáveis pela diminuição da barreira de potencial no contorno de grão: adsorção de oxigênio, presença de vacâncias na camada mais externa, aplicação de um campo elétrico. No caso da adsorção de íons de oxigênio, responsáveis pela captura de elétrons da banda de condução, ocorre um aumento da magnitude das barreiras de potencial entre cristalitos, e, em razão da grande quantidade de grãos, torna-se o mecanismo mais relevante para o espalhamento de elétrons. O valor da altura dessa barreira de potencial para materiais com cristalitos de dimensões nanoscópicas em geral é alto, variando entre 0,6 e 1,2eV [15-17].

A resistividade total (ρ) pode ser vista como a média ponderada das contribuições destas duas regiões (região do *bulk* (ρ_{bulk}) e da região do contorno de grão (ρ_g)) [9]:

$$\rho = (1-X)\rho_{\text{bulk}} + X\rho_g \quad (5)$$

Filmes finos de óxidos podem apresentar alta resistividade, por causa principalmente do tamanho nanoscópico dos cristalitos. Isso leva a um fator Q_{trap} (equação 4) com valor alto, aumentando também o fator X . Pode-se perceber pela equação (5) que, com um número alto para X (valor próximo de 1), a principal contribuição para o valor da resistividade total (ρ) nesses filmes se deve à região do contorno de grão.

No caso de SnO_2 , cada cristalito apresenta uma condução do tipo n em razão da presença de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de Sn [18,19]. A dopagem com doadores de carga pode aumentar ainda mais essa condução do tipo n [20,21]. No entanto, a dopagem com íons terras-raras pode aumentar significativamente a resistividade do material, pois em geral terras-raras estão no estado trivalente, como, por exemplo, Er^{3+} ou Eu^{3+} . Ao

entrar na rede cristalina do óxido, em substituição a Sn^{4+} , agem como aceitadores, levando a uma grande compensação de carga com o excesso de cargas negativas que existe naturalmente no material. Oxigênio pode ser adsorvido nos contornos de grão principalmente como O^- [22]. A concentração de portadores na região neutra (N_d) é menor que a concentração efetiva de portadores (N_a), pois alguns portadores são aprisionados pelos íons de oxigênio na região do contorno de grão. Dados de resistividade em função da temperatura simulados anteriormente [10] fornecem o valor de X entre 0,1 e 0,5, indicando que, embora a fração de carga aprisionada seja alta, no caso em que as dimensões do cristalito sejam da ordem de 20 nm, eles não estão completamente depletados, justificando o tratamento no qual há separação entre região do volume (*bulk*) e região do contorno de grão. N_a é ligeiramente menor que N_d para todas as situações mostradas dos dados simulados de resistência em função da temperatura [11], tanto no escuro quanto sob incidência de luz monocromática (305 nm, de uma fonte de Hg) [23].

Adsorção de oxigênio em filmes finos de óxidos condutores

Uma das principais aplicações de filmes finos de SnO_2 e de outros óxidos é como sensor de gás. Isso é por causa da facilidade na mudança de sua condutividade em presença de um gás combustível [4]. Recentemente [2], foi reportado a boa performance de um sistema $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ nanocristalino, preparado via sol-gel, em que as propriedades estruturais similares (tanto SnO_2 como TiO_2 exibem estrutura rutilo e pertencem ao grupo espacial $\text{P4}_2/\text{mm}$) e a existência de um gap de miscibilidade colaboram para a constituição da liga e de suas propriedades elétricas.

Para se entender o fenômeno de mudança na condutividade, considere-se, por exemplo, SnO_2 na presença de ar atmosférico, quando ocorre a adsorção de espécies de oxigênio na forma de íons negativos (O_2^- , O^- ou O^{2-}) [22] sobre toda a superfície e contorno de grão (regiões constituídas por camadas de átomos desorientados). Átomos de oxigênio dissociados na forma de espécies iônicas são adsorvidos nessas regiões, removendo elétrons livres da banda de condução e formando um espaço de cargas associado a uma barreira de potencial. A altura desta barreira depende da concentração de equilíbrio das espécies de oxigênio adsorvidas. A **Figura 3** mostra um diagrama esquemático de um cristalito de dimensão média de 20 nm, e da formação da barreira de potencial (Schottky) na interface.

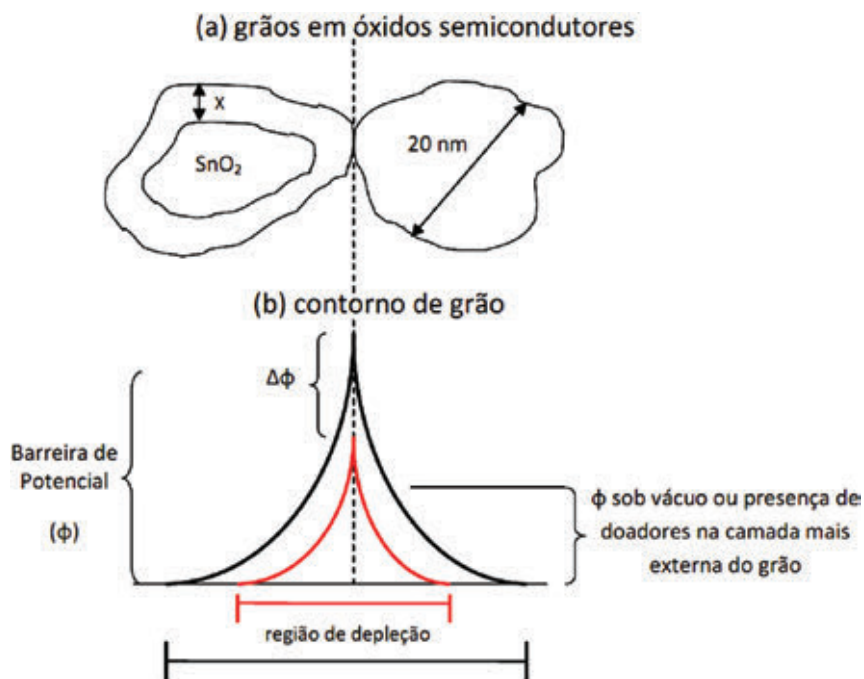


Figura 3. (a) Diagrama esquemático que mostra cristallitos de formato arbitrário e tamanho médio para cristallito de SnO_2 da ordem de 20 nm. x é a largura da região de depleção no contorno de grão; (b) diagrama esquemático da barreira de potencial unidimensional, onde ϕ é a energia da barreira.

A **Figura 4** mostra um diagrama esquemático dessa barreira de potencial, considerando a presença em série dessas barreiras e ilustrando sua influência para o transporte elétrico unidimensional. Na **Figura 4a**, os grãos têm dimensões grandes o suficiente para que a região interna não esteja completamente depletada. Assim, o estudo do transporte elétrico tem necessariamente de ser separado em duas regiões: interna ao cristallito e superficial, na região de depleção do contorno de grão. São mostrados também os níveis de energia para os elétrons, que leva a uma distribuição acima da banda de condução. Na **Figura 4b** é mostrado um efeito de diminuição da barreira, que permite que elétrons localizados em níveis mais altos se sobreponham à barreira. Os vários fenômenos que podem diminuir a altura da barreira de potencial na interface dos grãos serão discutidos na sequência do texto. Na **Figura 4c** as dimensões dos nanocristallitos se tornaram tão

pequenas que não é mais possível caracterizar um efeito de *bulk*, ou seja, a região interna do cristalito está completamente depletada. Na **Figura 4d** mostra-se o efeito de diminuição da barreira para esse caso.

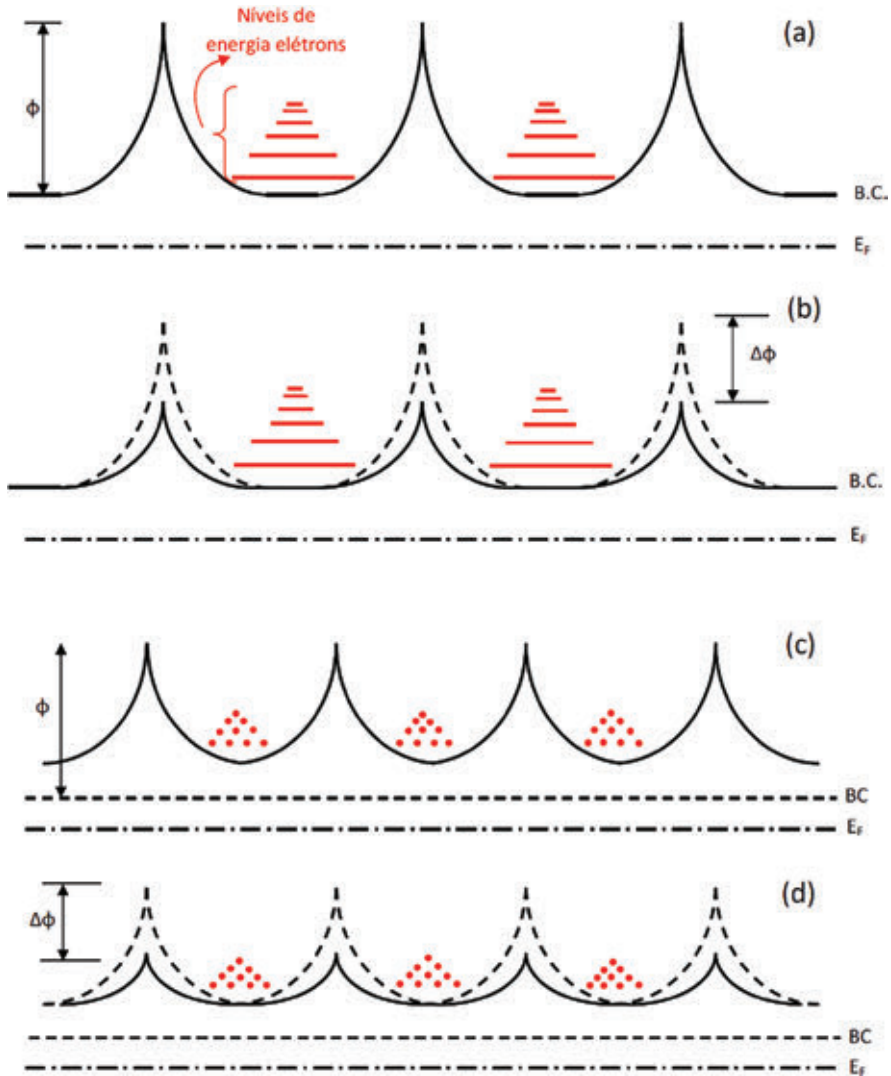
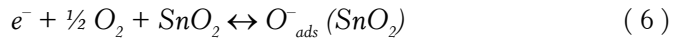


Figura 4. Diagrama esquemático que mostra a formação da barreira de potencial (Schottky) para o transporte elétrico unidimensional. Em vermelho estão mostrados qualitativamente os níveis de energia eletrônico na banda de condução (B.C.) (a) grãos de dimensões suficientes para que a região interna não esteja completamente depletada; (b) mesma situação de *a*, com efeito de diminuição da barreira; (c) dimensões de grãos com região interna completamente depletada; (d) mesma situação de *c*, com efeito de diminuição da barreira

Estudos recentes usando a técnica de estrutura fina da absorção de raios X estendidos (*Extended X-ray absorption fine structure* – EXAFS) e absorção de raios X nas proximidades da borda (*X-ray absorption near edge spectroscopy* – XANES) por uso de radiação Síncrotron em amostras de SnO_2 dopadas com Sb [20] mostraram que a localização do íon de Sb se dá nas proximidades da superfície do grão. Essa localização poderia explicar porque os dados obtidos na borda K do Sn são menos sensíveis à presença de vacâncias de oxigênio, ao passo que a borda K do Sb age como uma sonda de melhor sensibilidade para detectar a presença dessas vacâncias. De modo geral, os resultados indicam que amostras altamente dopadas possuem grãos nanoscópicos com dopagem de antimônio no estado de oxidação Sb^{5+} , localizado em um sítio substitucional a Sn^{4+} , situado preferencialmente nas proximidades do contorno de grão. Além disso, a dopagem com Sb leva a um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, o que ajuda a aumentar a concentração de portadores de carga. Considerando somente a contribuição dos portadores de carga, a amostra deveria ter sua resistividade substancialmente diminuída pela alta dopagem, pois a concentração de elétrons livres é aumentada substancialmente, conforme obtido na aplicação da teoria de Drude [24] a dados de refletância no infravermelho [25]. No entanto, isso não é observado [20,23]. Este quadro é consistente com uma baixa mobilidade por causa do espalhamento no contorno de grão, associado com suas dimensões nanoscópicas. O leve aumento na condutividade com aumento da concentração de dopante do tipo n, como Sb^{5+} , é em razão das vacâncias de oxigênio em torno dos íons Sb^{5+} , na camada adjacente ao contorno de grão. Essas vacâncias compensam as espécies adsorvidas e o resultado geral é a diminuição da barreira de potencial (**Figura 4b**), aumentando a mobilidade dos portadores de carga.

Torna-se claro, portanto, que a detecção dos gases nos dispositivos sensores está profundamente relacionada às propriedades do arranjo estrutural das nanopartículas de SnO_2 . Como os elétrons da banda de condução do material são removidos na presença de espécies de oxigênio, há um aumento na resistividade, o que está ligado à diminuição do número de portadores de carga, assim como ao aumento da barreira de potencial e/ou região de depleção o que afeta a mobilidade eletrônica. No entanto, em presença de um gás combustível, o oxigênio adsorvido reage com esse gás e libera elétrons para a banda de condução, o que diminui a altura da

barreira de potencial, proporcionando um aumento na condutividade. Essa variação da condutividade em presença de uma atmosfera diferente é a forma básica de detecção do gás. De modo geral, a adsorção pode ser explicada em razão das reações das espécies de oxigênio com elétrons (e^-) sobre a superfície e contorno de grão do material policristalino. As reações destes portadores de carga com oxigênio podem ser representadas pela equação 6:



Onde: $O_{ads}^-(SnO_2)$ representa íons de oxigênio adsorvidos, carregados negativamente. Independentemente de se considerar o cristalito ou o grão metalúrgico como a unidade básica de espalhamento, o contorno de grão é o mecanismo dominante e a região de depleção pode se tornar tão larga como metade do tamanho do cristalito [4].

Isso é mostrado claramente nas **Figuras 4c e 4d**. A mobilidade por cauda do espalhamento no contorno de grão tem a seguinte forma geral [9,11,21,26]:

$$\mu_{GB} = CT^{-y} \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (7)$$

Onde: C é uma constante que depende do tamanho médio do grão e da massa efetiva do elétron, e ϕ a barreira de energia no contorno de grão, conforme mostrado na **Figura 3**.

O valor do expoente y depende da estatística de equilíbrio da qual a expressão é derivada, variando de $\frac{1}{2}$ [11] a 1 [9]. A **Figura 5** ilustra comportamentos típicos de resistividade em função da temperatura (abaixo da temperatura ambiente) para óxidos semicondutores. A curva preta é o caso mais geral, ou seja, conforme a temperatura é abaixada, a diminuição de portadores acontece estatisticamente pelo abaixamento da energia térmica. No entanto, o comportamento ilustrado pela curva vermelha também é possível, principalmente para grãos de dimensões nanométricas, uma vez que a mobilidade é altamente dominada pelo espalhamento no contorno de grão. Considerando o caso em que o semicondutor é altamente degenerado, que acontece frequentemente em razão do excesso natural de doadores de elétrons em SnO_2 , a concentração de elétrons praticamente não varia com a temperatura. Assim, o aumento na mobilidade com o abaixamento da temperatura, previsto pela equação 5, leva a uma diminuição na resistividade a baixa temperatura.

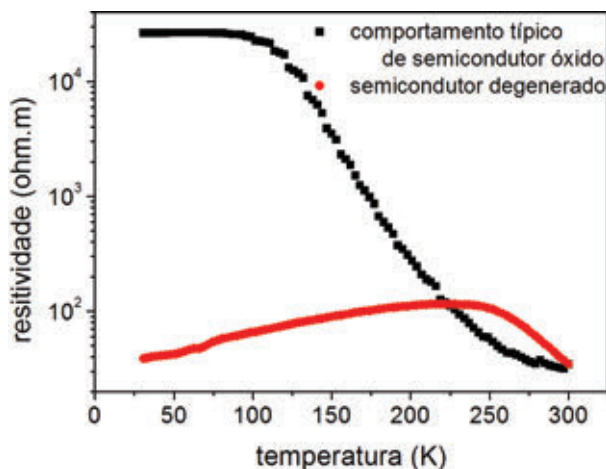


Figura 5. Comportamentos típicos de resistividade para óxidos semicondutores, com diminuição da resistividade a baixa temperatura (efeito do espalhamento no contorno de grão para concentração fixa – semicondutor altamente degenerado) e com aumento de resistividade a baixa temperatura (captura de elétrons é o dominante – efeito mais comum).

Mecanismos de transporte elétrico acima da temperatura ambiente

O mecanismo de transporte elétrico no material nanocristalino é fundamentalmente dominado pelo espalhamento no contorno de grão, concomitante com a expansão da região de depleção até a possível depleção completa do cristalito. Assim, a determinação da forma pela qual os portadores de carga passam pela barreira de potencial passa a ser extremamente relevante. Na região do contorno de grão, destacam-se os mecanismos de emissão Schottky e de tunelamento [27]. Esses mecanismos são a base de funcionamento de varistores, uma aplicação de óxidos como ZnO [28,29] e SnO₂ [30]. No entanto, a aplicação de campos elétricos altos pode levar a um importante mecanismo de transporte elétrico na região do *bulk*, que é o efeito Poole-Frenkel. A identificação desses mecanismos de transporte acima da temperatura ambiente não é uma tarefa fácil, pois processos diferentes podem mostrar dependências similares com o campo elétrico, o que leva a uma sobreposição de contribuições [31]. Sob a influência de um campo elétrico aplicado, elétrons, buracos e íons podem migrar, aumentando o valor da corrente medida. A relação entre a densidade de corrente

(J) e o campo elétrico aplicado (E) é frequentemente não ôhmica, e, com exceção do tunelamento, os mecanismos de condução são ativados termicamente [27].

Emissão Schottky

A emissão termiônica Schottky é caracterizada por uma diminuição da barreira de potencial em uma junção metal-semicondutor, por causa do campo elétrico aplicado [32], em que os elétrons na superfície do metal ou do semicondutor transitam sobre essa barreira atenuada. Para materiais semicondutores nanocristalinos, pode-se fazer uma aplicação do modelo de barreira Schottky de interfaces metal-semicondutor para as barreiras de potencial localizadas no contorno de grão [33,34]. A **Figura 4** também pode ser vista como uma aplicação do efeito Schottky na região entre grãos, onde a barreira ideal é representada pela **Figura 4a**, e a barreira atenuada pelo efeito Schottky pela **Figura 4b**. Assim, o efeito Schottky é responsável por uma diminuição da barreira de potencial formada entre grãos adjacentes, e a condução dos elétrons ocorre sobre essa barreira. A densidade de corrente (J) é expressa de acordo com a equação 8, conhecida como equação de Richardson-Schottky [35].

$$J = A_R T^2 \exp \frac{-(\phi - \beta_s E^{1/2})}{k T} \quad (8)$$

Onde: T é a temperatura, ϕ é a altura da barreira de potencial, β_s é o coeficiente de emissão Schottky, E é o campo elétrico aplicado, k é a constante de Boltzmann, e A_R é a constante de Richardson, que é dada pela equação 9.

$$A_R = \frac{4\pi m^* q k^2}{h^3} \quad (9)$$

Onde: m^* é a massa efetiva do elétron na banda de condução, sendo dada para SnO_2 por $0,3 \cdot m_0$ [19], q é a carga do elétron e h é a constante de Planck.

Aplicando $\ln$ dos dois lados da equação 9, chega-se a:

$$\ln J = \ln A_R T^2 - \frac{\phi}{k T} + \frac{\beta_s}{k T} E^{1/2} \quad (10)$$

Nota-se claramente pela equação 10 que um material dominado pela emissão Schottky apresentará um comportamento linear no gráfico de $\ln J \propto E^{1/2}$, em que a tangente fornece o parâmetro β_s e o coeficiente linear fornece a estimativa do valor ϕ .

Tunelamento

O tunelamento envolve transporte de cargas por um isolante separado por dois condutores extremamente próximos. Esse é frequentemente o caso dos materiais nanocristalinos, pois considerando a região de depleção no contorno de grão como isolante, têm-se duas regiões semicondutoras bastante próximas. Além disso, a largura da região de depleção é comumente estreitada pela localização de íons doadores na região mais externa do grão [20], tornando a distância para o tunelamento dos elétrons ainda mais curta. Se o valor de energia de polarização for alto e a barreira estreita o bastante, o elétron penetra horizontalmente pela barreira de potencial. Esse efeito não pode ser explicado pela mecânica clássica, pois é um fenômeno quântico, em que a função de onda de um elétron no *bulk* se estende até o contorno do grão. Se o contorno de grão for estreito o suficiente (por volta de 30 Å) [27], a função de onda desse elétron pode se estender até o grão adjacente. A equação 11 representa o mecanismo de tunelamento.

$$J = J_0 E^2 \phi^{-1} \exp \frac{-[B_T (q \phi)^{3/2}]}{E} \quad (11)$$

Onde: J_0 é dado por $J_0 = q^2 / (8\pi h)$, e $B_T = [8\pi (2m_0)^{1/2}] / (3 h q)$ [27].

Em razão da dificuldade de se isolar os mecanismos de transporte elétrico, já que eles tendem a se sobrepor, pequenos desvios de linearidade nas curvas de corrente-voltagem podem justificar a existência desse mecanismo [36]. A avaliação qualitativa do mecanismo de tunelamento também é feita pelo ajuste de dados no gráfico $\ln J/J_0 \propto E^{1/2}$, de forma a poder comparar o formato da curva desse mecanismo com o formato da curva do mecanismo Schottky.

Emissão Poole-Frenkel

O efeito Poole-Frenkel é caracterizado pelo abaixamento da barreira de potencial de ionização quando existe a interação com um campo elétrico forte. Cargas aprisionadas dentro do *bandgap* do material localizadas em

níveis de energia característicos de doadores podem ser transferidas para a banda de condução por processos de emissão interna. Com a aplicação de um campo elétrico, as bandas de energia se distorcem assimetricamente, e os elétrons aprisionados, localizados nos níveis mais externos da impureza, podem escapar por ativação térmica sobre a barreira de energia, que é fortemente reduzida pelo entortamento propiciado pelo campo elétrico. Isso reduz a energia de ionização (E_d) necessária para ionização da impureza. A **Figura 6** mostra um diagrama esquemático do efeito Poole-Frenkel.

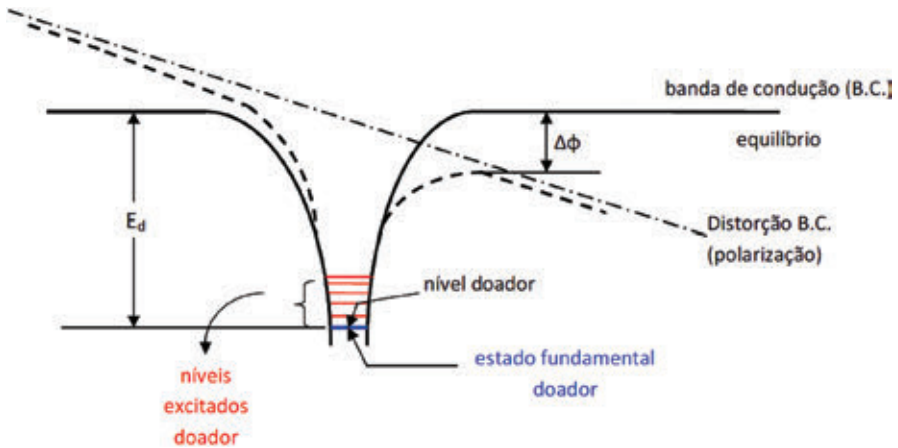


Figura 6. Efeito Poole-Frenkel com um nível característico de doador. E_d representa a barreira de potencial de ionização e $\Delta\Phi$ a diminuição da barreira quando é aplicado um campo elétrico.

De modo simplificado, pode-se representar o mecanismo de emissão Poole-Frenkel na dependência da densidade de corrente com o campo elétrico e temperatura através da equação 12 [27].

$$J = C E \exp \frac{-(E_i - \beta_{PF} E^{1/2})}{k T} \quad (12)$$

Onde: C é uma constante, E_i é a energia de ionização do centro coulombico e β_{PF} é a coeficiente de emissão Poole-Frenkel.

Óxidos semicondutores podem apresentar esse tipo de mecanismo quando submetidos a alto campo elétrico [17], levando a diferentes coeficientes angulares na curva de $\ln J \propto E^{1/2}$.

Emissão em semicondutores óxidos dopados com íons terras-raras

Esta seção traz uma breve descrição das propriedades ópticas de íons terras-raras, especialmente os mecanismos de excitação e emissão dos íons Er e Eu quando incorporados em matrizes semicondutoras oxidadas. Nas seções a seguir, as principais transições radiativas podem ser acompanhadas com mais detalhes, pois são descritas as regras de seleção de paridade para as transições por dipolos elétricos e magnéticos dos íons terras-raras.

De acordo com a IUPAC, além do ítrio e escândio, de números atômicos 21 e 39, os elementos pertencentes à série dos lantanídeos, são caracterizados pelo preenchimento incompleto da camada 4f, são conhecidos como terras-raras. A configuração eletrônica destes elementos é equivalente à configuração do Xe mais n elétrons da camada 4f, com n variando de 1 a 14. Em seus estados triplamente ionizados, os terras-raras possuem a configuração $4f^n 5s^2 5p^6$, em que o número de elétrons da camada 4f varia de 1 para Ce^{3+} até 13 para Yb^{3+} . Apesar de o nome terras-raras dar a impressão de que esses elementos são escassos na natureza, na verdade são muito abundantes. Tal denominação é decorrente da viabilização econômica de sua exploração a partir de seus minérios.

A configuração eletrônica idêntica de suas camadas externas baseiam muitas das aplicações dos terras-raras na indústria, permitindo sua utilização em ligas metalúrgicas. No entanto, a exploração de propriedades individuais de íons terras-raras vem propiciando aplicações mais sofisticadas, principalmente no campo da óptica. As propriedades luminescentes destes íons permitem sua aplicação em lasers, diodos emissores de luz (LEDs), guias de onda, amplificadores ópticos, imagens biomédicas, entre outras diversas aplicações em fotônicas [37,38].

A luminescência advinda de transições intra-4f de íons terras-raras trivalentes, incorporados em matrizes semicondutoras, tem despertado grande interesse nas últimas décadas. Particularmente no caso do íon Er^{3+} , a emissão devida ao decaimento radiativo entre o primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ e o estado fundamental $^4I_{15/2}$, que ocorre em aproximadamente 1540 nm, coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica (SiO_2). Essa feliz coincidência permite, através do desenvolvimento de dispositivos amplificadores ópticos à base de Er, a obtenção de maior

eficiência para o transporte de sinal entre longas distâncias, minimizando efeitos de absorção pelas paredes da fibra. Esses amplificadores ópticos à base de Er (EDFA – *Erbium doped fiber amplifier*), quando inseridos dentro da fibra, possibilitam a realimentação do sinal e sua consequente operação contínua, dispensando sucessivas conversões entre sinal óptico e elétrico e vice-versa, o que acarretaria uma perda de eficiência [39,40].

Outra aplicação é a confecção de mostradores (*displays*) eletroluminescentes, cujo mercado tem se mostrado favorável a investimentos cada vez maiores [41,42]. A meta principal destas tecnologias é a produção de *displays* coloridos, em que cada pixel é formado por uma determinada cor, controlada pela polarização adequada. Um considerável progresso no desenvolvimento de LEDs e *displays* de plasma foi observado nos últimos anos, potencializando a geração de novos *displays*, fruto do desenvolvimento no processamento de diversas nanoestruturas.

Várias matrizes semicondutoras vêm sendo utilizadas para a dopagem com Er^{3+} , por exemplo, o Si [43-45], o Ge [46,47], e o GaAs [48-51], entre outras. Porém a introdução dos terras-raras nessas matrizes semicondutoras tem um fator negativo, que é o *quenching* da luminescência, ou seja, a eliminação da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, exigindo baixas temperaturas para uma operação eficiente. Este efeito foi observado principalmente em semicondutores de *bandgap* estreito, como o Si [39]. Assim, desde a década de 1990, a dopagem em semicondutores de *bandgap* largo passou a ser atraente, pois o *bandgap* do semicondutor é inversamente proporcional ao *quenching* da luminescência [52]. Em semicondutores de *bandgap* largo, os efeitos do *quenching* da luminescência com a temperatura são reduzidos, como, por exemplo, em GaN [53], em que a dopagem com Er^{3+} e Eu^{3+} mostrou emissão de luz eficiente desde o infravermelho até o azul. Portanto, os óxidos semicondutores, incluindo a matriz semicondutora SnO_2 (tipo-n com *bandgap* de aproximadamente 3,6eV), caracterizada por alta refletividade no infravermelho e transparência no visível, acima de 90% [54,55], pode ser combinada com a emissão dos terras-raras para a produção de dispositivos de comunicação óptica [56]. O uso de tais matrizes de *bandgap* largo pode contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias.

O controle e interesse pela síntese de nanoestruturas vêm ganhando cada vez mais destaque em razão da possibilidade de contar com novas proprie-

dades decorrentes de efeitos de confinamento quântico [57]. Portanto, com o controle do tamanho das nanopartículas, bem como o desenvolvimento de semicondutores de baixa dimensão, unidimensionais (1D), como, por exemplo, nanofios, caracterizados por maior cristalinidade e poucos contornos de grão; além de desenvolver e aprimorar os mecanismos de crescimento, obtêm maior eficiência quântica de luminescência, e também alta resolução em *displays* [58,59]. Diversos tipos de nanofios cristalinos de semicondutores óxidos têm sido sintetizados [60], como ZnO [61], SnO₂ [62], MgO [63] e SiO₂ [64], entre outros.

Atualmente, nanofios de semicondutores óxidos vêm sendo dopados com os íons terras-raras Er e Eu. Dopagem com Er e emissão em 1500 nm foi observado através de sua incorporação em nanofios de SiO₂, por meio de implante por íons ou mediante a utilização de Er como catalisador [65]. Sinais característicos de emissão de Eu em torno de 615 nm foram observados pela síntese e dopagem com Eu durante o processo de crescimento nanofios de ZnO [66], bem como do dopante Er via processos de implante por íons [67]. O desenvolvimento e a aplicação como dispositivos eletroluminescentes são de grande interesse para a indústria optoeletrônica, tanto para o a produção de novos *displays* como para dispositivos que operem em regiões de interesse específico no espectro eletromagnético, como janelas de comunicação óptica na região do infravermelho próximo [57].

Vários dispositivos eletroluminescentes vêm sendo construídos explorando as transições dos íons Er³⁺ e Eu³⁺, inseridos nos semicondutores óxidos SnO₂ e ZnO [67], bem como processos de recombinação de excitons em heterojunções à base de SnO₂ [68] e hospedeiros de ZnO [69]. Assim, diversas aplicações optoeletrônicas podem ser alcançadas [70]. Um exemplo de dispositivo eletroluminescente pode ser visualizado na **Figura 7**.

De forma geral, como mostra a **Figura 7**, um dispositivo eletroluminescente pode ser representado pelas seguintes camadas: um substrato, a camada ativa luminescente envolvida pelo eletrodo transparente, normalmente ITO (dióxido de estanho dopado com índio) e outro eletrodo. Se necessário, camadas isolantes podem ser usadas para prevenir altas correntes entre as duas camadas condutoras. A camada ativa é a responsável pela emissão de luz quando um campo elétrico é aplicado. Com o desenvolvimento da ciência dos materiais, a camada ativa vem sendo processada tanto na forma de filmes finos como nanofios [67] e heterojunções [68]. O eletrodo transparente é importante para a que a luz emitida possa ser visualizada

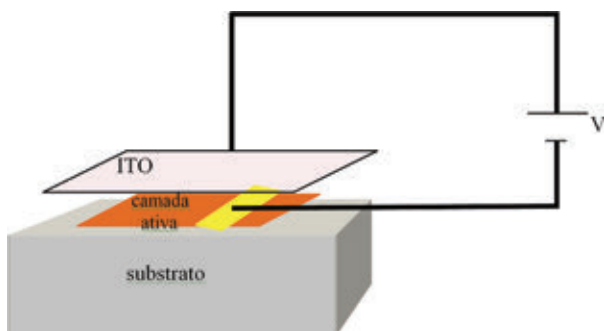


Figura 7. Esquema de um dispositivo de filme fino eletroluminescente.

e quantificada [71]. A eletroluminescência ocorre de duas formas: por injeção e por altos campos.

Um aspecto importante da eletroluminescência de altos campos é a natureza do processo de excitação. Existem duas maneiras para os portadores de carga excitar os dopantes: a) excitação direta por impacto (inelástico); ou b) excitação indireta (o portador de carga incidente excita um centro do tipo aceitador-doador, que subsequentemente o recombina). Nesse caso, a energia de recombinação é transferida para um centro luminescente próximo. Até onde as interfaces são ativas, injeção de tunelamento ou ionização de campo termoassistidas (emissão Schottky) de níveis profundos são os principais processos possíveis de geração de portadores. Esses dois processos são também possíveis no *bulk*, assim como emissão Poole-Frenkel, que é o análogo do *bulk* para emissão Schottky.

Em síntese, a liberação de cargas aprisionadas em estados interfaciais é o principal mecanismo de geração de portadores. A matriz SnO_2 , quando dopada com íons terras-raras, torna-se um isolante elétrico e conserva sua transparência; condições necessárias para a produção deste tipo de dispositivo. Assim, o estudo das propriedades elétricas é fundamental para se entender os mecanismos de excitação elétrica de centros luminescentes.

Propriedades ópticas de alguns íons terras-raras: Er^{3+} e Eu^{3+}

Conforme mencionado, terras-raras são os elementos que pertencem à série dos lantanídeos e que não possuem o preenchimento completo da ca-

mada 4f [72]. Em seus estados trivalentes, os íons terras-raras possuem a configuração $4f^n 5s^2 5p^6$, em que o número de elétrons da camada $4f^n$ varia de 1 para Ce^{3+} até 13 para Yb^{3+} . Assim, Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} possuem as seguintes configurações: $[Xe]4f^{11}$, $[Xe]4f^6$ e $[Xe]4f^{13}$, respectivamente [40]. A camada 4f é fortemente blindada pelas camadas 5s e 5p, as quais são radialmente maiores. Assim, a camada 4f é protegida do campo elétrico de átomos vizinhos, e o efeito desse campo elétrico sobre elétrons 4f é pequeno. Como consequência da pequena influência do campo cristalino, os níveis de energia dos íons terras-raras não variam apreciavelmente com a matriz hospedeira [72].

Nos terras-raras, como se trata de átomos multieletrônicos, as interações coulombicas são fundamentais para descrever os estados de energia, além de correções referentes a interações do momento angular de spin e momento angular do orbital (acoplamento spin-órbita) [73]. Os momentos angulares de spin individuais dos elétrons constituem o momento angular de spin total (S). Da mesma forma, é constituído o momento angular orbital total (L). Em razão da interação coulombica, os estados de energia de uma mesma configuração dependem dos valores de S e L, e são degenerados em $(2S+1)$ estados, sendo representados por ^{2S+1}L . A interação spin-órbita forma o momento angular total $J = S + L$. Este acoplamento promove a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de multipletos $^{2S+1}L_J$ (notação usada em espectroscopia)[40].

Assim, o preenchimento da camada 4f pode ser explicado pela regra de Hund, que diz que o estado com os valores máximos de número quântico de Spin (S) e de número quântico orbital (L) possui a menor energia. Além disso, por causa do acoplamento spin-órbita, os termos são subdivididos em níveis $J = L + S, L + S - 1, \dots (L - S)$. Nesta interação L-S, o estado de menor energia é aquele que tem valores máximos de S e L. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo será dado por $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$. Caso contrário, $J = J_{\min} = |L_{\max} - J_{\max}|$ [40,74]. Essa é uma maneira simples de calcular o estado fundamental dos íons e o número possível de configurações $^{2S+1}L_J$ dos íons. A **Tabela 1** traz o preenchimento da camada 4f dos íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} (RE^{3+}), de acordo com a regra de Hund.

Tabela 1. Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund.

RE ³⁺	conf eletr	m _l							S ^a	L ^b	J ^c	^{2S+1} L _J ^d
		-3	-2	-1	0	1	2	3				
Eu ³⁺	4f ⁶	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	⁷ F ₀
Er ³⁺	4f ¹¹	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}
Yb ³⁺	4f ¹³	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	3	7/2	² F _{7/2}

^a S = |Σm_s| com m_s = +1/2 (↑) ou m_s = -1/2 (↓).

^b L = |Σm_l|

^c J = |L - S| (até a metade da camada preenchida), J = L + S (outro caso)

^d Estado fundamental de acordo com a regra de Hund

A **Figura 8** mostra os níveis de energia dos íons Er³⁺ obtidos a partir das correções do estado 4f¹¹ pelas interações coulombiana residual e spin-órbita. O estado fundamental do íon Er³⁺ é quatro vezes degenerado (⁴I), e, por causa da interação spin-órbita, há uma subdivisão em quatro multipletos ⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{9/2}. A figura mostra ainda o desdobramento do nível ^{2S+1}L_J em 2J + 1 níveis, por causa do fraco campo eletrostático em razão da matriz sólida, conhecido como efeito Stark. [75,76]

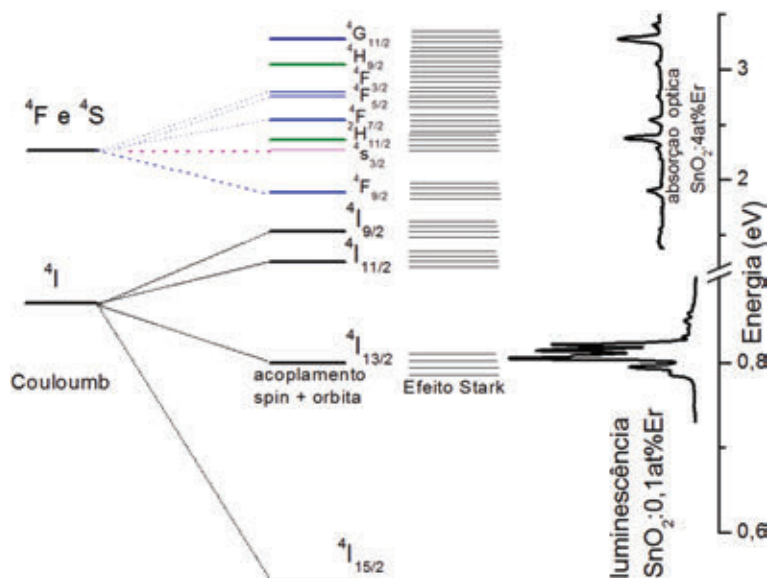


Figura 8. Diagrama com o desdobramento do estado fundamental do íon Er³⁺ corrigido pela interação coulombiana residual, acoplamento spin-órbita e efeito Stark. O número de estados degenerados por causa do efeito Stark é meramente ilustrativo. É mostrado ainda um espectro de fotoluminescência em um xerogel de SnO₂:0,1at%Er, Yb e absorção óptica para um gel seco de SnO₂:4at% Er.

Baseado na regra de Hund para o preenchimento da camada 4f, a **Figura 9** mostra os principais níveis de energia dos íons terras-raras Er^{3+} e Eu^{3+} , conforme cálculos realizados e publicados na referência 74.

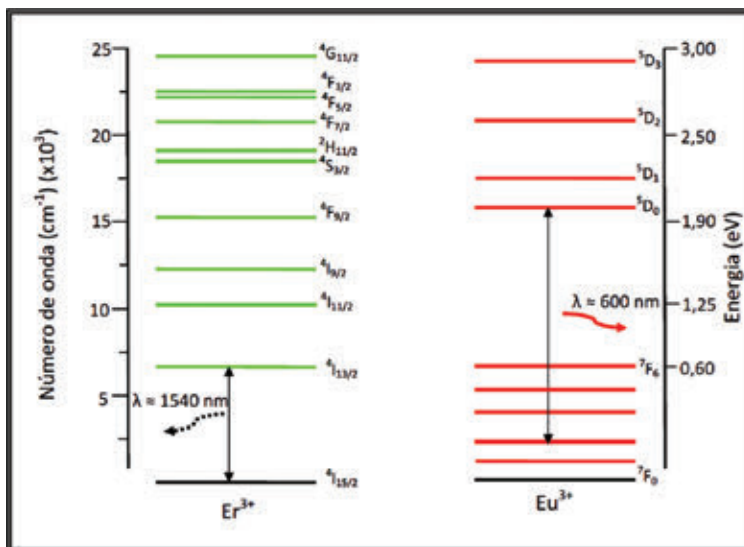


Figura 9. Níveis de energia dos íons terras-raras trivalente Er^{3+} e Eu^{3+} .

Como pode ser visto na **Figura 9**, tanto os íons Er^{3+} quanto Eu^{3+} possuem várias transições em um vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho. Destaca-se para o Er^{3+} a transição do primeiro estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para o fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, por coincidir com o mínimo de absorção de fibras ópticas à base de sílica [39], conforme já mencionado. Quanto ao Eu^{3+} , o nível $^5\text{D}_0$ não degenerado é o principal nível de onde ocorrem emissões. Geralmente, as emissões se dão principalmente nos níveis $^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$), correspondendo ao intervalo entre 570 – 720 nm [77]. Ítérbio trivalente (Yb^{3+}) apresenta uma única transição intra-4f, ao redor de 980 nm, sendo muito utilizado como sintetizador em processos de transferência de energia [78,79].

Regras de seleção

Usando princípios quânticos, pode-se dizer que transições entre estados 4f são proibidas pelas regras de seleção de paridade. No entanto, em um

sólido, o campo cristalino pode ter influência decisiva nas transições entre níveis de energia diferentes, possibilitando até mesmo a quebra dessas regras de seleção [71].

As regras de seleção para as transições eletrônicas especificam quais transições têm taxas tão pequenas que não podem ser observadas normalmente. A descrição mais simples de uma distribuição de carga do átomo considera o átomo como um sistema oscilante, com elétrons de carga e situado a uma distância $\mathbf{r}$ do centro do núcleo. O produto $e \cdot \mathbf{r}$ define o momento de dipolo elétrico $\mathbf{p}$, ou seja, $p = er$, que sofre perturbações do campo cristalino em um sólido [80]. Por meio do momento de dipolo elétrico, pode-se descrever a taxa de transição entre níveis de energia. A função de onda do átomo em uma transição é uma mistura de funções de onda associada a dois estados, correspondentes a dois níveis de energia – E_2 e E_1 , em que o átomo está em uma mistura entre dois estados. Como em uma transição, sua distribuição de carga oscila exatamente na frequência do fóton emitido, $\nu = (E_2 - E_1)/h$. Considerando esses estados finais e iniciais descritos por ψ_f e ψ_i , tem-se o elemento de matriz do momento de dipolo elétrico entre esses estados, definido como [73]:

$$P_{fi} = |\int \psi_f^* e r \psi_i dr| \quad (13)$$

As propriedades de simetria das autofunções no elemento de matriz são responsáveis pelas regras de seleção, considerando a paridade das autofunções. Para que ocorram transições por dipolo elétrico, a paridade da função final deve ser diferente da paridade da autofunção inicial. A paridade das funções de onda atômicas é dada pelo número quântico orbital l , pela relação $(-1)^l$ [80]. Assim, se o número quântico orbital l é par, a função de onda ψ será par, e se l for ímpar, ψ será ímpar. O elemento de matriz dado na equação (13) possui paridade ímpar. Se as funções de onda ψ_f e ψ_i são ambas pares ou ímpares, o integrando terá paridade ímpar e será igual a zero, ou seja, a taxa de transição P é igual a zero.

Portanto, transições por dipolos elétricos são proibidas quando ψ_f e ψ_i possuem a mesma paridade. Em outras palavras, quando $\Delta l = 0$ ou ± 2 . E são permitidas quando $\Delta l = \pm 1$, pois o elemento de matriz P_{fi} é diferente de zero. No caso do íon Er^{3+} a emissão em aproximadamente 1540 nm é originada na transição entre estados $4f$ onde $l = 4$, sendo, portanto, proibida a transição intra- $4f$, pois $\Delta l = 0$.

No entanto, se uma transição é proibida pela emissão de radiação por um momento de dipolo elétrico oscilante, ela é permitida por um momento de dipolo magnético oscilante. Nesse caso, porém, possui probabilidade de ocorrer em até quatro ordens de magnitude menor que transições por dipolo elétrico. Assim, transições por momento de dipolo são permitidas quando $\Delta l = 0, \pm 2$, e não necessitam da influência do campo cristalino [73].

Em um sólido, as interações dos íons livres da camada 4f com o campo cristalino têm um papel importante nas transições entre os níveis de energia nos terras-raras. Ao longo dos anos, foi observado que as transições intra-4f ocorrem principalmente por dipolos elétricos e a regra de seleção proíbe transições entre estados de mesma paridade. Porém Judd [81] e Ofelt [82] explicaram a ocorrência de tais transições pela mistura de estados de paridade oposta, decorrente da influência do campo cristalino dos átomos vizinhos, o que possibilita a transição. Considerando as influências do campo cristalino e interações spin-órbita, as regras de seleção para as transições intra-4f por meio de dipolos elétricos passam a ser permitidas na ausência de simetria de inversão. Tem-se, assim, as seguintes regras de seleção [71]:

$$\Delta J \leq 6, \text{ mas se um dos níveis é } J = 0, \text{ então } \Delta J = 2, 4, 6.$$

$$\Delta L \leq 6$$

$$\Delta S = 0$$

A transição por dipolo elétrico ao redor de 1540 nm do $\text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$ se encaixa nesta explicação, pois essa transição ganha alguma intensidade em razão da interação com o campo cristalino.

Para as transições por dipolos magnéticos, tem-se as seguintes regras de seleção [71]:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ mas transições } 0 \leftrightarrow 0 \text{ são proibidas}$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta S = 0$$

A simetria local do campo cristalino influencia diretamente as regras de seleção. Componentes diferentes do campo do cristal, que estão presentes quando íons terras-raras ocupam um sítio cristalográfico sem simetria de inversão, misturam uma pequena quantidade de funções de onda de paridade oposta (como 5d) nas funções de onda 4f. Dessa maneira, transições 4f ocorrem com alguma intensidade.

Um grupo de espectroscopistas diz que as transições proibidas 4f-4f adquirem alguma intensidade das permitidas 4f-5d [74]. Se existir centro de inversão, as transições dipolares elétricas são proibidas, pois possuem a mesma paridade, ao passo que se não existirem tais centros, as transições são determinadas pela simetria. De forma análoga, transições dipolares magnéticas são proibidas quando existe centro de inversão entre transições de estados de paridades diferentes, enquanto se a simetria não tem centro de inversão, as regras de seleção são determinadas pelo grupo de simetria local do íon no cristal [71,74].

Luminescência em SnO_2 dopados com terras-raras

Em razão da possibilidade de aplicações em diversos tipos de dispositivos opto-eletrônicos, a investigação das propriedades ópticas de dopantes terras-raras em SnO_2 , por meio da síntese e incorporação em SnO_2 , vem ganhando destaque atualmente [59,76,83]. O texto abaixo traz, inicialmente, resultados experimentais de fotoluminescência do íon terra-rara Eu^{3+} incorporado em SnO_2 . A natureza das transições radiativas de íons Eu^{3+} por dipolos elétricos e magnéticos fornecem argumentos físicos que auxiliarão na interpretação dos resultados referentes à localização de íons Eu em SnO_2 .

Medidas de fotoluminescência (PL), também conhecidas como espectro de emissão, foram feitas em xerogéis de SnO_2 dopados com 0,5at% de Eu. A excitação destes íons foi feita com dois comprimentos de onda: 266 nm – bandgap SnO_2 e excitação a 488 nm, a qual é ressonante com a transição $^7\text{F}_2 \rightarrow ^5\text{D}_2$ de Eu^{3+} . Neste último caso, depois de excitado ao nível $^5\text{D}_2$, os elétrons decaem não radiativamente até o nível $^5\text{D}_0$, para depois emitirem segundo as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. São mostradas também de forma resumida as primeiras análises referentes à obtenção de forma pioneira de fotoluminescência de Er na matriz semicondutora dióxido de estanho, especialmente no que diz respeito a sítios de incorporação do íon terra-rara neste semicondutor óxido [79].

A **Figura 10** mostra o espectro de fotoluminescência do xerogel SnO_2 dopado com 0,5at% de Eu, sob excitação a 266 nm e 488 nm, à temperatura ambiente. É importante mencionar a natureza das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (em torno 590 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (em torno de 611 nm). A primeira é uma transição dipolar magnética e sua intensidade pouco varia com mudanças

estruturais ao redor do íon Eu^{3+} , enquanto a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ocorre por dipolos elétricos, sendo muito sensível ao campo cristalino nas vizinhanças do íon [84]. A razão das áreas das bandas de emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, conhecida como razão assimétrica, tende a zero quando o íon está em um centro de simetria, ou seja, em SnO_2 , quando Eu^{3+} é substitucional a Sn^{4+} na rede cristalina.

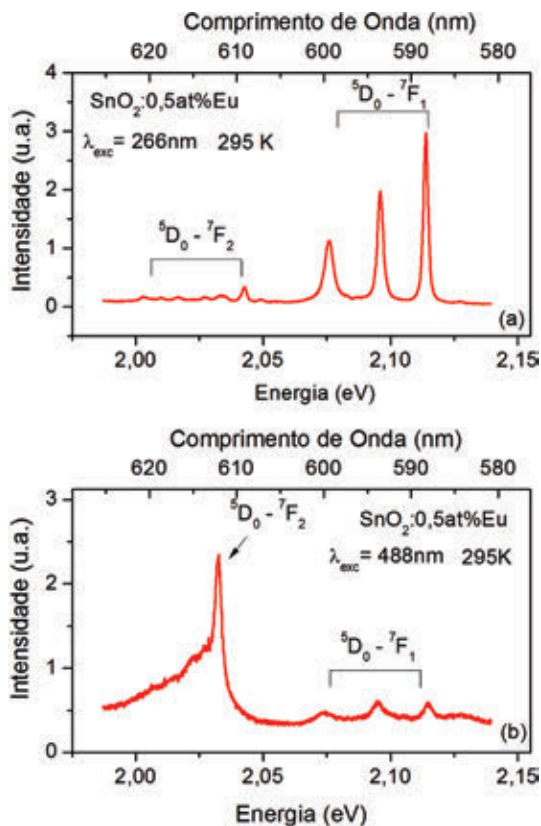


Figura 10. Fotoluminescência para o xerogel SnO_2 dopado com 0,5at% de Eu, sob excitação (a) 266 nm e (b) 488 nm.

Observa-se que a excitação a 266 nm, exposta na **Figura 10a**, produz uma forma bem definida do espectro de luminescência, com picos bem centrados em 587,6, 592,5 e 598,4 nm. Esses picos representam três componentes da emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, em razão do *splitting* do nível $^7\text{F}_1$, resul-

tado da influência do campo cristalino [85]. A emissão $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_2$ possui baixa intensidade, e também apresenta várias componentes, por causa da influência do campo cristalino, com transições entre 607 e 630 nm [84]. Assim, a razão $^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{Do} \rightarrow ^7\text{F}_1$ no espectro da **Figura 10a** é próxima a zero, indicando que Eu^{3+} entra em sítios substitucionais a Sn^{4+} na rede de SnO_2 . Essa conclusão está em bom acordo com trabalhos anteriores [86], e similar aos nossos resultados da dopagem com Er^{3+} [79,87].

No entanto, com excitação direta de íons Eu^{3+} a 488 nm, exposto na **Figura 10b**, a razão assimétrica cresce e a forma da banda se torna um pouco alargada. Isso deve estar ligado ao excesso de dopante nesta amostra (0,5at%), que excede o limite de solubilidade de Eu em SnO_2 , expresso entre 0,05 a 0,06at% [88,89]. Então, o excesso de Eu fica segregado na superfície das partículas, com uma distribuição não homogênea de íons, caracterizando o alargamento referente aos íons Eu^{3+} segregado na superfície das partículas com uma distribuição randômica de primeiros vizinhos. É importante mencionar que o xerogel $\text{SnO}_2:0,1\text{at\%Eu}$ não apresentou sinal de emissão sob excitação a 488 nm, o que pode estar relacionado à pequena quantidade de íons Eu^{3+} na superfície das partículas, uma vez que esse nível de dopagem está mais próximo da solubilidade limite.

Como esse comprimento de onda de excitação não possui energia suficiente para excitação banda-banda, processos de transferência de energia da matriz SnO_2 para íons Eu^{3+} não são possíveis, impossibilitando a observação de emissão por esse mecanismo de excitação. Portanto, podemos concluir que há emissão de Eu^{3+} substitucional a Sn^{4+} , observado pela transferência de energia da matriz $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, sob excitação a 266 nm e também a emissão de Eu^{3+} na superfície das partículas, sob excitação a 488 nm.

A fotoluminescência observada de íons Eu^{3+} em SnO_2 permite de forma bem didática explorar as diferenças de transições por dipolos elétricos e magnéticos quando inseridos em um sólido.

Neste contexto, a obtenção de emissão de luz através de transições internas 4f de Er^{3+} em SnO_2 foi investigada em xerogéis dopados com 0,1at% de Er e Yb, sob três comprimentos de excitação: (a) excitação a 328 nm – coincidente com o bandgap do SnO_2 ; (b) excitação a 525 nm – transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$; e (c) excitação a 980nm – transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do íon Yb^{3+} , como pode ser visto na **Figura 11**.

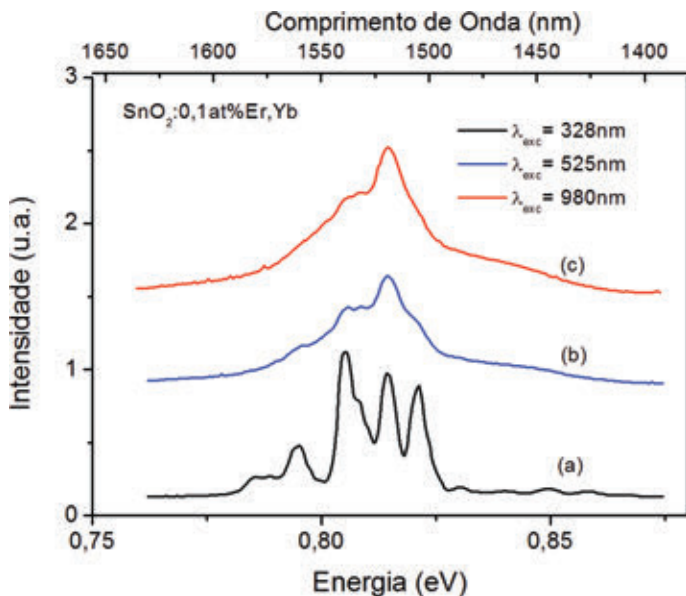


Figura 11. Fotoluminescência para o xerogel SnO_2 : Er,Yb (0,1at%).

(a) Excitação a 328 nm; (b) Excitação a 525 nm; e (c) excitação a 980 nm.

É importante mencionar que a dopagem com 0,1at% já ultrapassou o limite de solubilidade de terras-raras em SnO_2 . Em 11(a), excitando em 328 nm (*bandgap* da matriz SnO_2), ocorrem máximos em 1512, 1525, 1543, 1562 e 1578 nm. Sob excitação a 525 nm, o espectro visto na **Figura 11b** é muito diferente do anterior, mais alargado, com um pico bem definido em 1525 nm.

Esses resultados são similares aos já conhecidos da literatura para outros dopantes terras-raras [77,90], sendo que aqui se referem à incorporação de Er^{3+} em SnO_2 , e, portanto, é possível tirar algumas conclusões da incorporação de Er em SnO_2 . O espectro mostrado na **Figura 11a** é atribuído à substituição de Er^{3+} no sítio de Sn^{4+} na estrutura cassiterita, e em 11(b) a Er^{3+} segregado na superfície das partículas. A **Figura 11c** é referente à excitação feita em 980 nm, cuja emissão do Er^{3+} é observada de forma alargada. Assim, esse espectro é em razão de íons Er^{3+} adsorvidos na superfície das partículas. Portanto, o processo de transferência de energia de Yb^{3+} para Er^{3+} é efetivo somente nos íons segregados no contorno de grão e não em Er^{3+} localizado na matriz [79].

Com o constante desenvolvimento da área de ciência e tecnologia de materiais, é esperado um amplo processamento de novos dispositivos optoeletrônicos. Entender os mecanismos de excitação óptica e/ou elétrica de centros terras-raras em diversas matrizes é fundamental. Assim, abordamos aqui aspectos físicos referentes às propriedades ópticas de íons terras-raras em sua forma livre e quando inseridos em semicondutores óxidos nanoestruturados.

Transporte elétrico fotoinduzido

Óxidos semicondutores podem ser opticamente excitados em regiões apropriadas de temperatura e comprimento de onda, dando origem a um grande aumento em sua condutividade, que pode ser expressa por:

$$\sigma(t) = qn(t) \cdot \mu(t) \quad (14)$$

Onde: $n(t)$ é a concentração de elétrons dependente do tempo, μ é a mobilidade e q é a carga do elétron.

Os dados de luminescência fornecem importantes subsídios para a investigação dos intervalos de energia (comprimento de onda) adequados para se excitar esses materiais. Quando filmes finos de semicondutores são iluminados, normalmente a temperaturas abaixo da ambiente, há um grande aumento em sua condutividade [91,92]. Se a fonte de luz é removida, observa-se um decaimento da condutividade em função do tempo. A **Figura 12** traz medidas típicas deste decaimento para temperaturas entre 200 e 300K, para filmes finos de SnO_2 composto de cristalitos de dimensões nanoscópicas (5-20 nm) [17]. Nesse caso, o filme é excitado com o quarto harmônico de um laser de Nd:YAG (266 nm). Essa variação da condutividade pode ser avaliada por meio de gráfico da resistência em função do tempo, dada por:

$$R(t) = K_s [n(t) \cdot \mu \cdot q]^{-1} \quad (15)$$

Onde: K_s é uma constante de proporcionalidade entre a resistência e resistividade.

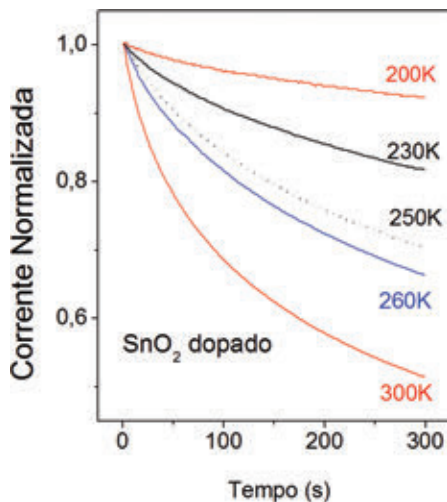


Figura 12. Decaimento da condutividade fotoexcitada em amostra de semicondutor óxido (SnO_2).

De modo geral, se uma amostra é iluminada com luz de energia abaixo do *bandgap*, ao se voltar a amostra para sua condição de escuro, a equação que governa o decaimento dos elétrons fotoinduzidos é dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -\sum_i c_{ni} \cdot N_{Def}^i (\text{vazio}) + \sum_i e_{ni} N_{Def}^i (\text{ocupado}) \quad (16)$$

Onde: N_{Def}^i (vazio) e N_{Def}^i (ocupado) referem-se à concentração do *i*-ésimo defeito em estado ionizado ou não ionizado respectivamente, c_{ni} é a taxa térmica de captura de elétrons pelo *i*-ésimo defeito e e_{ni} é a taxa térmica de emissão de elétrons por esse defeito. Em geral, na condição altamente de não equilíbrio gerada pela irradiação da amostra com luz, e_{ni} pode ser desprezado. A taxa de captura é dada por:

$$c_{ni} = -V_{th} \gamma_{ni} \cdot n. \quad (17)$$

Onde: V_{th} é a velocidade térmica dos elétrons ($V_{th} = (3kT/m^*)^{1/2}$) [8] e γ_{ni} é a seção transversal de captura pelo *i*-ésimo defeito, que é termicamente ativada, e é dada por:

$$\gamma_{ni} = \gamma_{\infty} \exp \left[-\frac{E_{cap} - E_F}{k_B T} \right] \quad (18)$$

Onde: γ_{ni} é uma constante para um determinado defeito num determinado material, e é denominada seção transversal de captura a alta temperatura, E_{cap} é a barreira de potencial para captura térmica e E_F é a energia de Fermi.

Neste caso (equação 18), é considerado que E_F está acima do mínimo da banda de condução, ou seja, o semiconductor é altamente degenerado. Este é frequentemente o caso de semicondutores óxidos. No entanto, se E_F está abaixo da banda de condução ou se o valor de E_F (medido em relação ao mínimo da banda de condução) é pequeno, pode-se considerar a exponencial na equação (18) como $\exp(-E_{cap}/k_B T)$. O diagrama mostrado na **Figura 13** ilustra as energias envolvidas no processo de captura. Na **Figura 13a**, E_d é o nível de impurezas, em geral raso, correspondente a um íon substitucional. Se esse íon sofrer algum tipo de relaxação quando captura um ou mais elétrons, pode mudar de posição e passar a se situar com alguma distorção local em relação à posição substitucional. Essa nova posição deixa o íon com nível de energia mais profundo, simbolizado na figura por E_p . Este movimento local da rede gera uma energia de ativação térmica, tanto para captura (E_{cap}) como para emissão (E_{emiss}), energias que são mostradas na **Figura 13b**, simbolizando a vibração do elétron nos estados possíveis, preso ao defeito (parábola da direita na **Figura 13b**), ou preso na banda de condução (parábola da esquerda). A energia para excitação óptica é uma linha vertical, em geral de valor mais alto que a energia de emissão térmica, pois é representada pela intersecção vertical do centro da parábola de energia vibracional no defeito com a parábola da banda de condução.

A solução da equação (16) depende, portanto, do número de defeitos ativos, tipo de defeito e estado de carga, tendo a forma geral:

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot \frac{n^2}{y_2} \quad (19)$$

Onde: y_2 depende do estado de carga do defeito antes e após a captura eletrônica.

Um exemplo da avaliação de y_2 pode ser o defeito conhecido como centro DX [93], amplamente estudado para ligas de $Al_x Ga_{1-x} As$, cuja ionização pode ser representada pela equação:



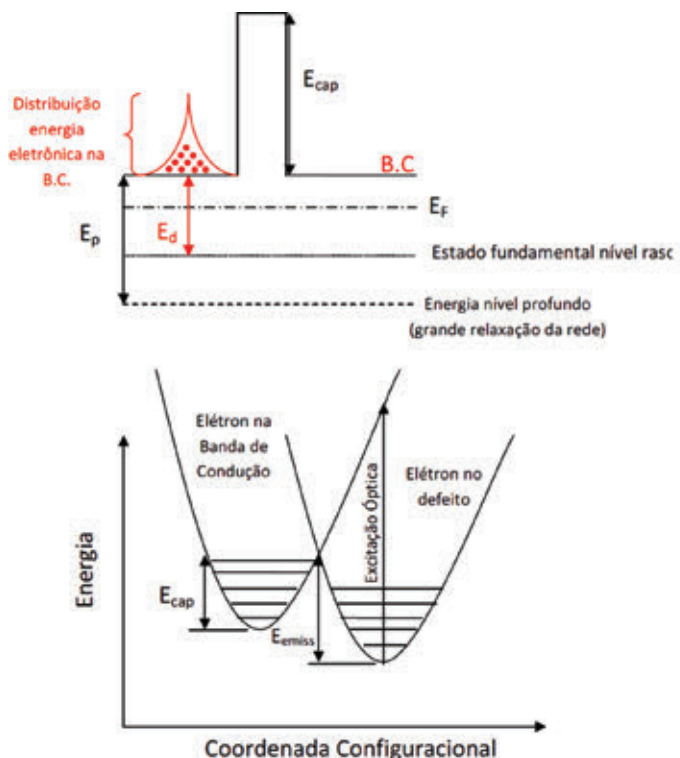


Figura 13. (a) Diagrama esquemático de energias envolvidas nas transições de um defeito com relaxação da rede no processo de ionização; (b) Diagrama de coordenada configuracional para explicar a forte localização defeito no estado fundamental (nível profundo).

A equação (20) significa que dois doadores duplamente ionizados durante o processo de excitação óptica dão origem ao defeito (centro DX), que captura dois elétrons e se aloja em uma posição intersticial com forte acoplamento elétron-fônon. Neste caso, $N_{Def}(\text{vazios}) = n/2$, e o decaimento dos elétrons fotoinduzidos da banda de condução ao nível de defeito (equação 19) é obtido com $y_2 = 2$ [91], em que naturalmente estamos considerando apenas a captura pelos centros dominantes. O modelo assumido para o centro DX está em total acordo com a proposta mostrada na **Figura 13**, em que E_d seria a energia do nível raso (d^+) e E_p a energia do nível profundo (DX^-).

O processo de relaxação da rede que implica em uma alta estabilidade do defeito carregado negativamente (nível de energia profundo) é responsável por um dos mais intrigantes fenômenos da física de semicondutores, a chamada fotocondutividade persistente (PPC), que consiste basicamente em um

congelamento de elétrons em um estado metaestável na banda de condução a baixa temperatura. Em outras palavras, se a temperatura for baixa o suficiente, o estado condutivo, metaestavelmente criado na banda de condução pelos elétrons opticamente excitados, tem existência praticamente infinita [94-96].

De modo geral, pode-se considerar que $N_{\text{Def}}(\text{vazios}) = N_{\text{Def}}^+$, ou seja, o número de defeitos ionizados com ionização simples, $N_{\text{Def}}^0 \rightarrow e^- + N_{\text{Def}}^+$, e, portanto, $N_{\text{def}}^+ = n$ ($y_2=1$). Em semicondutores óxidos, esses defeitos podem ser vacâncias de oxigênio e/ou centros gerados pela dopagem, porém esses defeitos, em geral, possuem tempos diferentes de captura. Considera-se também que o tempo de decaimento é longo o suficiente para desprezar a recombinação elétron-buraco. Assim, a equação (16) torna-se:

$$\frac{dn}{dt} = -V_{th} \cdot \gamma_n \cdot n \cdot N_{\text{Def}}^+ \quad (21)$$

Independentemente do modelo que se adote para o defeito que captura os elétrons da banda de condução, a solução da equação (19) tem a forma geral:

$$n(t) = \frac{n(0)}{[1 + n(0) \cdot C_1 \cdot t]} \quad (22)$$

Onde: $C_1 = V_{th} \cdot \gamma_n$.

Assim, a solução da equação (15), que inclui a solução da equação (22) de modo autoconsistente e concomitante com a variação da mobilidade em função do tempo, para cada tipo de defeito estudado, fornece parâmetros importantes para se entender as características elétricas do material.

Aplicação para semicondutores monocristalinos

Os dados de resistência da amostra analisada em função do tempo podem ser ajustados pela equação (15), onde a concentração de elétrons livres, dada pela equação (20) pode ser resolvida simultaneamente com a mobilidade, que também varia com o tempo. Para o caso de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ monocristalino, a faixa de temperatura que se mostrou mais adequada para o estado do decaimento da fotocondutividade fotoinduzida foi de 80 a 100 K. Nesta faixa, o espalhamento de elétrons por impurezas ionizadas é o mecanismo dominante para a mobilidade [97]. A equação de Brooks Herring pode ser usada para tratar esse espalhamento, ainda que em determinadas

situações extremas o espalhamento de Takimoto tenha se mostrado significativo [98]. A equação de Brooks-Herring é dada por:

$$\mu_{BH}(t) = \frac{K_{BH} T^{3/2}}{N_{ii} \ln[bT^2 / (n(t))]} \quad (23)$$

Onde: K_{BH} e b são constantes que dependem da carga do da impureza, constante dielétrica e massa efetiva do material, e constante de Boltzmann. N_{ii} é a concentração de impurezas ionizadas.

Para o caso do centro DX, N_{ii} é uma constante, igual à dopagem, pois os defeitos estão sempre ionizados como d^+ ou DX^- . Para um caso mais geral $N_{ii} = n(t)$, pois o número de efeitos ionizados é igual à concentração de elétrons livres (desprezando-se os portadores de carga intrínsecos e também a excitação elétron buraco, o que é particularmente válido para iluminação com luz de energia abaixo do *bandgap*).

A teoria do decaimento da condutividade fotoinduzida pode ser usada de duas formas: a) para se obter a energia de captura. Graficando-se $R(t)$ para diversas temperaturas em função do tempo, $R(t)$ é linear para intervalos pequenos de tempo para uma temperatura fixa. Chamando de *inc* a inclinação em uma janela de tempo, fixada para todas as temperaturas, pode ser mostrado [98,99] que o equacionamento leva à expressão:

$$k \ln(f(T).inc) = C_f - \frac{E_{cap}}{T} \quad (24)$$

Onde: k é a constante de Boltzmann, C_f é uma constante que depende da massa efetiva e de k , $f(T)$ é uma constante que depende da temperatura, dada por:

$$f(T) = \frac{T}{\ln\left(\frac{bC_{jk}}{n(0)}\right)} \quad (25)$$

Onde: C_{jk} é uma função da janela de tempo escolhida e $n(0)$ é a concentração de elétrons livres na saturação pela iluminação com luz monocromática, ou seja, no instante inicial, em que a luz é removida.

Assim, um gráfico de $k \ln(f(T).inc)$ em função de $1/T$ fornece E_{cap} diretamente da inclinação da curva. No caso de semicondutores monocristalinos, a situação mais comum é que apenas um defeito seja dominante e, assim, a obtenção da energia de captura é mais precisa para tempos longos, onde $R(t)$ se torna claramente linear.

Os dados do decaimento podem também ser simulados para se verificar qual o melhor modelo para se ajustar aos dados experimentais. A **Figura 14** mostra o ajuste para os dados de $R(t)$ em diferentes temperaturas (no intervalo 80 a 100K), usando o modelo de Chadi e Chang [93], para uma amostra de $\text{Al}_{0,30}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$. Neste caso, a iluminação para excitação da condutividade é feita com luz monocromática de 1,37eV. O método de obtenção de E_{cap} (discutido acima) fornece 0,24 eV, em bom acordo com outras pesquisas [100,101]. O ajuste para o modelo proposto é muito bom, como pode ser verificado na figura.

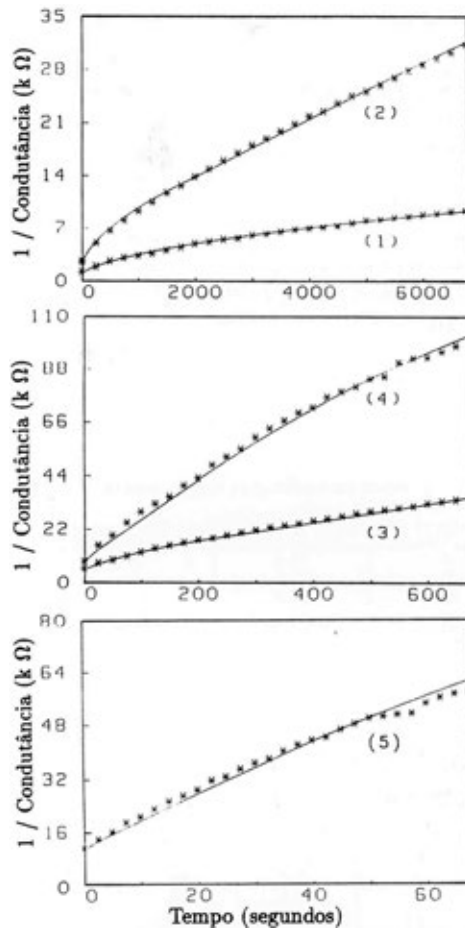


Figura 14. Ajuste para o decaimento da condutividade fotoinduzida em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, de acordo com o modelo de Chadi e Chang (1) 80 K, (2) 85K, (3) 90 K, (c) 95K, (d) 100K (retirado da referência 99).

Semicondutores óxidos nanocristalinos

Para materiais nanocristalinos, a mobilidade é dominada pelo espalhamento no contorno de grão, de modo que as contribuições em razão do espalhamento por fônons e impurezas ionizadas podem ser desprezadas. A mobilidade por causa do espalhamento no contorno de grão já foi fornecida anteriormente (equação 7). Utilizando o valor $\frac{1}{2}$ para y e substituindo as equações (5) e (20) na equação (15), obtém-se [102,103]:

$$R(t) = \frac{T^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \cdot [1 + n(0) \cdot C_1 \cdot t]}{K_s \cdot A \cdot q \cdot n(0)} \quad (26)$$

Assim, $R(t)$ deve ser linear em função do tempo para uma temperatura fixa. A **Figura 15** traz exemplos desta avaliação aplicada para tempos curtos em algumas das curvas mostradas na **Figura 12**.

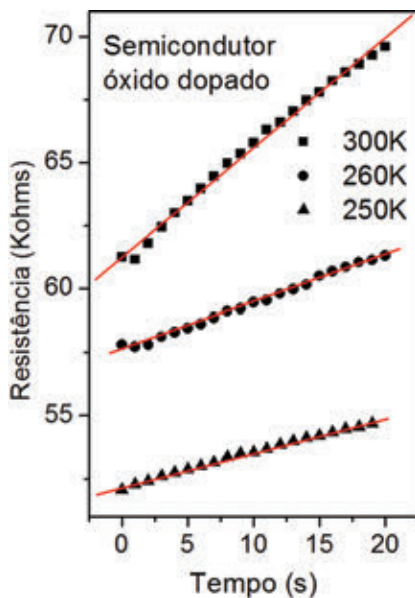


Figura 15. Ajustes típicos de $R(t)$ para tempos curtos, no caso para amostras de SnO_2 dopado.

Avaliando-se a primeira derivada da $R(t)$ dada pela equação (24) e chamando-a de “*inc*” (inclinação), obtém-se:

$$\frac{dR}{dt} = inc = K_f \cdot T \cdot \exp\left[-\frac{E_{cap} - \phi}{kT}\right] \quad (27)$$

Onde: $K_f = [\gamma_{\infty} \cdot (3 \text{ k/m}^*)^{1/2} \cdot (K_s \cdot A \cdot q)^{-1}]$.

Dividindo ambos os lados da equação (27) por T e aplicando a função $\ln$, chega-se à equação de uma reta:

$$\ln\left(\frac{inc}{T}\right) = \ln K_f - \frac{E_{cap} - \phi}{kT} \quad (28)$$

Portanto, um gráfico de $\ln(inc/T)$ em função de $1/T$ fornece a quantidade $(E_{cap} - \phi)$ diretamente da inclinação da curva. Exemplos desta avaliação são mostrados na **Figura 16**, aplicados para SnO_2 com dopagem de íons terras-raras.

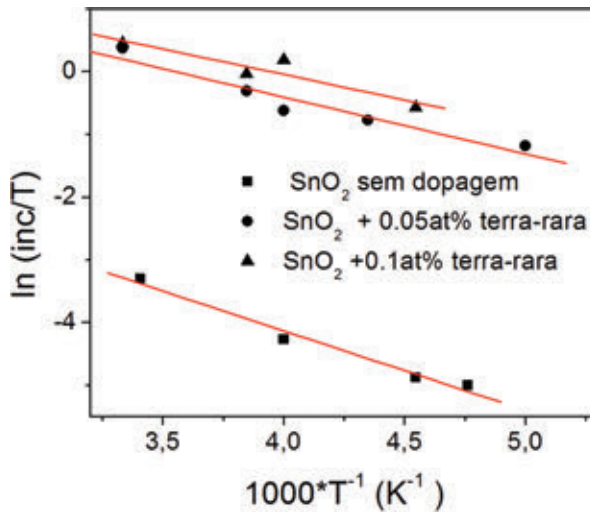


Figura 16. Ajuste para obtenção de $(E_{cap} - \phi)$ em SnO_2 .

Conhecendo-se o valor da barreira de potencial no contorno de grão (ϕ), pode-se então obter E_{cap} . Na literatura, o valor de ϕ é amplo e depende do tipo de processamento do material e naturalmente do tamanho das unidades básicas (grãos ou cristalitos). Por exemplo, para amostras policristalinas onde os grãos são grandes obtém-se $\phi = 30 \text{ meV}$ [11,21]. Com isso, valores típicos de E_{cap} para SnO_2 dopados com Er^{3+} são 140 meV, 108 meV, 100 meV e 148 meV, para composições de Er^{3+} de 0at%, 0,05at%, 0,1at% e

4at%, respectivamente [103]. No entanto, para cristalitos menores, ϕ pode ser da ordem de 0,6-0,8eV [11,15-17,36]. O fato de que a aplicação do método do decaimento da condutividade fotoinduzida para óxidos nanoestruturados fornecer o valor combinado de E_{cap} e ϕ atesta que para esse tipo de material existe uma indissociabilidade entre os fenômenos que esses parâmetros representam no estudo do transporte elétrico nesses materiais. Ou seja, os grãos são tão pequenos que a ionização dos íons induzidos pelo campo elétrico (efeito Poole-Frenkel) ou a captura de elétrons pelos defeitos associada à relaxação da rede (E_{cap}) está intimamente ligada ao abaixamento da barreira pelo campo elétrico (efeito Schottky) e com a proximidade do defeito da região de depleção dos grãos. Isso justifica o gráfico de Arrhenius da variação da condutividade ($dR(t)/dt$) fornecer a quantidade ($E_{cap}-\phi$) e não somente E_{cap} , como acontece para materiais monocristalinos ou com grãos suficientemente grandes para que os espalhamentos no *bulk* (impurezas ionizadas a baixa temperatura, e fônons a alta temperatura) se tornem relevantes.

Referências bibliográficas

- [1] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, v.48, p.1-29, 2000.
- [2] CAROTTA, M. C.; GHERARDI, S.; GUIDI, V.; MALAGÙ, C.; MARTINELLI, G.; VENDEMIATI, B.; SACERDOTI, M.; GHIOTTI, G.; MORANDI, S. Electrical and spectroscopic properties of $Ti_{0.2}Sn_{0.8}O_2$ solid solution for gas sensing. *Thin Solid Films*, v.517, p.6176-6183, 2009.
- [3] BARSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, N. M.; GÖPEL, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report. Fresenius, *J Anal Chem*, v.365, p.287-304, 1999.
- [4] WATSON, J.; IHOKURA, K.; COLES, G. S. V. The tin dioxide gas sensor. *Measurement Science and Technology*, v.4, p.711-719, 1993.
- [5] McEUEEN, P. L. Carbon-based electronics. *Nature*, v.393, p.15-17, 1998.
- [6] MAHMOUD CHENARI, H.; HASSANZADEH, A.; GOLZAN, M. M.; SEDGHI, H.; TALEBIAN, M. Coulomb blockade phenomena and impedance spectroscopy studies in a $Cu/nano-SnO_2/Cu$ double-barrier junction. *Solid State Communications*, v.150, p.2285-2287, 2010.
- [7] CHAU, R.; BOYANOVE, B.; DOYLE, B.; DOCZY, M.; DATTA, S.; HARELAND, S.; JIN, B.; KAVALLEROS, J.; METZ, M. Silicon nano-transistors for logic applications. *Physica E*, v.19, p.1-5, 2003.

- [8] SZE, S. M. *Semiconductor Devices, Physics & Technology*. 2.ed. John Wiley & Sons: New York, 1985.
- [9] BRUNEAUX, J.; CACHET, H.; FROMENT, M.; MESSAD, A. Correlation between Structural and Electrical properties of Sprayed Tin Oxide films with and without Fluorine doping. *Thin Solid Films*, v.197, p.129-142, 1991.
- [10] SCALVI, L. V. A.; GERALDO, V.; MESSIAS, F. R.; SIU LI, M.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Contribution of Oxygen Related defects to the Electronic Transport in SnO_2 Sol-Gel Films, *Rad. Effects and Defects in Solids*, v.156, p.145-149, 2001.
- [11] ZHANG, D. H.; MA, H. L. Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films. *Applied Physics A*, v.62, p.487-492, 1996.
- [12] DAI, H.; WONG, E. W.; LIEBER, C. M. Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual carbon Nanotubes. *Science*, v.272, p.523-526, 1996.
- [13] KIREEV, P. S. *Semiconductors Physics*. Mir, Moscow, 1978.
- [14] PUTHEY, E. H. *The Hall effect and semiconductor physics*. Dover Publication Inc., New York, 1968.
- [15] TANSLEY, T. L.; NEELY, D. F.; FOLEY, C. P. Conduction mechanism in sputtered polycrystalline zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, v.117, p.19-32, 1984.
- [16] TANSLEY, T. L.; NEELY, D. F. Adsorption, desorption and conductivity of sputtered zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, v.121, p.95-107, 1984.
- [17] MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V. Poole-Frenkel effect in Er doped SnO_2 thin films deposited by sol-gel-dip-coating. *Physica Status Solidi. A, Applied Research*, v.202, p.301-308, 2005.
- [18] RAI, T.; SENGUTTUVAN, T. S.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO_2 . *Computational Materials Science*, v.37, p.15-19, 2006.
- [19] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, v.79, p.47-154, 2005.
- [20] GERALDO, V.; BRIOIS, V.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V. EXAFS investigation on Sb incorporation effects to electrical transport in SnO_2 thin films deposited by sol-gel. *Journal of the European Ceramic Society*, v.27, p.4265-4268, 2007.
- [21] SHANTH, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K. L. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *J. Applied Physics*, v.51, p.6243-6251, 1980.
- [22] YAMAZOE, N.; FUCHIGAMI, J.; KISHIKAWA, M.; SEIYAMA, T. Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 . *Surf. Sci*, v.86, p.335-344, 1979.
- [23] MESSIAS, F. R.; VEGA, B. A. V.; SCALVI, L. V. A.; SIU LI, M.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Electron Trapping and effects of courses of light on photoconductivity of SnO_2 coatings prepared by sol-gel. *J. Non-crystalline Solids*, v.247, p.171-176, 1999.

- [24] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: CBS, 1976.
- [25] GERALDO, V.; SCALVI, L. V. A.; LISBOA-FILHO, P. N.; MORILLA-SANTOS, C. Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol-gel. *J. Physics and Chemistry of Solids*, v.67, p.1410-1415, 2006.
- [26] RAVARO, L. P.; SCALVI, L. V. A. Influence of pH of Colloidal Suspension on the Electrical Conductivity of SnO₂ thin Films Deposited Via Sol-Gel-Dip-Coating. *Materials Research*, v.14, p.113-117, 2011.
- [27] OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. New York: Academic, 1992.
- [28] EDA, K. Zinc oxide varistors. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v.5, p.28-41, 1989.
- [29] ANA, S.; METZ, R.; SANOJ, M. A.; MANGALARAJA, R. V.; ANANTHA-KUMAR, S. Sintering of surfactant modified ZnO-Bi₂O₃ based varistor nanopowders. *Ceramics International*, v.36, p.2351-2358, 2010.
- [30] OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; de SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Desenvolvimento de varistores à base de SnO₂ para aplicação em redes de alta tensão. *Cerâmica*, v.52, p.149-154, 2006.
- [31] REIS, F. T.; MENCARAGLIA, D.; SAAD, S. O.; SEGUY, I.; OUKACHMIH, M.; JOLINAT, P.; DESTRUDEL, P. Electrical characterization of ITO / CuPc / Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I – V measurements. *Journal Non-Crystalline Solids*, v.338, p.599-602, 2004.
- [32] CHANG, J. P.; LIN, Y. S. Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films. *Applied Physics Letters*, v.79, p.3666-3668, 2001.
- [33] MALAGÙ, C.; GUIDI, V.; STEFANCICH, M.; CAROTTA, M. C.; MARTINELLI, G. Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured n-type semiconductors. *J. Applied Physics*, v.91, p.808-814, 2002.
- [34] KOROTKOV, R. Y.; FARRAN, A. J. E.; CULP, T.; RUSSO, D.; ROGER, C. Transport properties of undoped and NH₃-doped polycrystalline SnO₂ with low background electron concentrations. *J. Applied Physics*, v.96, p.6445-6453, 2004.
- [35] SIMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. *J. Phys., D: Appl. Phys.*, v.4, p.613-657, 1971.
- [36] PINHEIRO, M. A. L.; PINEIZ, T. F.; MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAEKI, M. J.; CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. *Thin Solid Films*, v.517, p.976-981, 2008.
- [37] YU, L.; SONG, H.; LU, S.; LIU, Z.; YANG, L.; KONG, X. Luminescent properties of LaPO₄: Eu nanoparticles and nanowires, *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.16697-16702, 2004.
- [38] BOUZIDI, C.; MOADHEN, A.; ELHOUCHE, H.; OUESLATI, M. Er³⁺-doped sol gel SnO₂ for optical laser and amplifier applications. *Appl. Phys. B*, v.90, p.465-469, 2008.

- [39] COFFA, S.; FRANZO, G.; PRIOLO, F.; POLMAN, A.; SERNA, R. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. *Physical Review B*, v.49, p.16313-16320, 1994.
- [40] KENYON, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, v.26, p.225-284, 2002.
- [41] PEREA-LOPES, N.; GONZALES-ORTEGA, J. A.; HIRATA, G. A. Electroluminescence from Eu^{3+} doped Sr_2CeO_4 nanocrystalline thin films. *Optical Materials*, v.29, p.43-46, 2006.
- [42] TAYLOR, R. M.; CHURCH, K. H.; SLUCH, M. I. Red light emission from Hybrid Organic/Inorganic quantum dot AC light emitting displays. *Displays*, v.28, p.92-96, 2007.
- [43] BELL, M. J. V.; NUNES, L. A. O.; ZANATTA, A. R. J. Optical and structural properties of laser annealed Er-doped amorphous silicon thin films. *J Applied Physics*, v.86, p.701-703, 1999.
- [44] PRIOLO, F.; COFFA, S.; FRANZO, G.; SPINELLA, C.; CARNERA, A.; BELLANI, V. Electrical and optical characterization of Er-implanted Si: the role of impurities and defects. *J. Applied Physics*, v.74, p.4936-4942, 1993.
- [45] STIMMER, J.; REITINGER, A.; NUTZEL, J. F.; ABSTREITER, G.; HOLZBRECHER, H.; BUCHAL, C. Electroluminescence of erbium-oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v.68, p.3290-3292, 1996.
- [46] CHANG, S. J.; NAYAK, D. K.; SHIRAKI, Y. 1.54 μm electroluminescence from erbium-doped SiGe light emitting diodes. *J Applied Physics*, v.83, p.1426-1428, 1998.
- [47] CHEN, J. H.; PANG, D.; CHEONG, H. M.; WICKBOLDT, P.; PAUL, W. Room-temperature 1.5 μm luminescence of co-deposited erbium and germanium. *Applied Physics Letters*, v.67, p.2182-2184, 1995.
- [48] CULP, T. D.; CEDERBERG, J. G.; BIEG, B.; KUECH, T. F.; BRAY, K. L.; PFEIFFER, D.; WINTER, H. C. Photoluminescence and Free Carrier Interactions in Erbium-Doped GaAs. *J. Applied Physics*, v.83, p.4918-4927, 1998.
- [49] PALMSTRON, C. J.; TABATABAIE, N.; ALLEN, S. J. Epitaxial growth of ErAs on (100)GaAs. *Applied Physics Letters*, v.53, p.2608-2610, 1988.
- [50] TAKAHEI, K.; TAGUCHI, A.; ROGG, R. A. Atomic configurations of Er centers in GaAs:Er,O and AlGaAs:Er,O studied by site-selective luminescence spectroscopy. *J. Applied Physics*, v.82, p.3997-4005, 1997.
- [51] ZANATTA, A. R. 1540nm light emission from Er-doped amorphous GaAsN films. *Applied Physics Letters*, v.75, p.3279-3281, 1999.
- [52] FAVENNEC, P. N.; L'HARIDON, H.; SAVI, M.; MOUTONNET, D.; LE GUILLOU, Y. Luminescence of erbium implanted in various semiconductors: IV, III-V and II-VI materials. *Electronics Letters*, v.25, p.718-719, 1989.
- [53] ZAVADA, J. M.; ZHANG, D. H. Luminescence properties of Erbium in III-V Compound Semiconductors. *Solids-State Electronics*, v.38, p.1285-1293, 1995.

- [54] DIEN, E.; LAURENT, J. M.; SMITH, A. Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO_2 -Based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors, *J. European Ceramic Society*, v.19, p.787-789, 2000.
- [55] RAY, S.; KARANJAI, M. K.; DASGUPTA, D. Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique. *Surface & Coatings Technology*, v.102, p.73-80, 1998.
- [56] ISHII, M.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. Study on atomic coordination around Er doped into anatase- and rutile- TiO_2 : Er-O clustering dependent on the host crystal phase. *J. Applied Physics*, v.94, p.3823-3827, 2003.
- [57] KENYON, A. J. Erbium in silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, v.20, p.R65-R84, 2005.
- [58] PENG, H.; SONG, H.; CHEN, B.; WANG, J.; LU, S.; KONG, X.; ZHANG, J. Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline Y_2O_3 : Eu₃. *J. Chemical Physics*, v.118, p.3277-3282, 2003.
- [59] MOADHEN, A.; BOUZIDI, C.; ELHOUICHE, H.; CHTOUROU, R.; OUESLATI, M. Concentration and temperature dependence of visible up-conversion luminescence in sol-gel SnO_2 doped with erbium. *Optical Materials*, v.31, p.1224-1227, 2009.
- [60] XIA, Y.; YANG, P.; SUN, Y.; WU, Y.; MAYERS, B.; GATES, B.; YIN, Y.; KIM, F.; YAN, H. Current Research Activities concentrating on one-dimensional (1D) Nanostructures. *Adv. Mater.*, v.15, p.353-389, 2003.
- [61] WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications *J. Phys.: Condens. Matter*, v.16, p.R829-R858, 2004.
- [62] CALESTANI, D.; ZHA, M.; SALVIATI, G.; LAZZARINI, L.; ZANOTTI, L.; COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G. Nucleation and growth of SnO_2 nanowires. *J. Crystal Growth*, v.275, p.2083-2087, 2005.
- [63] YANG, P.; LIEBER, C. M. Nanorod-Superconductor Composites: A Pathway to High Critical Current Density Materials. *Science*, v.273, p.1836-1840, 1996.
- [64] ELLIMAN, R. G.; WILKINSON, A. R.; KIM, T. H.; SEKHAR, P. H.; BHAN-SALI, S. Optical emission from erbium-doped silica nanowires. *J. Applied Physics*, v.103, p.104304-104308, 2008.
- [65] SEKHAR, P. K.; WILKINSON, A. R.; ELLIMAN, R. G.; KIM, T. H.; BHAN-SALI, S. Erbium Emission from Nanoengineered Silicon Surface. *J. Phys. Chem. C*, v.112, p.20109-20113, 2008.
- [66] PAN, C. J.; CHEN, C. W.; CHEN, J. Y.; HUANG, P. J.; CHI, G. C.; CHANG, C. Y.; REN, F.; PEARTON, S. J. Optical and structural properties of Eu-diffused and doped ZnO nanowires. *Appl. Surface Science*, v.256, p.187-190, 2009.
- [67] WANG, J.; ZHOU M. J.; HARK, S. K.; LI, Q. Local electronic structure and luminescence properties of Er doped ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, v.89, p.221917-221919, 2006.
- [68] YANG, H. G.; YU, S. F.; LIANG, H. K.; LAU, S. P.; PRAMANA, S. S.; FERRARIS, C.; HENG, C. W.; FAN, H. J. Ultraviolet Electroluminescence from

- Randomly Assembled n-SnO₂ Nanowires p-GaN:Mg Heterojunction ACS *Applied Materials and Interfaces*, v.2, 2010, p.1191-1194.
- [69] ZIMMLER, M. A.; VOSS, T.; RONNING, C.; CAPASSO, F. Exciton-related electroluminescence from ZnO nanowire light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.94, 2009, p.241120-241122.
- [70] HOGG, R. A.; TAKAHEI, K.; TAGUCHI, A. Photoluminescence excitation spectroscopy of GaAs:Er,O in the near-band-edge region, *J. Applied Physics*, v.79, 1996, p.8682-8687.
- [71] VIJ, D. R. *Luminescence of Solids*. New York: Plenum Press, 1998.
- [72] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [73] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 10.ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979
- [74] LUM, M. D. Luminescence Spectroscopy. In: IMBUSCH, G. F. *Inorganic luminescence*. London: Academic Press, 1978.
- [75] AUZEL, F. A general fundamental condition for flat gain optical amplification: Application to Er³⁺-doped glasses and glass ceramics, *J. Non-Crystalline Solids*, v.354, 2008, p.4765-4769.
- [76] RAVARO, L. P.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B.; SCALVI, L. V. A. Raman and photoluminescence of Er³⁺-doped SnO₂ obtained via the sol-gel technique from solutions with distinct pH. *Optical Materials*, v.33, p.66-70, 2010.
- [77] BRITO, G. E. S.; RIBEIRO, S. J. L.; BRIOIS, V.; DEXPERT-GHYS, J.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Short Range Order Evolution in the Preparation of SnO₂ Based Materials. *J. Sol-Gel Science and Technology*, v.8, p.261-268, 1997.
- [78] SILVA, C. J.; de ARAUJO, M. T.; GOUVEIA, E. A.; GOUVEIA-NETO, A. S. Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er³⁺/Yb³⁺-codoped optical fiber laser excited at 1.064 μ m. *Optics Letters*, v.24, p.1287-1289, 1999.
- [79] MORAIS, E. A.; RIBEIRO, S. J. L.; SCALVI, L. V. A.; SANTILLI, C. V.; RUGGIERO, L. O.; PULCINELLI, S. H.; MESSADDEQ, Y. Optical Characteristics of Er-Yb doped SnO₂ Xerogels. *J. Alloys and Compounds*, v.344, p.217-220, 2002.
- [80] LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. New Jersey: Prentice-Hall, 1991.
- [81] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v.127, p.750-761, 1962.
- [82] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *J. Chemical Physics*, v.37, p.511-520, 1962.
- [83] WANG, G.; YANG, Y.; MU, Q.; WANG, Y. Preparation and optical properties of Eu(3+)-doped tin oxide nanoparticles. *J. Alloys and Compounds*, v.498, p.81-87, 2010.
- [84] YU, L.; SONG, H.; LU, S.; LIU, Z.; YANG, L.; WANG, T.; KONG, X. Thermal quenching characteristics in LaPO₄: Eu nanoparticles and nanowires. *Materials Research Bulletin*, v.39, p.2083-2088, 2004.

- [85] FU, X.; NIU, S.; ZHANG, H.; MIN, Q.; XIN, Q. Photoluminescence enhancement of SnO_2 : Eu by Mg^{2+} doping. *Materials Science and Engineering B- Solid State Mat. for Adv. Technol.*, v.123, p.45-49, 2005.
- [86] RIBEIRO, S. J. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. SnO_2 : Eu nanocrystallites in SnO_2 monolithic xerogels. *Chemical Physics Letters*, v.190, p.64-66, 1992.
- [87] MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; MARTINS, M. R.; RIBEIRO, S. J. L. Analysis of Er^{3+} incorporation in SnO_2 by optical investigation. *Brazilian Journal of Physics*, v.36, p.270-273, 2006.
- [88] MATSUOKA, T.; KASAHARA, Y.; TSHCHIYA, M.; NITTA, T.; HAYAKAWA, S. The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO_2 : Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics. *J. Electrochemical Society*, v.125, p.102-106, 1978.
- [89] MATSUOKA, T.; TOHDA, T.; NITTA, T. The Low-Energy-Electron (LEE) Excitation of SnO_2 : Eu Powder Phosphor; Fundamental Characteristics. *J. Electrochemical Society*, v.130, p.417-423, 1983.
- [90] RIBEIRO, S. J. L.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; FORTES, F. L.; OLIVEIRA, L. F. C. Spectroscopic Characterization of SnO_2 Gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.2, p.263-267, 1994.
- [91] DOBSON, T. W.; SCALVI, L. V. A.; WAGER, J. F. Transient decay of persistent photoconductivity in $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. *J. Appl. Phys.*, v.68, p.601-605, 1990.
- [92] MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; GERALDO, V.; SCALVI, R. M. F.; RIBEIRO, S. J. L.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Electro-Optical Properties of Er-doped SnO_2 thin films. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.24, p.1857-1860, 2004.
- [93] CHADI, D. J.; CHANG, K. J. Energetics of DX-center formation in GaAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys. *Phys. Rev. B*, v.39, p.10063-10074, 1989.
- [94] ZUKOTYNSKI, S.; NG, P. C. H.; PINDOR, A. J. Persistent Photoconductivity in Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Phys. Rev. Lett.*, v.59, p.2810-2813, 1987.
- [95] LANG, D. V.; LOGAN R. A.; JAROS, M. Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *Phys. Rev. B*, v.19, p.1015-1030, 1979.
- [96] ANDERSON D. A.; BASS, S. J.; KANE, M. J.; TAYLOR, L. L. Transport and persistent photoconductivity in InGaAs/InP single quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, v.49, p.1360-1362, 1986.
- [97] SAXENA A. K.; MUDARES, M. A. L. Validity of Matthiessen's rule for calculating electron mobility in $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ alloys. *J. Appl. Phys.*, v.58, p.2795-2797, 1985.
- [98] SCALVI, L. V. A.; MINAMI, E. The Energy Barrier For Electron Trapping In AlGaAs. *Physica Status Solidi (A)*, v.139, p.145-152, 1993.
- [99] SCALVI, L. V. A. *Um estudo sobre centros DX em $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$* . Tese de Doutorado Instituto de Física de São Carlos, USP, 1991.
- [100] TAKIKAWA, M.; OZEKI, M. Alloy Fluctuation Effect on Electronic Transition properties of DX Center Observed with Modified Deep Level Transient Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Physics*, v.24, p.303-310, 1985.

- [101] MOONEY, P. M.; CASWELL, N. S.; WRIGHT, S. L. The capture barrier of the DX center in Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. *J. Appl. Phys.*, v.62, p.4786-4797, 1987.
- [102] MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Decay of photo-excited conductivity of Er-doped SnO_2 thin films. *J. Materials Science*, v.42, p.2216-2221, 2007.
- [103] MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A. Electron Trapping of Laser Induced Carriers in Er-doped SnO_2 thin films. *J. European Ceramic Society*, v.27, p.3803-3806, 2007.

6

Progressos recentes em NEMS Comportamento dinâmico não linear e caótico e de possível controle da microscopia de força atômica ("afm"), por meio do uso de microvigas em balanço e uma breve discussão sobre colheita de energia para dispositivos baseados em MEMS

*José Manoel Balthazar
Bento Rodrigues de Pontes Junior
Angelo Marcelo Tusset
Atila Bueno Madureira
Jorge Luis Palacios Felix
Ricardo Nozaki
Kleber Dos Santos Rodrigues
Itamar Iliuk¹*

Introdução

Mecanismos de transdução eletromecânica

Os mecanismos de transdução eletromecânica são aplicados em uma grande gama de sistemas de engenharia. Existem muitas formas de uso dos mecanismos de transdução eletromecânica quando incorporados em dispositivos, tais como sensores, atuadores e captadores de energia mecânica do ambiente (do inglês: *energy harvesting devices*). Como exemplos, no controle de vibrações, existem as seguintes aplicações: de atuadores eletromecânicos como dispositivo de amortecimento; de sensores inerciais baseados nos mecanismos de transdução eletromecânica e de dispositivos (sensores e atuado-

¹ Todos os autores agradecem à Capes-Propg-Unesp, à Fapesp e ao CNPq. Os autores José Manoel Balthazar e Bento Rodrigues de Pontes Junior agradecem ao CNPq, pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa, ambas no Comitê Engenharia Mecânica.

res) alimentados por captadores de energia do ambiente, em substituição às fontes convencionais de energia elétrica. A dimensão (ordem de grandeza) desses dispositivos também tem definido classes ou grupos de aplicações denominados de sistemas em nanoescala e em microescala. As denominações adotadas são sistemas nanoeletromecânicos (a sigla em inglês NEMS) e sistemas microeletromecânicos (a sigla em inglês MEMS). Dessas exemplificações de uso dos mecanismos de transdução eletromecânica surgiu o interesse da comunidade científica no aperfeiçoamento dessas e de outras aplicações inovadoras.

O contexto dessas aplicações motivou e justificou o estudo da dinâmica, do controle e da eficiência de dispositivos eletromecânico, dessa natureza, que são analisados neste capítulo. A seguir, será apresentada uma introdução sobre os tópicos principais envolvidos no tema de interesse dessa linha de pesquisa. A definição mais detalhada dos objetos de estudo, os objetivos principais, a metodologia e as referências bibliográficas básicas serão apresentados, a seguir, nessa parte introdutória.

Transdutores – eletrodinâmico, eletrostático e piezelétrico

Os transdutores são dispositivos que convertem energia de uma forma para outra. Os transdutores mais estudados são os sensores e os atuadores. Sensores são dispositivos utilizados na detecção e medição de quantidades físicas, e normalmente estas medidas são transformadas em energia elétrica. Os atuadores são dispositivos que convertem um sinal (normalmente elétrico) em uma ação (normalmente mecânica).

A principal diferença entre sensores e atuadores ocorre na eficiência da conversão de energia. O principal objetivo dos sensores é realizar medidas; logo, a eficiência na conversão de energia não é tão importante. Já os atuadores têm como principal objetivo a conversão de energia, portanto, a eficiência da conversão de energia é muito importante.

Os sensores podem ser classificados como ativos ou passivos. Os sensores ativos são aqueles que podem gerar um sinal sem precisar de uma fonte de alimentação externa. As células fotovoltaicas, os termopares e os piezelétricos são alguns exemplos de sensores ativos. No entanto, sensores passivos são aqueles que, para gerar um sinal, precisam de uma fonte de alimentação externa. Existem três tipos principais de transdutores: o eletrodinâmico, o eletrostático e o piezelétrico (Sinclair, 2001; Bishop, 2002; Moon, 1998; Yamapi, 2003; Premount, 2006).

Dispositivos eletromecânicos captadores de energia do ambiente

Os avanços da tecnologia estão produzindo dispositivos eletrônicos portáteis cada vez menores, capazes de trabalhar com níveis de consumo muito baixos. Esses dispositivos são, na maioria das vezes, alimentados por baterias que são fontes de energia de natureza finita. Dessa forma, há a necessidade de substituição ou recarregamento dessas baterias periodicamente, o que pode ser uma atividade problemática em algumas situações. Um exemplo que ilustra essa situação é a alimentação de sensores instalados em lugares pouco acessíveis com baterias eletroquímicas convencionais. Quando a energia da bateria esgota-se, os sensores devem ser acessados para recarregamento ou substituição da bateria. Em relação a essas situações, também, o tamanho e o peso das baterias podem ser desproporcionais às dimensões dos dispositivos a serem alimentados. Nessa linha de aplicação, o uso dos dispositivos eletromecânicos captadores de energia (do inglês *energy harvesting eletromechanical devices*) permite que as baterias sejam recarregadas e/ou substituídas em inúmeras aplicações (Beeby et al., 2006).

A energia cinética é uma das formas de energia disponíveis no ambiente. O princípio da captação da energia cinética envolve o movimento ou a deformação de uma estrutura contida dentro do dispositivo de captação de energia. Usualmente, esse movimento ou deformação é convertido em energia elétrica por meio de três fenômenos (métodos): a piezeletricidade, a eletrostática ou a indução magnética. A piezeletricidade é, entre os três métodos, aquele que tem alcançado a maior eficiência (Roundy et al., 2003; Liu et al., 2004; Krylov et al., 2005; Sodano et al., 2005; Quinn et al., 2007; De Martini et al., 2007; Erturk & Inman, 2008).

Modelagem matemática de sistemas mecatrônicos

Um exemplo de modelagem de sistema eletromecânico acoplado magneticamente

Modelagem física

O sistema proposto consiste de um oscilador mecânico, excitado harmonicamente e acoplado a um absorvedor eletromecânico. O absorvedor eletromecânico de vibrações é formado por um transdutor eletromagnético e um circuito RLC em série. O transdutor de bobina móvel, formado por um

ímã e uma bobina, conecta o oscilador mecânico ao circuito elétrico, que é formado por um indutor, um resistor e um capacitor, todos lineares. Esse tópico foi desenvolvido e apresenta-se em Alves e Pontes (2010); Alves e Pontes (2011), Alves et al. (2011).

A **Figura 1.1** mostra um exemplo de aplicação do absorvedor de vibrações do tipo eletromecânico. Trata-se de uma viga engastada excitada harmonicamente, que tem sua amplitude de vibração amortecida e controlada por um absorvedor eletromecânico.

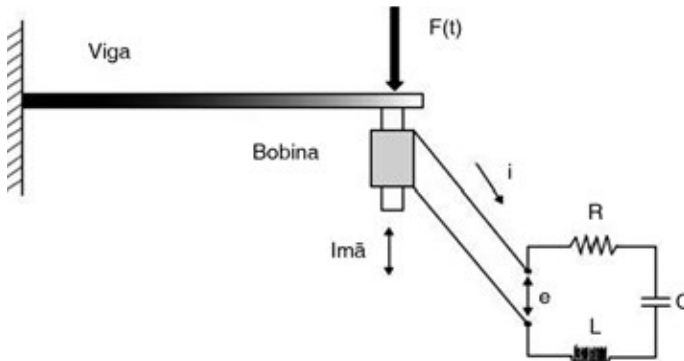


Figura 1.1. Sistema com absorvedor de vibrações do tipo eletromecânico (Felix e Balthazar, 2009).

Os modelos físicos utilizados na modelagem matemática são apresentados nas **Figuras 1.2 e 1.3**, nas quais: m é a massa do corpo (kg); k é a constante elástica da mola (N/m); b é a constante de amortecimento viscoso ($N \cdot s/m$); $F(t)$ é a excitação harmônica (N); x é o deslocamento do corpo (m); R é a resistência elétrica (Ω); L é a indutância (H); C é a capacitância (F).

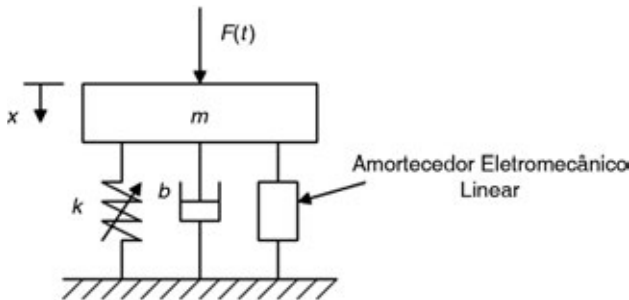


Figura 1.2. Modelo físico do sistema com absorvedor de vibrações do tipo eletromecânico.

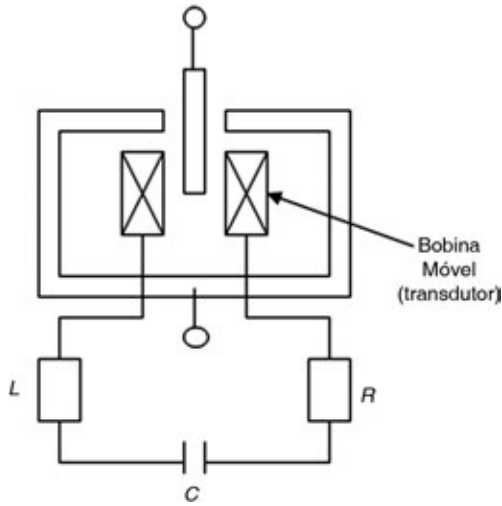


Figura 1.3. Representação esquemática do amortecedor eletromecânico: transdutor e circuito elétrico.

Para o modelo do sistema, considerou-se uma rigidez mecânica não linear definida pela relação que segue:

$$k = k_0 + k_1 x^2 \quad (1.1)$$

Onde: k_1 é uma constante que representa o termo não linear da mola (N/m); k_0 é o valor linear da rigidez da mola para o caso de pequenas oscilações (N/m^3).

A excitação harmônica segue a seguinte relação:

$$F(t) = F_0 \cos \omega t \quad (1.2)$$

Onde: F_0 representa a amplitude de excitação (N); ω representa a frequência de excitação (rad/s); t representa o tempo (s). Para o modelo do absorvedor, considerou-se o absorvedor eletromecânico linear de vibrações.

A seguir serão apresentadas as relações constitutivas dos elementos que compõem as três partes fundamentais do modelo do sistema eletromecânico: oscilador mecânico, circuito elétrico e transdutor eletromagnético.

Relações constitutivas e curvas características

Os componentes analisados, tanto na parte mecânica quanto na parte elétrica, obedecem a relações constitutivas de força por deslocamento e suas

derivadas, para a parte mecânica; e relações de tensão elétrica por carga elétrica e suas derivadas para a parte elétrica. Essas relações, também, são denominadas como as curvas características dos componentes.

Oscilador mecânico

O oscilador mecânico é composto por uma massa m , uma mola k e um amortecedor viscoso b .

Elemento mola

A rigidez da mola, utilizada neste trabalho, segue a equação 1.1. Assim, a força da mola F_{mola} pode ser expressa pela seguinte equação:

$$F_{mola} = k_0 x + k_1 x^3 \quad (1.3)$$

A energia potencial elástica da mola, E_{pmola} , é expressa pela equação que segue:

$$E_{pmola} = \frac{1}{2} k_0 x^2 + \frac{1}{4} k_1 x^4 \quad (1.4)$$

As **Figuras 1.4** e **1.5** mostram os gráficos da energia potencial pelo deslocamento. Nota-se, na **Figura 1.4**, a existência de apenas um poço de potencial, enquanto na **Figura 1.5** estão presentes dois poços de potencial.

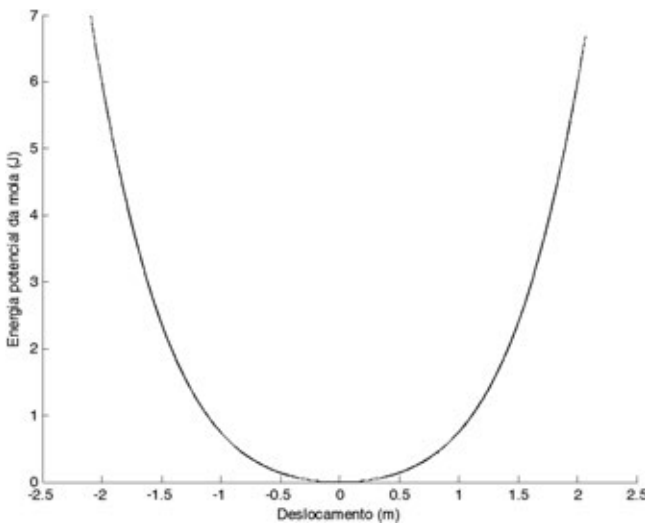


Figura 1.4. Energia potencial em função do deslocamento para a condição $k_0 = 1 \text{ N/m}$ e $k_1 = 1 \text{ N/m}^3$.

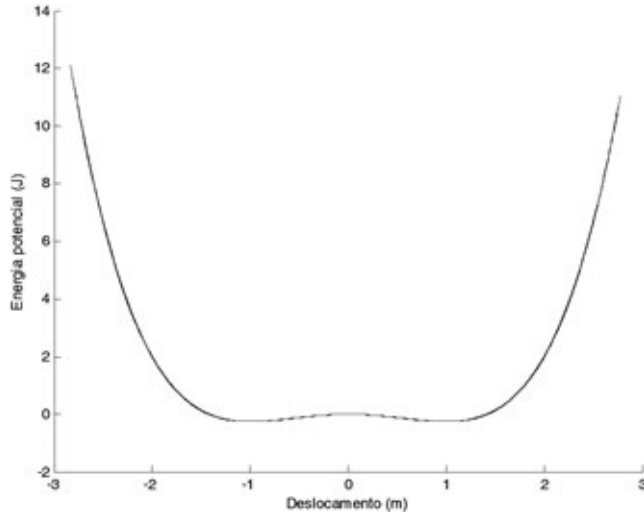


Figura 1.5. Energia potencial em função do deslocamento da massa para a condição $k_0 = 1 \text{ N/m}$ e $k_1 = 1 \text{ N/m}^3$.

Elemento amortecedor

A relação constitutiva do amortecedor segue a expressão:

$$F_{\text{amortecedor}} = b\dot{x} \quad (1.5)$$

Onde: $F_{\text{amortecedor}}$ representa a força exercida pelo amortecedor (N); b representa a constante de amortecimento viscoso ($\text{N} \cdot \text{s/m}$); $\dot{x}$ representa a velocidade do corpo (m/s).

Oscilador elétrico

Assim como para o oscilador mecânico, podem-se analisar as relações constitutivas dos componentes do sistema elétrico.

A tensão elétrica V_{resistor} no resistor elétrico linear segue a equação:

$$V_{\text{resistor}} = R\dot{q} = Ri \quad (1.6)$$

Onde: R representa a resistência elétrica (Ω); $\dot{q}$ ou i representam a corrente elétrica que passa através do resistor (A). Já a tensão elétrica que atua no capacitor, $V_{\text{capacitor}}$, é demonstrada pela equação:

$$V_{\text{resistor}} = \frac{1}{C}q \quad (1.7)$$

Onde: C é a capacitância (F); q é a carga elétrica (C).

Transdutor eletromagnético

As equações 1.8 e 1.9 caracterizam o transdutor eletromagnético através da força e da tensão elétrica, respectivamente. Essas expressões serão detalhadas, logo a seguir, durante o procedimento relativo à modelagem matemática, que trata da obtenção das equações do transdutor eletromagnético. Assim:

$$f = Bl\dot{q} \quad (1.8)$$

$$f = -Bl\dot{x} \quad (1.9)$$

Onde: f é a força externa necessária para balancear a força total do campo magnético (N); e é a força eletromotriz induzida na espira (V); B é o módulo do campo magnético (T); l é o comprimento do fio movendo-se perpendicularmente ao campo magnético (m); $\dot{x}$ é a velocidade com qual a espira está se movendo (m/s); $\dot{q}$ é a corrente induzida pela espira (A).

Neste estudo, é considerada a condição de comportamento linear do transdutor eletromecânico. Tal linearidade corresponde ao fato de o transdutor ter um curso máximo operacional estipulado em seu projeto. Esse curso refere-se ao deslocamento máximo que o corpo móvel pode sofrer sem que haja alguma interferência de fenômenos não lineares no transdutor eletromecânico.

As **Figuras 1.6** e **1.7** ilustram curvas características do transdutor eletromecânico.

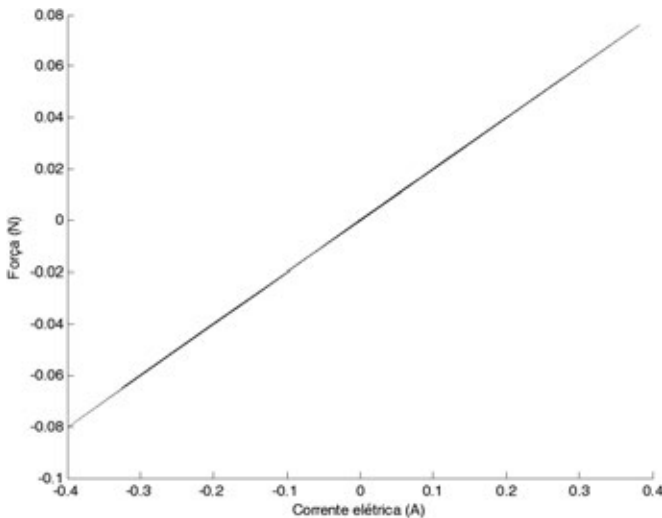


Figura 1.6. Gráfico da força pela corrente elétrica.

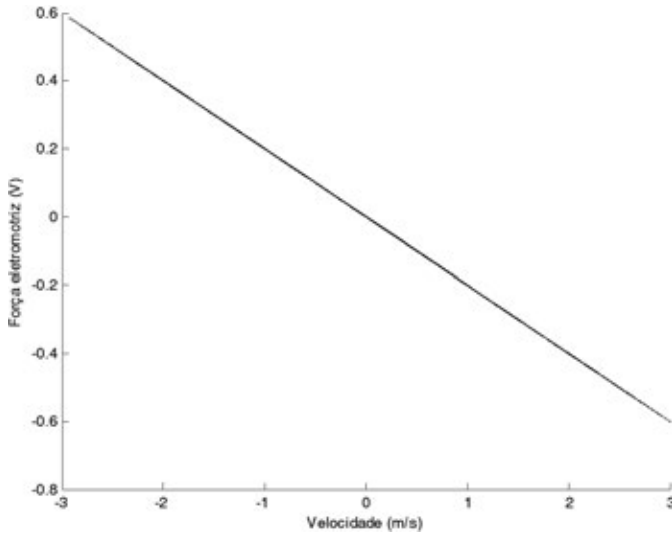


Figura 1.7. Gráfico da força eletromotriz pela velocidade.

Modelagem matemática

Equações do transdutor eletromagnético

Um transdutor de bobina móvel é um transdutor de transferência de energia que converte energia mecânica em energia elétrica e vice-versa. O sistema consiste de um ímã permanente (**Figura 1.8**) que produz um campo magnético uniforme, B , normal à fenda do ímã, e uma bobina que é livre para mover-se na direção axial dentro da fenda. Consideremos v como a velocidade da bobina, f a força externa que atua para manter a bobina em equilíbrio contra as forças eletromagnéticas, e a diferença de potencial por meio da bobina e i a corrente elétrica dentro da bobina. Neste modelo, não se considera a inércia da bobina, nem forças de resistência mecânica ou elétrica (Preumont, 2006). Essa modelagem foi desenvolvida em Alves e Pontes (2011).

A **Figura 1.8(a)** mostra a situação que envolve uma corrente induzida. Uma espira de largura l está parcialmente imersa em um campo magnético externo uniforme perpendicular. De acordo com Halliday et. al. (2005), quando a espira desloca-se para a direita na **Figura 1.8(a)**, a parte imersa no campo magnético diminui. Assim, o fluxo também diminui e, de acordo com a lei de Faraday, uma corrente é induzida na espira. É a presença desta

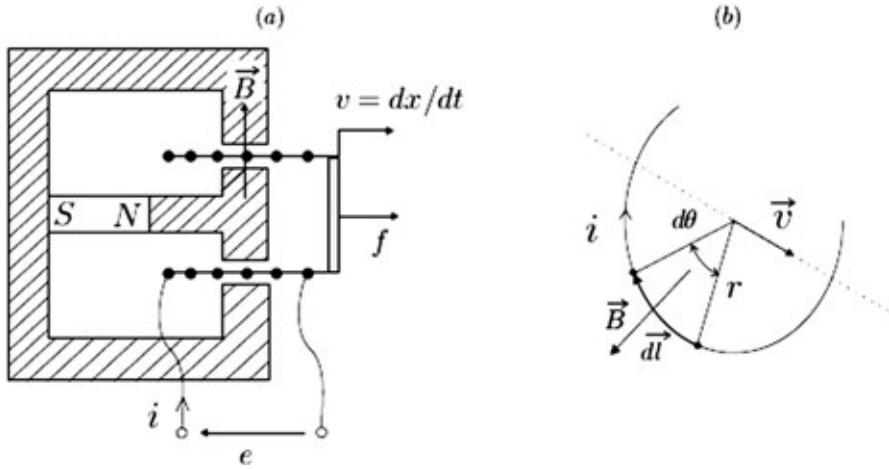


Figura 1.8. (a) Modelo do transdutor de bobina móvel; (b) Grandezas físicas e suas direções
 Fonte: Preumont, 2006.

corrente que produz a força que se opõe ao movimento. De acordo com a lei de Faraday, a diminuição do fluxo magnético faz com que uma força eletromotriz seja induzida na espira. Assim:

$$e = -Bl\dot{x} \quad (1.10)$$

Onde: e é a força eletromotriz induzida na espira (V); B é o módulo do campo magnético (T); l é o comprimento do fio movendo-se perpendicularmente ao campo magnético (m); $\dot{x}$ é a velocidade da bobina (m/s).

A força f , definida na **Figura 1.8(a)**, é a força externa necessária para balancear a força total do campo magnético sobre n espiras do condutor.

$$f = -Bl\dot{q} \quad (1.11)$$

Onde: f é a força externa (N); $\dot{q}$ é a corrente induzida na espira (A).

Na seção seguinte serão apresentados os procedimentos realizados para a obtenção das equações governantes do movimento do oscilador mecânico.

Equações do oscilador mecânico

A partir do uso do Método de Lagrange apresentado em Moon (1998) e Preumont (2006), realiza-se, a seguir, a dedução das equações diferenciais que governam o movimento do corpo tratado no oscilador mecânico.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Q}{\partial \dot{p}_i} \right) - \frac{\partial Q}{\partial p_i} = P_i; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (1.12)$$

Onde: p_i representa as coordenadas generalizadas; P_i representa as forças não conservativas aplicadas no sistema; Q é o Lagrangiano calculado para todos os elementos conservativos no sistema. Assim:

$$Q = T - V \quad (1.13)$$

Na qual: T representa a energia cinética (J); V representa a energia potencial (J). Tomando o deslocamento linear $p_1 = x$ como única coordenada mecânica independente, temos:

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2; \quad V = \frac{1}{2} k_0 x^2 + \frac{1}{4} k_1 x^4 \quad (1.14)$$

Logo,

$$Q = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} k_0 x^2 - \frac{1}{4} k_1 x^4 \quad (1.15)$$

As forças não conservativas aplicadas ao sistema são: força do amortecedor viscoso $F_{\text{amortecedor}}$; força do transdutor de bobina móvel f ; e força harmônica de excitação $F(t)$.

$$P_1 = -F_{\text{amortecedor}} + f + F(t) \quad (1.16)$$

De acordo com as expressões 1.2, 1.5 e 1.11, tem-se:

$$P_1 = b\dot{x} + B\dot{q} + F_0 \cos \omega t \quad (1.17)$$

Aplicando as equações acima na equação de Lagrange (1.12), obtém-se:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Q}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial Q}{\partial x} = -b\dot{x} + B\dot{q} + F_0 \cos \omega t \quad (1.18)$$

Onde:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -k_0 x - k_1 x^3; \quad \frac{\partial Q}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad (1.19)$$

Assim:

$$\frac{d}{dt} (m\dot{x}) + k_0 x + k_1 x^3 = -b\dot{x} + B\dot{q} + F_0 \cos \omega t \quad (1.20)$$

Ou:

$$m\dot{x} + b\dot{x} + k_0x + k_1x^3 - lB\dot{q} = F_0 \cos \omega t \quad (1.21)$$

Onde a equação 1.21 representa a equação de Duffing governante do movimento do oscilador mecânico acoplado ao absorvedor eletromecânico de vibrações. A seguir será apresentada a dedução do equacionamento referente ao oscilador elétrico.

Equações do oscilador elétrico

Nesta seção, da mesma forma que na anterior, será deduzida a equação que caracteriza o comportamento do oscilador elétrico.

Utilizando a equação de Lagrange (equação 1.12), o Lagrangiano para o sistema elétrico fica:

$$Q = U_m - U_e \quad (1.22)$$

Onde: U_m representa a energia magnética armazenada no campo magnético do indutor (J); U_e a energia elétrica armazenada no campo elétrico do capacitor em um dado instante (J).

Assim, tomando a carga elétrica $p_2 = q$, valem as seguintes expressões:

$$U_m = \frac{1}{2}L\dot{q}^2; \quad U_e = \frac{q^2}{2C} \quad (1.23)$$

Portanto:

$$Q = \frac{1}{2}L\dot{q}^2 - \frac{q^2}{2C} \quad (1.24)$$

Como não há tensão elétrica externa aplicada ao sistema, a parte não conservativa se limita às tensões elétricas provenientes da resistência elétrica e do transdutor. Logo:

$$P_2 = -V_{\text{resistor}} + e \quad (1.25)$$

Segundo as equações 1.6 e 1.10, temos:

$$P_2 = -R\dot{q} - Bl\dot{x} \quad (1.26)$$

Aplicando essas expressões na equação de Lagrange, obtém-se:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial Q}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial Q}{\partial q} = -R\dot{q} - Bl\dot{x} \quad (1.27)$$

Onde:

$$\frac{\partial Q}{\partial q} = -\frac{1}{C}q; \quad \frac{\partial Q}{\partial \dot{q}} = L\dot{q} \quad (1.28)$$

Assim

$$\frac{d}{dt} (L\dot{q}) + \frac{1}{C}q = -R\dot{q} - Bl\dot{x} \quad (1.29)$$

E

$$L\ddot{q} + R\dot{q} + \frac{1}{C}q + Bl\dot{x} = 0 \quad (1.30)$$

A equação 1.30 é a equação governante da parte elétrica do absorvedor eletromecânico. A seguir, será apresentado o sistema de equações diferenciais que governa o movimento do sistema acoplado.

Sistema de equações governantes da dinâmica

O sistema de equações que descreve o movimento do corpo de massa m , acoplada magneticamente ao absorvedor eletromecânico de vibrações, fica, portanto:

$$\begin{cases} m\ddot{x} + b\dot{x} + k_0x + k_1x^3 - Bl\dot{q} = F_0 \cos \omega t \\ L\ddot{q} + R\dot{q} + \frac{1}{C}q + Bl\dot{x} = 0 \end{cases} \quad (1.31)$$

Sistema de equações adimensionais

De posse do sistema de equações 1.31, deve-se deixar o sistema de uma forma não dimensional. Para isso, torna-se necessária a formulação das seguintes relações:

$$z = \frac{x}{l}; \quad y = \frac{q}{Q_0}; \quad \tau = \omega_m t \quad (1.32)$$

Onde: z representa o deslocamento adimensional; y representa a carga elétrica adimensional; τ representa o tempo adimensional; l é o comprimento do fio que se desloca perpendicularmente ao campo magnético (m); Q_0 é a carga elétrica inicial (C); ω_m é a frequência natural mecânica (rad/s). Ou de outro modo:

$$x = lz ; q = Q_0 y ; \quad (1.33)$$

$$t = \frac{\tau}{\omega_m} \quad (1.34)$$

Derivando as expressões 1.32, obtêm-se as expressões para a velocidade ($\dot{x}$), aceleração ($\ddot{x}$), corrente elétrica ($\dot{q}$) e aceleração da carga elétrica ($\ddot{q}$), em função das suas correspondentes adimensionais ($\dot{z}$, $\ddot{z}$, $\dot{y}$, $\ddot{y}$).

$$\dot{x} = \omega_m l \dot{z} ; \ddot{x} = \omega_m^2 l \ddot{z} ; \dot{q} = \omega_m Q_0 \dot{y} ; \ddot{q} = \omega_m^2 Q_0 \ddot{y} \quad (1.35)$$

As frequências naturais mecânica, ω_m , e elétrica, ω_e , são caracterizadas pelas equações 1.35a e 1.35b, respectivamente.

$$\omega_m^2 = \frac{k_0}{m} ; \omega_e^2 = \frac{1}{LC} \quad (1.36)$$

Substituindo as expressões acima nas equações do sistema 1.31, temos:

$$m \omega_m^2 \ddot{z} + b \omega_m l \dot{z} + k_0 lz + k_1 l^3 z^3 - Bl \omega_m Q_0 \dot{y} = F_0 \cos \left(\frac{\omega}{\omega_m} \tau \right) \quad (1.37)$$

$$L \omega_m^2 Q_0 \ddot{y} + R \omega_m Q_0 \dot{y} + \frac{Q_0}{C} y + Bl^2 \omega_m \dot{z} = 0 \quad (1.38)$$

Dividindo a equação do oscilador mecânico (1.36) por $m \omega_m^2 l$ e a equação do absorvedor eletromecânico (1.37) por $L \omega_m^2 Q_0$, as equações ficam da seguinte forma:

$$\ddot{z} = \frac{b}{m \omega_m} \dot{z} + z + \frac{k_1 l^2}{m \omega_m^2} z^3 - \frac{B Q_0}{m \omega_m} \dot{y} = \frac{F_0}{m l \omega_m^2} \cos \left(\frac{\omega}{\omega_m} \tau \right) \quad (1.39)$$

$$\ddot{y} + \frac{R}{L \omega_m} \dot{y} + \frac{\omega_e^2}{\omega_m^2} y + \frac{Bl^2}{L \omega_m Q_0} \dot{z} = 0 \quad (1.40)$$

As seguintes relações foram usadas na sequência do processo:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{b}{m\omega_m} ; \beta = \frac{k_1 l^2}{m\omega_m^2} ; \lambda_1 = \frac{BQ_0}{m\omega_m} ; A_0 = \frac{F_0}{m\omega_m^2} ; \Omega = \frac{\omega}{\omega_m} \\ \gamma_2 &= \frac{R}{L\omega_m} ; \omega_2 = \frac{\omega_e}{\omega_m} ; \lambda_2 = \alpha\lambda_1 = \frac{Bl^2}{LQ_0\omega_m} ; \alpha = \frac{ml^2}{LQ_0^2}\end{aligned}\quad (1.41)$$

Onde: γ_1 é o parâmetro adimensional do amortecimento viscoso; β é o parâmetro adimensional referente à parte não linear da mola; λ_1 é o parâmetro adimensional de acoplamento da parte mecânica; A_0 é a amplitude de excitação na forma adimensional; Ω é razão entre a frequência de excitação e a frequência natural mecânica; γ_2 é o parâmetro adimensional referente ao amortecimento elétrico; ω_1 é a razão entre a frequência natural elétrica e a frequência natural mecânica; λ_2 é o parâmetro adimensional de acoplamento da parte elétrica; α é a razão entre os parâmetros de acoplamento.

Assim, o sistema de equações não dimensionais utilizado para a implementação computacional é:

$$\ddot{z} + \gamma_1 \dot{z} + z + \beta z^3 - \lambda_1 \dot{y} = A_0 \cos \Omega \tau \quad (1.42)$$

$$\ddot{y} + \gamma_2 \dot{y} + \omega_2^2 y + \alpha \lambda_1 \dot{z} = 0 \quad (1.43)$$

Na próxima seção, o sistema de equações adimensionais será rearranjado de modo a obter uma estrutura compatível com a linguagem utilizada nas implementações computacionais.

Rearranjo matemático para implementação computacional

Utilizando o sistema de equações diferenciais não dimensionais de vibração do caso tratado neste projeto, na qual a variável z representa o deslocamento adimensional da massa a partir da posição de equilíbrio, que, para este sistema, é também a posição de deslocamento nulo da mola, temos:

$$\begin{cases} \ddot{z} + \gamma_1 \dot{z} + z + \beta z^3 - \lambda_1 \dot{y} = A_0 \cos \Omega \tau \\ \ddot{y} + \gamma_2 \dot{y} + \omega_2^2 y + \alpha \lambda_1 \dot{z} = 0 \end{cases} \quad (1.44)$$

Rearranjando as equações:

$$\ddot{z} = -\gamma_1 \dot{z} - z - \beta z^3 + \lambda_1 \dot{y} + A_0 \cos \Omega \tau \quad (1.45)$$

$$\ddot{y} = -\gamma_2 \dot{y} - \omega_2^2 y - \alpha \lambda_1 \dot{z} \quad (1.46)$$

Pode-se definir o vetor u como o vetor de estado do sistema acima, representado na forma matricial por:

$$u = \begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} z \\ \dot{z} \\ y \\ \dot{y} \end{Bmatrix} \quad (1.47)$$

E sua derivada:

$$\frac{du}{dt} = \begin{Bmatrix} \dot{u}_1 \\ \dot{u}_2 \\ \dot{u}_3 \\ \dot{u}_4 \end{Bmatrix} \quad (1.48)$$

Assim, valem as relações:

$$\dot{u}_1 = \dot{z} \quad (1.49)$$

$$\dot{u}_2 = \ddot{z} = -\gamma_1 \dot{z} - z - \beta z^3 + \lambda_1 \dot{y} + A_0 \cos \Omega \tau \quad (1.50)$$

$$\dot{u}_3 = \dot{y} \quad (1.51)$$

$$\dot{u}_4 = \ddot{y} = -\gamma_2 \dot{y} - \omega_2^2 y - \alpha \lambda_1 \dot{z} \quad (1.52)$$

Escrevendo um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, temos, na forma matricial:

$$\begin{aligned} \{\dot{U}\} &= [A]\{U\} + [B]\{F(t)\} \\ \text{Onde } A &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 - \beta u_1^2 & -\gamma_1 & 0 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\alpha \lambda_1 & -\omega_2^2 & -\gamma_2 \end{bmatrix} \text{ e } B = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Substituindo as matrizes A e B na equação:

$$\begin{Bmatrix} \dot{u}_1 \\ \dot{u}_2 \\ \dot{u}_3 \\ \dot{u}_4 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 - \beta u_1^2 & -\gamma_1 & 0 & \lambda_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\alpha \lambda_1 & -\omega_2^2 & -\gamma_2 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \{A_0 \cos \Omega \tau\} \quad (1.54)$$

Portanto, o sistema fica:

$$\begin{cases} \dot{u}_1 = u_2 \\ \dot{u}_2 = -\gamma_1 u_2 - u_1 - \beta u_1^3 + \lambda_1 u_4 + A_0 \cos \Omega \tau \\ \dot{u}_3 = u_4 \\ \dot{u}_4 = -\gamma_2 u_4 - \omega_2^2 u_3 - \alpha \lambda_1 u_2 \end{cases} \quad (1.55)$$

Na próxima seção são mostrados e analisados os resultados obtidos a partir de simulações numéricas desse modelo de sistema dinâmico eletromecânico.

Comportamento do sistema eletromecânico

Nesta seção são mostrados resultados de simulação numérica. A parte mecânica do sistema dinâmico eletromecânico é aqui denominada de sistema Duffing, em razão da presença de uma não linearidade cúbica, relacionada aos dois poços de potencial na energia potencial elástica do sistema mecânico. A parte elétrica será comumente denominada de amortecimento eletromecânico (Alves e Pontes, 2010; Alves et al., 2011).

Na **Figura 1.9** é mostrado o diagrama de bifurcação do sistema mecânico (sistema Duffing) relativo ao parâmetro de controle λ_1 (parâmetro de acoplamento). Os valores dos parâmetros deste conjunto de resultados são mostrados na **Tabela 1**. As **Figuras 1.9** e **1.10** ilustram o comportamento do sistema Duffing com a ação do amortecimento eletromecânico. Nesta análise, foi adotado o parâmetro do termo elástico não linear (mola) $\beta = 1$, o qual corresponde ao movimento caótico no sistema Duffing, na configuração desacoplada do amortecimento eletromecânico.

Tabela 1. Parâmetros usados na rota para o caos do sistema Duffing interagindo com o amortecimento eletromecânico.

γ_1	β	λ_1	Ω	γ_2	ω_2	α	A_0
0,001	1	Parâmetro de controle	0,85	1	0,5	0,05	30

Observando-se o diagrama de bifurcação (**Figura 1.9**), os planos de fase, os históricos no tempo e o espectro de frequência do sistema Duffing acoplado ao dispositivo amortecimento eletromecânico (todas as **Figuras 1.10**), existe uma transição de comportamento caótico para periódico.

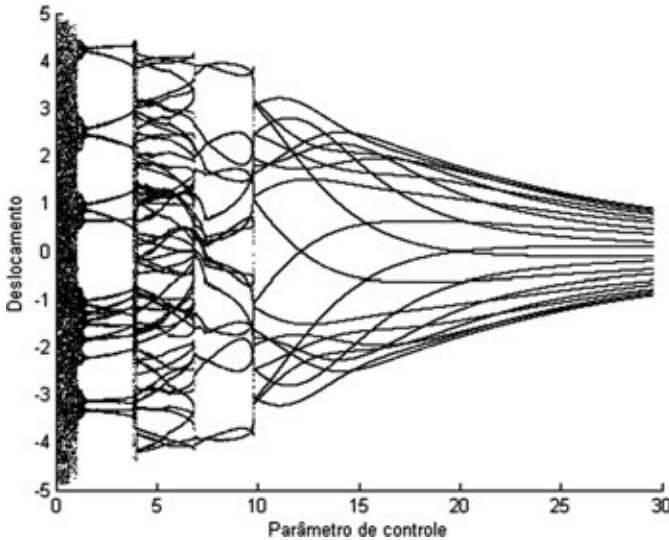


Figura 1.9. Diagrama de bifurcação com relação ao parâmetro de controle λ_1 : parâmetro de acoplamento (faixa 0 a 30).

Na faixa de valores do parâmetro de acoplamento λ_1 , entre 0 e 1, pode ser verificada a presença de movimentos irregulares (comportamento caótico). Quando para os casos (d) e (e) da **Figura 6**, existem mais claramente movimentos regulares (comportamento periódico). Na faixa de valores acima de 20, existe um decréscimo acentuado nas amplitudes da resposta, como mostrado nos planos fase e históricos no tempo. Na **Figura 1.10(e)**, é mais evidente o decréscimo nas amplitudes de deslocamento, em razão do maior acoplamento ao subsistema de amortecimento eletromecânico.

Em conclusão, a análise dos resultados mostrou transições de movimento regular (periódico) para irregular (caótico) e vice-versa, influenciada pelo amortecimento eletromecânico. Dessa análise, é possível identificar faixas de valores do parâmetro de acoplamento para as quais ocorrerem maiores reduções ou aumentos nas amplitudes da resposta mecânica.

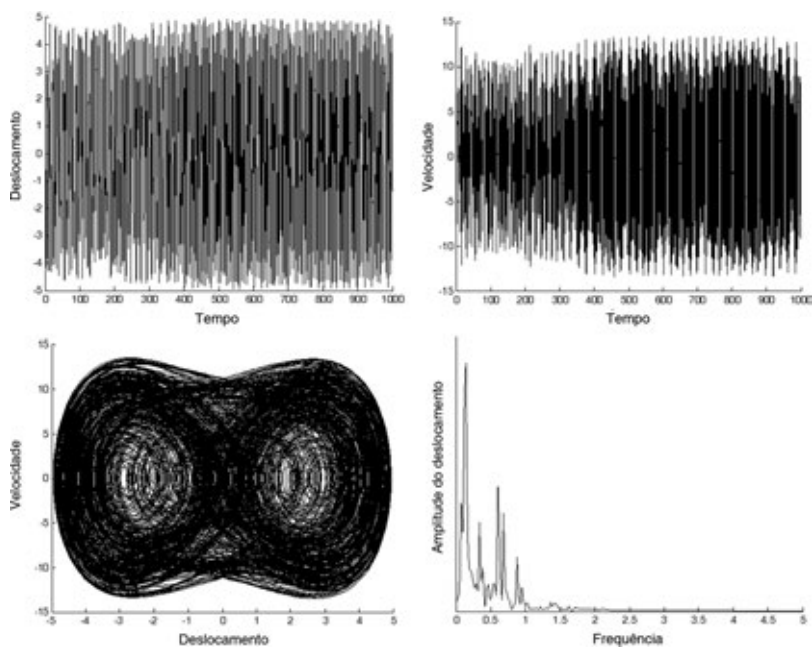


Figura 1.10(a). $\lambda_1 = 0,3$.

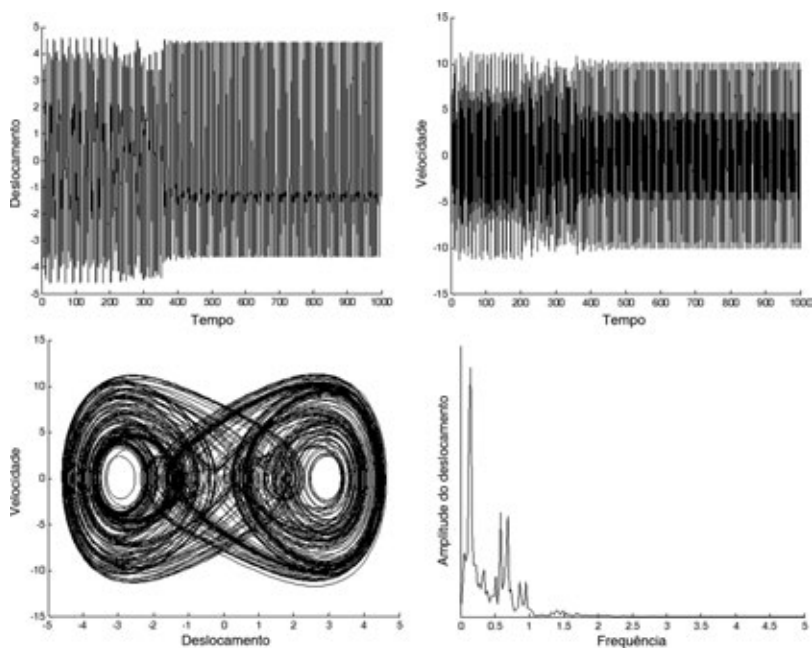


Figura 1.10(b). $\lambda_1 = 2,5$.

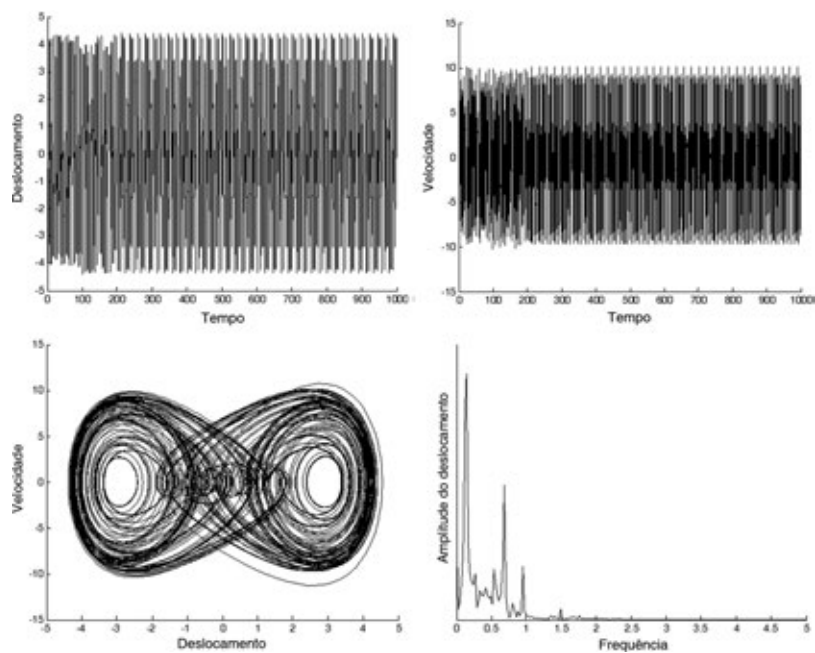


Figura 1.10(c). $\lambda_1 = 5$.

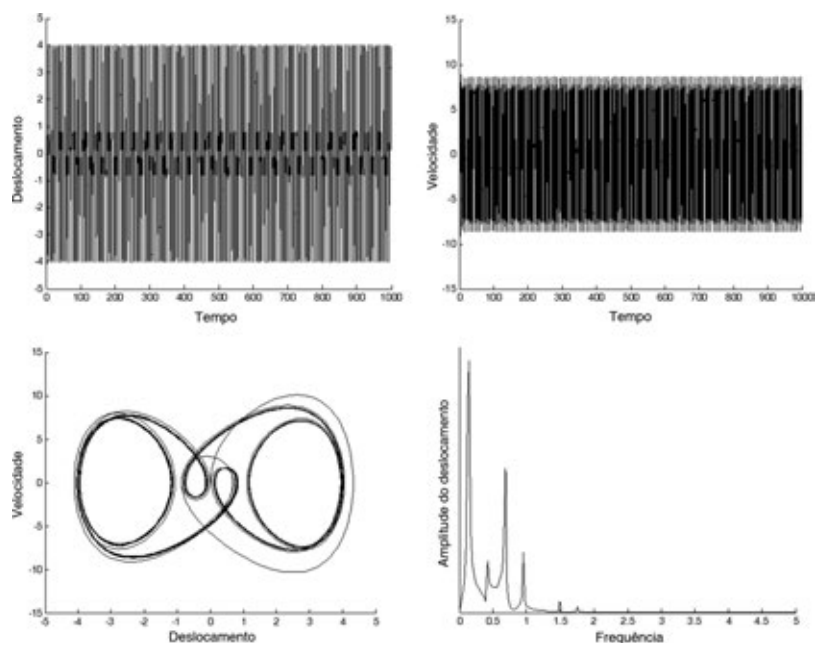


Figura 1.10(d). $\lambda_1 = 8$.

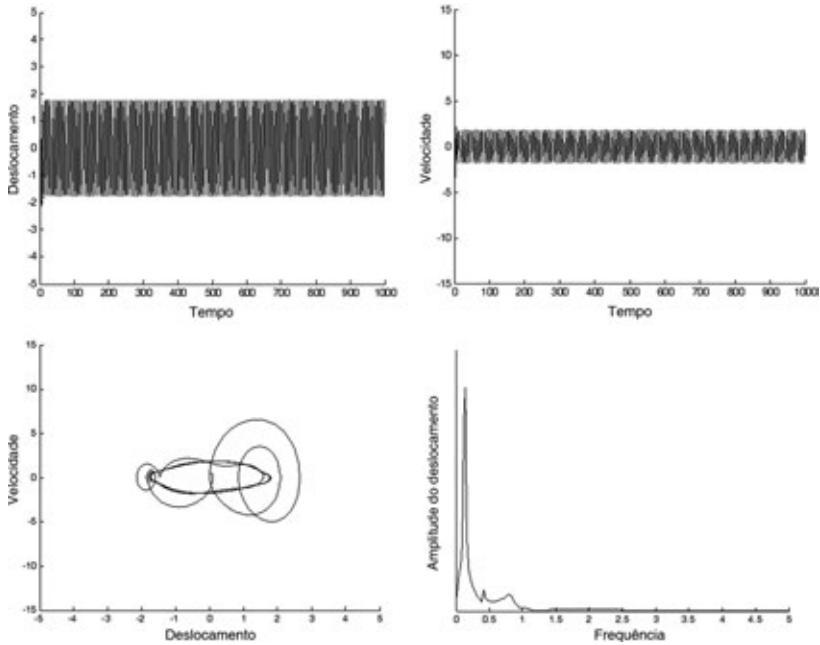


Figura 1.10(e). $\lambda_1 = 20$.

Figura 1.10. Rota para o caos no sistema Duffing interagindo com o amortecimento eletromecânico em relação ao parâmetro de controle λ_1 : parâmetro de acoplamento. (a) $\lambda_1 = 0,3$; (b) $\lambda_1 = 2,5$; (c) $\lambda_1 = 5$; (d) $\lambda_1 = 8$; (e) $\lambda_1 = 20$

Nesta seção foram mostradas as considerações necessárias para a metodologia de modelagem física e matemática de um sistema eletromecânico (ou mecatrônico), e um conjunto de resultados obtidos, por simulação numérica, para análise do comportamento de um sistema mecânico submetido à ação de um amortecimento eletromecânico, em transições de regimes de movimento, entre periódicos para caóticos e vice-versa. Para maiores detalhes, sobre essa temática de pesquisa, podem ser consultadas as seguintes publicações: Iossaqui et al. (2008a, b); Iossaqui (2009); Iossaqui et al. (2009); Alves e Pontes (2010); Alves et al. (2011).

Comentários gerais sobre comportamento dinâmico de sistemas MEMS e NEMS

Sabe-se que a investigação de técnicas de modelagem matemática, em problemas que envolvem novas tecnologias de fronteira e problemas de

dimensionamento de estruturas é uma área emergente de atuação no Brasil e no mundo.

Esta seção trata deste tema, envolvendo o comportamento dinâmico de Sistemas Eletromecânicos (EMS, da língua inglesa), que são sistemas que convertem energia elétrica em mecânica e vice-versa. É de conhecimento geral que um sistema eletromecânico pode ser enquadrado em três grupos, definidos a partir de um limite de escalas de máximo e de mínimo. Em escala decrescente, esses sistemas são denominados macrossistemas, microssistemas e nanossistemas. Os macrossistemas são todos aqueles sistemas cujas medidas escalares são superiores ao valor máximo estabelecido aos microssistemas (1mm). Eles podem ser visíveis a olho nu, e estão bastante presentes em nosso dia a dia. Os microssistemas são os sistemas cujos limites escalares de mínimos e máximo são da ordem de 0,1 μm a 1 mm, respectivamente. Eles são, em geral, construídos em “chip” de silício, mediante técnicas que são empregadas na fabricação de circuitos eletrônicos integrados. Os nanossistemas possuem limites escalares mínimo e máximo de 0,1 nm a 0,1 μm . Os sistemas dessa escala só podem ser vistos pelo uso, por exemplo, da Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscope – AFM).

Ressalta-se que este campo de pesquisa leva em conta que os Sistemas Microeletromecânicos (MEMS, da língua inglesa) e os Sistemas Nanoeletromecânicos (NEMS, da língua inglesa), têm por base o fato de que os efeitos das forças atômicas e dos fenômenos das superfícies são mais importantes que as forças de inércia e da gravidade, tradicionais em problemas de macroescala. É também, de conhecimento geral, que os fabricantes destes novos produtos têm trabalhado com base no binômio “tentativa e erro”, consumindo um tempo muito grande e enorme quantidade de recursos financeiros. Dessa forma, torna-se necessário o investimento em uma interface que considere o projeto e a fabricação que forneça aos projetistas de “MEMS” e “NEMS” as ferramentas adequadas de modelagem matemática e de simulação, bem como de análise dinâmica qualitativa. Deve-se considerar um macromodelo que concorde com os resultados das simulações a nível físico, e com os resultados experimentais, obtidos das estruturas de teste em laboratório. Vários estudos nesta direção foram e estão sendo desenvolvidos nos principais centros de pesquisa no Brasil e no mundo.

No entanto, a maioria das pesquisas efetuadas ou em desenvolvimento se concentram em experimentações ou no uso do método numérico denominado de Método dos Elementos Finitos. Sabe-se também que os fenômenos não li-

neares são predominantes em MEMS e NEMS, o que constitui uma forte motivação para o trabalho do nosso grupo de pesquisa, em progresso, na Unesp.

Ressalta-se que a principal preocupação deste capítulo está no estudo do “Estado da Arte” de modelos dinâmicos não lineares e caóticos e seus controles, pois esta nova área de pesquisa é de suma importância.

Este capítulo tratará de dois problemas de fronteira pertencentes a esta linha de pesquisa, em desenvolvimento nas unidades universitárias de Rio Claro e Bauru da Unesp, por nós, pelos grupos de pesquisas e de desenvolvimento de projetos de Pós-Graduação (mestrados) e Pós-Doutorado. Abordam-se neste capítulo, como tópico principal, os comportamentos dinâmicos de um problema de microscopia de força atômica (Atomic Force Microscope – AFM).

Aspectos gerais da microscopia de força atômica (AFM)

É apresentado em Binning et al. (1986) a invenção do microscópio de força atômica (AFM) cujos autores (inventores) ganharam o prêmio Nobel por essa realização. O microscópio de força atômica foi descrito como um dos meios mais eficientes de se obter imagens com alta resolução de suas amostras, por meio da exploração de sua superfície, conseguindo obter imagens de alta resolução no ar e em meios líquidos, que são os mais utilizados na prática. No núcleo de um instrumento de AFM, há uma ponteira, montada na extremidade de uma microviga, que percorre a superfície da amostra e detecta sua vibração por um sistema a laser, que emite sinais para um foto detector, responsável por gerar as imagens do objeto em análise, em alta resolução. Esse movimento poderá variar dependendo da necessidade e do tipo de material que está sendo analisado. Essas variações incluem tanto técnicas estáticas como o modo de contato, e técnicas dinâmicas como o modo de não contato e o do modo intermitente “tapping” (batidas rápidas).

O princípio fundamental de operação do AFM é o da medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra, em análise. Os efeitos de uma variedade de forças, atuando entre ponta-amostra podem ser analisados durante esta varredura. Essas forças incluem as atrativas de van der Waals, forças magnéticas e forças Coulombianas, de média para grandes distâncias, tipicamente $\geq 100 \text{ \AA}$ (Eisenschitz, 1930).

Em resumo, pode-se dizer que, quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, em razão de uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. As forças se anulam quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, pode-se dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar. Nas **Figuras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4**, podem-se observar o funcionamento de um AFM, bem como suas possíveis formas. Nas **Figuras 2.1 e 2.2**, exibe-se a configuração básica de um AFM.

A microviga normalmente possui forma de V, como mostrado, ou pode ser retangular, e tem em sua extremidade livre uma ponteira, que atua como o teste de interações. Essa ponteira é comumente usada sob a forma de uma pirâmide, com base quadrada ou de um cone cilíndrico. Alguns exemplos de diferentes configurações de microvigas e de ponteiros são mostrados na **Figura 2.1**.

Geralmente, as sondas são fabricadas, predominantemente, de nitreto de silício (Si_3N_4). Normalmente, a superfície superior da microviga oposta à ponta é revestida com uma fina superfície reflexiva, geralmente de ouro (Au) ou de alumínio (Al). A sonda é então trazida para “dentro” e para “fora” de contato, com a superfície da amostra, pelo uso de um piezocristal (Bowen and Hilal, 2009).

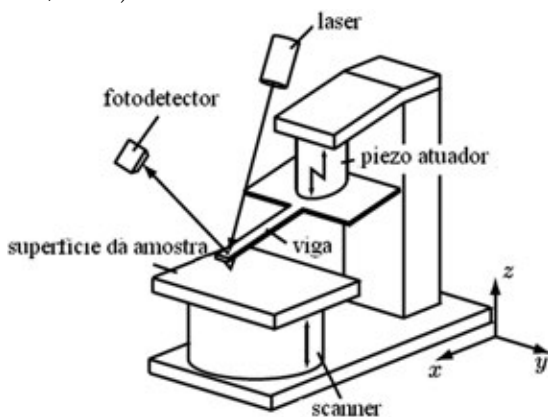


Figura 2.1a. Exemplo de um AFM (Kuroda et al., 2008).

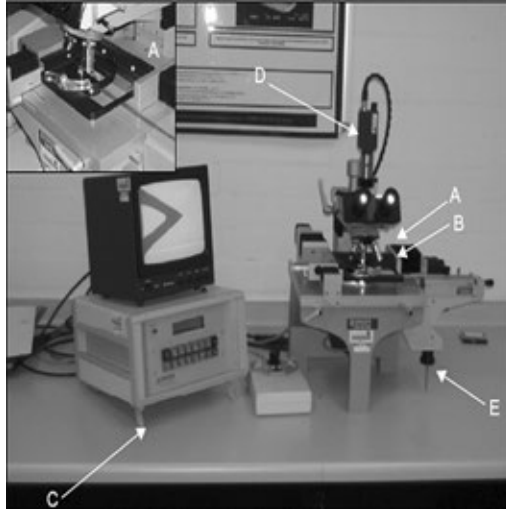


Figura 2.1b. Ilustração de um micromanipulador típico (Bowen and Hilal, 2009).

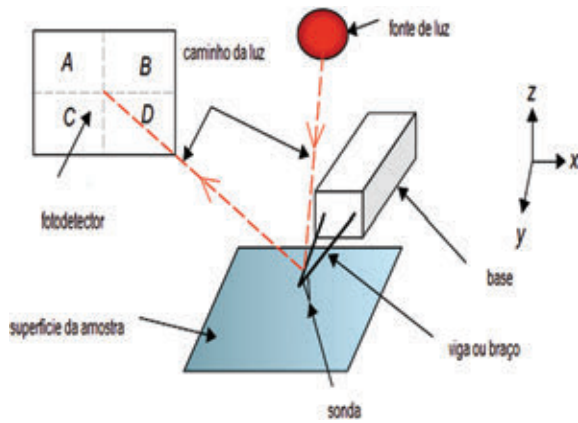


Figura 2.2. Esquema sobre funcionamento de um AFM (Bowen and Hilal, 2009).

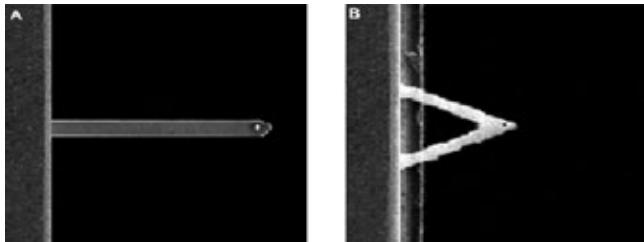


Figura 2.3. (A) Microviga em forma retangular para uso do modo intermitente ou não contato; (B) Microviga em forma de V para uso do modo de contato. Adaptado de Cidade (2010).

Na ilustração de um micromanipulador típico, exibido na **Figura 2.1b**, nota-se que ele é constituído de um estágio móvel (A) montado abaixo de um microscópio óptico (B). O movimento da base pode ser controlado por meio de um console de controle eletrônico (C), mostrado no lado esquerdo. A microviga e a interação de partículas também podem ser acompanhadas por uma câmera digital de vídeo (D) montada no microscópio.

A microviga do AFM é introduzida debaixo de uma lâmina de microscópio montado no suporte à esquerda. O controle do balanço é feita por meio do *joystick* manipulador e vertical da unidade (E), isto é, mantém o nível ou inclinação do microscópio. No monitor AFM, uma microviga V-shaped (com ponteira em V) é visível. Ressalta-se que o componente mais importante do AFM é, sem dúvida, a microviga.

São necessárias grandes deflexões para se atingir alta sensibilidade. Portanto, a mola deve ser bem mole (pouco rígida). No entanto, é preciso uma ressonância em alta frequência para diminuir a sensibilidade às vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo a sua varredura.

Como a frequência de ressonância do sistema da mola é dada por $f = \sqrt{k/m}$, onde m , é a massa efetiva que carrega a mola, um grande valor para uma mola relativamente mole (k pequeno) pode ser conseguido, mantendo pequena a massa m e, portanto, a dimensão do sensor deve ser tão pequena quanto possível. Quando uma microviga é tirada da sua posição de equilíbrio, ela oscilará com sua frequência natural, determinada por suas propriedades mecânicas. Uma microviga dura (menos rígida), com alto k , ressonará na frequência mais alta do que outra mola, de baixo k . Essa ressonância não depende apenas do material e das dimensões da microviga, mas também das forças que agem na ponteira.

Finalmente, nota-se que a frequência de ressonância depende também fortemente da massa na ponta da microviga, isto é, da ponteira que ela suporta. Valores típicos das frequências próprias das microvigas utilizados em AFM variam de 15 a mais de 500 kHz.

A curva de deflexão de uma microviga pode ser obtida movendo-se a ponteira na direção de superfície da amostra e medindo essa deflexão. Ressalta-se que para um bom funcionamento da AFM também devem ser levados em conta os fatores externos ao aparelho: os ambientais, como umidade e temperatura, e vibrações provenientes do entorno, que podem vir a causar interferências.

No AFM convencional, um detector capta a deflexão da microviga. As mudanças na saída do fotodetector também são utilizadas para realimentação, isto é, para ajustar uma cerâmica piezelétrica na direção vertical z , cujo valor é registrado em função das coordenadas (x,y) , para depois ser traduzido em topografia $z(x,y)$. As coordenadas (x,y) também são monitoradas por meio de tensões aplicadas às cerâmicas piezelétricas colocadas nos *drives* (x,y) do scanner, assim como em z .

O controle de movimentos em distâncias tão pequenas é possível graças ao uso dessas cerâmicas piezelétricas. Estes materiais comportam-se de forma tal que ocorre uma mudança em suas dimensões quando neles é aplicada uma tensão elétrica (PZT é um dipolo que se deforma fisicamente quando há uma ddp entre seus terminais. No entanto, se deformado, apresenta uma ddp, gerada por um campo elétrico com um eixo transversal àquele onde foi aplicada a pressão). A sequência de **Figuras 2.4a, b** exibidas a seguir, ilustra o procedimento exposto acima. A seguir, discutem-se alguns aspectos da modelagem matemática de AFM.

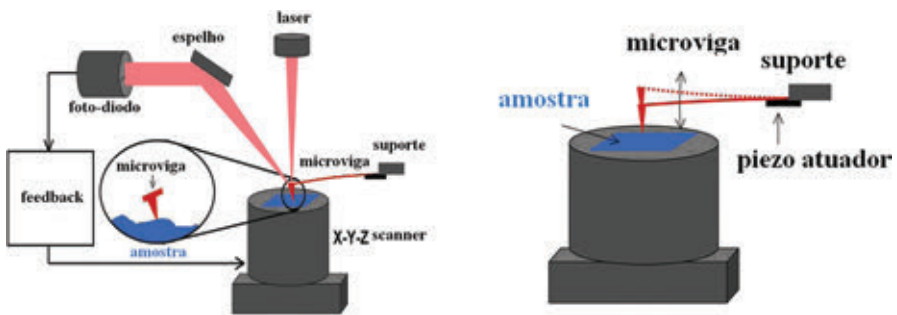


Figura 2.4. Esquema da ação da microviga durante a operação em AFM (Sebastian et al., 2007).

Modos de operação e digitalização em AFM

A sonda montada no AFM executa uma varredura sobre a amostra. Esta varredura, descrita na **Figura 2.5**, é executada com a ponta passando ao longo de uma linha na direção horizontal (x) e voltando no sentido contrário sobre a mesma linha. Logo após, a sonda passa para outra linha na direção vertical (y).

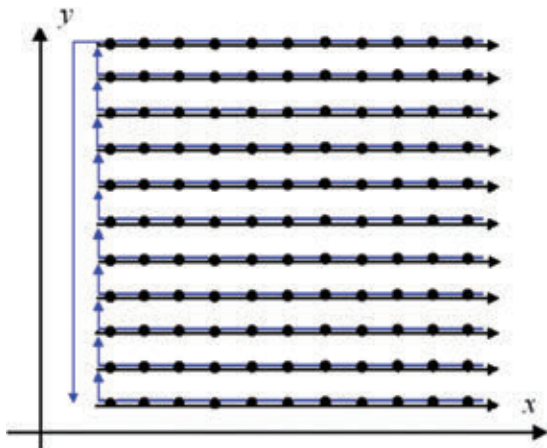


Figura 2.5. Ilustração da varredura por uma sonda de AFM (Salvadori, 2010).

A linha preta indica o caminho percorrido pela sonda na direção x , a linha azul indica o movimento reverso, seguido de uma passagem para uma região superior a ser varrida. Os pontos presentes na figura indicam as regiões onde serão armazenadas as informações durante uma varredura. Quanto menor for a varredura, maior será a ampliação.

O movimento da sonda sobre a amostra é realizado pelo sistema de varredura de ponta (scanner). O scanner é constituído por material piezoelétrico que expande e contrai proporcionalmente à tensão aplicada, conforme pode ser observado na **Figura 2.6**.

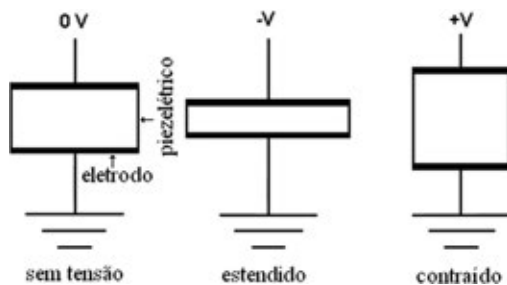


Figura 2.6. Deslocamento do material piezoelétrico (Salvadori, 2010).

Os piezos utilizados atualmente se movem em escala atômica. São constituídos de materiais cerâmicos e apresentam formato tubular. Por serem compactos e simétricos, permitem a varredura de largas áreas.

Para a descrição matemática da relação entre a distância e as forças que atuam entre uma partícula presente na extremidade da ponta de um AFM e outra na superfície da amostra, utiliza-se uma função de energia potencial para um par de partículas. O modelo desta função é conhecido como Potencial de Lennard-Jones.

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Onde: ε e σ são constantes que dependem do material, sendo que a σ é aproximadamente igual ao diâmetro das partículas envolvidas.

Há vários modos de operação para a digitalização e mapeamento de superfície. Esses modos incluem o modo não contato, o modo de contato e modo de contato intermitente.

Derivando a função potencial (U) descrita acima em função da distância (r), obtém-se uma expressão para a força (F) em função da distância (r):

$$F(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} = 24\varepsilon \left[\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \quad (2.2)$$

Que pode ser visualizada a seguir:

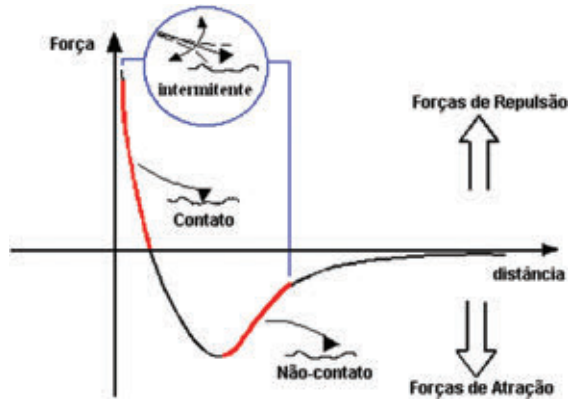


Figura 2.7. Gráfico força (F) x distância (r), obtido a partir da função Lennard-Jones, usada para um par de partículas (Cidade et al., 2003).

A parte acima do eixo r corresponde à região onde predominam as forças repulsivas, ou região de contato. A parte abaixo do eixo r corresponde à região onde predominam as forças atrativas, ou região de não contato.

No intervalo que começa na região abaixo do eixo r , onde há o início da marcação em vermelho na curva, e termina na região acima do eixo r , também na marcação de cor vermelha, tem-se o modo intermitente ou também denominado de “tapping-mode”, em que a haste oscila com determinada frequência entre os modos contato e não contato. Na **Figura 2.8** podemos observar os modos de obter imagens em AMF.

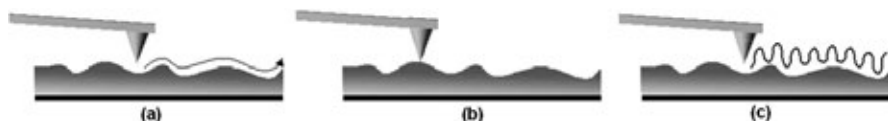


Figura 2.8. Deflexão da microviga: (a) modo não contato; (b) modo contato; (c) modo intermitente (“Tapping mode”) (Maurício, 2011).

Modo Contato: A força é repulsiva e a microviga (cantilever), em geral em V, é mole, para conseguir uma boa flexão sem deformar a amostra. A constante de elasticidade “K” da mola das microvigas moles mais usada varia entre 0,02 e 0,05 N/m. Eventualmente, podem ser utilizadas microvigas duras. Entretanto, devem ser operadas a altas forças. Neste caso, durante a aproximação da ponteira, a microviga é atraída fortemente para a superfície, que pode distorcê-la ou danificá-la se a amostra for pouco resistente a pequenos impactos. As constantes de mola das microvigas duras mais utilizadas variam entre 20 e 80 N/m.

Esse modo é muito eficiente também para a construção de imagens de amostras submersas ou em meio líquido. O processo é útil para preservação de amostras mais moles, pois há certo amortecimento em meio líquido. Em resumo, se espera que as medidas com AFM no regime de contato explorem fundamentalmente as forças de repulsão íon-íon, que decaem rapidamente com o aumento da separação ponteira-superfície. A forte dependência com a distância das forças repulsivas íon-íon fornece a chave para a grande resolução espacial atingida pela microscopia de força de contato.

No modo contato, a haste sobre a qual está presa a ponta varre nas direções planas x e y , e a altura z . A varredura é feita por uma cerâmica piezoeétrica presa à haste ou à amostra. A interação ponta-amostra é monitorada por um laser, que é incidido sobre a haste e refletido para dois pares de fotodetectores. A deflexão da haste pode ser medida por causa da diferença de sinal dos fotodetectores.

Durante a varredura, por meio de uma realimentação com o computador, são realizadas correções na direção z para manter a deflexão da haste constante. Deste modo, os valores de z são armazenados na memória para cada posição xy , formando uma imagem completa da morfologia da superfície.

Modo não contato: Neste modo, não há contato entre a ponta do cantilever e a amostra e, portanto, as forças são regidas somente por um potencial de interação.

Modo contato intermitente: Neste caso, a haste oscila próximo à sua frequência de ressonância, o sinal obtido dos fotodetectores mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. A ponta toca suavemente a superfície da amostra e elimina a força de atrito presente no modo contato. É frequentemente chamado de “tapping”.

No modo não contato, os constantes toques da esfera na amostra podem danificar a estrutura física da amostra. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, em razão de uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui.

A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química), o que se repete sucessivamente (atração e repulsão), fazendo com que não haja contato. Ressalta-se que, para o entendimento do funcionamento de um AFM, deve-se ter conhecimento das forças que agem entre os sistemas microscópicos a distâncias muito pequenas, cuja interação o microscópio utiliza para seu funcionamento.

Modelagem matemática em microscopia de força atômica (AFM)

É de conhecimento geral que os modelos matemáticos que regem a dinâmica das microvigas (ponteiras) dos AFM geralmente resultam da *dis-*

cretização da equação clássica da viga, com base em seu modo normal de vibrar, conduzindo a um ou vários graus de liberdade o problema estudado. Vários modelos são utilizados, na literatura corrente, nessa linha de ação, por exemplo: Wang et al. (2009); Garcia e San Paulo (2000); Jalili e Laxminarayana (2004); Hu e Raman (2007); Raman et al. (2008); Ashab et al. (1999); Farrokh et al. (2009); Lozano e Garcia (2008) e uma série de outros trabalhos.

Conforme Paulo e Garcia (2002), os modelos matemáticos utilizados são em sua maioria sistemas lineares massa-mola-amortecedor, que incorporaram a força não linear derivada da interação entre a ponta e a amostra. As diferentes técnicas (não contato, contato e contato intermitente), fornecem diversas possibilidades para fazer a topografia de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Nesta seção, são abordados alguns modelos para o modo de contato intermitente, sem desprezar outros.

Modelagem Matemática de AFM – usando Modelo Simplificado Massa-Mola

Pode-se considerar a microviga como um sistema massa-mola com uma constante de rigidez de mola k e de massa equivalente m . A microviga interage com a amostra, através de uma ponta, montada na sua extremidade livre. O sistema constituído pela ponta da microviga (ponteira) até a amostra é constituído por uma esfera de raio R e massa m_e , que se encontra suspensa por uma mola de rigidez k . (Refere-se à massa m_e como a ponta da microviga.)

As forças de van der Waals denotam a atração/repulsão atuantes (isto é, as forças de interação) entre a esfera e a superfície da amostra e Z representa a distância entre a estrutura de base fixa. De acordo com Jalili e Laxminarayana (2004), o modelo matemático do AFM que pode representar o problema é apresentado a seguir, na **Figura 3.1a**. Na **Figura 3.1b** é exibida a foto de uma ponteira e assim pode-se ter a ideia do modelo matemático proposto por um sistema massa-mola.

Como se pode observar na **Figura 3.1**, o AFM funciona a partir de medições das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento), em cuja extremidade livre está montada a sonda. Basicamente, é possível

descrever que a força de van der Waals, no sentido atrativo, faz com que a esfera de massa m_e seja puxada para baixo, e consequentemente a mola de constante elástica k puxa a microviga, ocasionando essas deflexões. Estas deflexões são causadas pelas forças de capilaridade e de van der Waals que agem entre a sonda e a amostra.

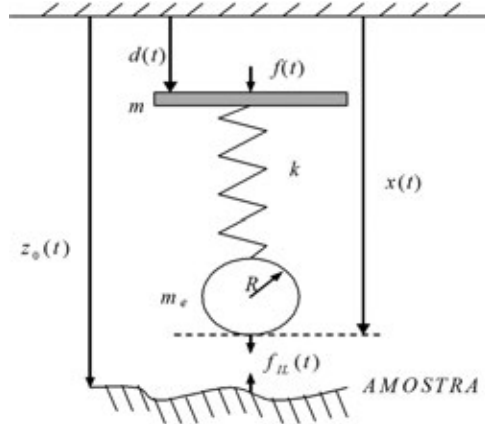


Figura 3.1. Oscilador AFM (Jalili e Laxminarayana, 2004).

No caso do problema representado pela **Figura 3.1a**, as equações governantes do movimento podem ser obtidas considerando a 2ª Lei de Newton. Na condição de equilíbrio estático, deduzem-se as equações do movimento para o modelo AFM massa-mola:

$$\begin{aligned} m\ddot{d}(t) &= -k(d(t) - x(t)) + f(t) \\ m_e\ddot{x}(t) &= -k(x(t) - d(t)) - f_{II}(t) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Onde: $z_0(t)$ representa a distância entre a base de coordenadas (x, y, z) até a amostra, $x(t)$ é o deslocamento da base de coordenadas, até a ponta da esfera, k é a constante elástica da mola, $f(t)$ representa a força de controle introduzida, e $f_I(t)$ representa as forças de van der Waals (forças de interação, repulsão e atração). As forças de van der Waals $f_I(t)$ podem ser definidas da seguinte forma (Ashhab et al, 1999a,b; Jalili et al., 2009):

$$f_{II}(t) = \frac{Dk}{(z_0(t) - x(t))^2} - \frac{\sigma^6 Dk}{30(z_0(t) - x(t))^8} \quad (3.2)$$

Onde: σ denota o diâmetro da molécula, e o parâmetro D do modelo é definido como $D = \frac{A_H R}{6k}$, sendo A_H a constante de Hamaker, R representa o raio da esfera.

Para o caso de ser considerado o amortecimento do meio, como o ar ou amortecimento hidrodinâmico, o modelo pode ser representado por:

$$\begin{aligned} m\ddot{d}(t) &= -k(d(t) - x(t)) - b(\dot{d}(t) - \dot{x}(t)) + f(t) \\ m_e\ddot{x}(t) &= -k(x(t) - d(t)) - b(\dot{x}(t) - \dot{d}(t)) - f_H(t) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Onde b é o coeficiente de amortecimento.

Modelagem matemática de AFM: usando um transdutor piezoelétrico

No modelo matemático sugerido por Sebastian et al (2001), a microviga é apoiada em um transdutor piezoelétrico que produz oscilações periódicas (ver **Figura 3.2**). A frequência da vibração da microviga é próxima à sua frequência de ressonância.

Além da força provocada pela aceleração no sistema, a microviga sofre também ação das forças de interação entre a amostra e sua ponta, por seu amortecimento intrínseco, e pelo amortecimento causado pelas condições do ambiente.

A deflexão da microviga é medida pelo sinal de reflexão de um laser na ponteira, que é mandado para um fotodiodo. A interação ponteira-amostra é caracterizada por um longo alcance das forças de atração e um curto alcance das forças de repulsão. Relativo à escala de tamanho da microviga, as forças de atração e repulsão sofrem grandes mudanças em pequenos espaços de movimento.

As forças de atração são representadas por uma mola linear de rigidez negativa e as forças de repulsão são representadas por uma mola linear de rigidez positiva. Amortecedores lineares são introduzidos para dar conta da dissipação de energia durante a interação ponteira-amostra. A dinâmica do sistema é governada por um modelo descontínuo, e é correspondente às equações do movimento.

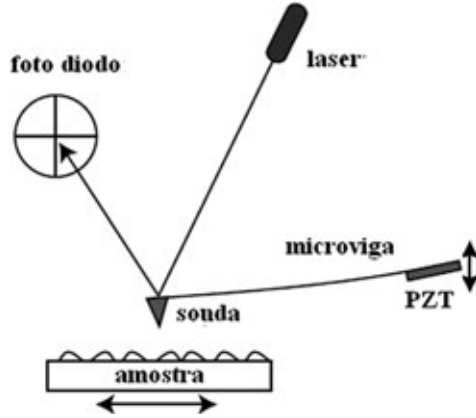


Figura 3.2. Esquema da interação ponteira-amostra (Sebastian et al., 2001).

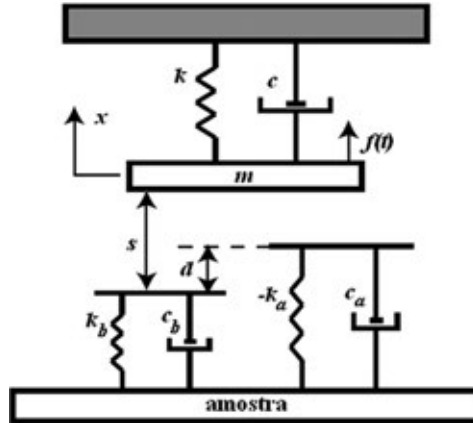


Figura 3.3. Modelo de modo intermitente (Sebastian et al., 2001).

Pode-se descrever o movimento da ponteira usando a equação de movimento:

$$\ddot{x} + 2\xi\omega_0\dot{x} + \omega_0^2x = \gamma\cos(\omega t) + h(x, \dot{x}) \quad (3.4)$$

$$h(x, \dot{x}) = \begin{cases} 0 & x + s \geq d \\ -\frac{k_a}{m}(x + s - d) + \frac{c_a}{m}\dot{x} & 0 \leq x + s \leq d \\ \frac{k_b}{m}(x + s) + \frac{c_b}{m}\dot{x} - \frac{k_a}{m}(x + s - d) + \frac{c_a}{m}\dot{x} & x + s < 0 \end{cases}$$

Onde: γ é a aceleração do piezo e $h(x, \dot{x})$ a contribuição para a aceleração da interação ponteira-amostra.

A equação logo acima descreve a interação ponteira-amostra, em que x mede a deflexão da ponteira da microviga em relação à sua deflexão de equilíbrio na ausência de oscilações do suporte, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ é a frequência de ressonância, $\xi = \frac{c}{2m\omega_0}$ é o coeficiente de amortecimento intrínseco e do ambiente, $m\gamma$ e ω representam respectivamente a amplitude de excitação e a frequência de oscilação do transdutor piezoelétrico. Temos também que s representa a distância de equilíbrio entre a ponteira da microviga e as interações de repulsão do conjunto ponteira-amostra. Já d representa a distância entre o início das forças atrativas para o início das forças repulsivas e reflete uma propriedade material da amostra.

Considerando $(x, t) \rightarrow (u, t^*)$ e a mudança de variáveis:

$$\begin{aligned} t^* &= \omega_0 t & u &= \frac{x}{u_0} & \omega_0^2 &= \frac{k}{m} & \omega_b^2 &= \frac{k_b}{m} & \omega_a^2 &= \frac{k_a}{m} & \alpha &= \frac{\gamma}{\omega_0^2} \\ B &= \frac{c}{m\omega_0} & B_a &= \frac{c_a}{m\omega_0} & B_b &= \frac{c_b}{m\omega_0} & A &= \frac{\omega_a^2}{\omega_0^2} & A_0 &= \frac{\omega_b^2}{\omega_0^2} & s^* &= \frac{s}{u_0} \\ d^* &= \frac{d}{u_0} \end{aligned}$$

O sistema pode ser representado na forma adimensional:

$$\ddot{u} + B\dot{u} + u = \alpha \cos t^* + H(u, \dot{u}) \quad (3.5)$$

Onde:

$$H(u, \dot{u}) = \begin{cases} 0 & u + s^* \geq d^* \\ -A(u + s^* - d^*) + B_a \dot{u} & 0 \leq u + s^* \leq d^* \\ A_0(u + s^*) + B_b \dot{u} - A(u + s^* - d^*) + B_a \dot{u} & u + s^* < 0 \end{cases}$$

Modelagem matemática de AFM: com inclusão da mola cúbica

Conforme Wang, Pai e Yau (2009), o modelo matemático para uma interação entre o cantilever e a amostra em um processo AFM pode ser formulado como mostra a **Figura 3.4**.

O cantilever (microviga) interage com a amostra, através de uma ponta montada no cantilever (tip). O sistema de tip-cantilever-amostra é considerado uma esfera de raio R e massa m , suspenso por uma mola de rigidez k . As forças de van der Waals denotam a atração/repulsão entre a amostra e a esfera, denominadas forças de interação.

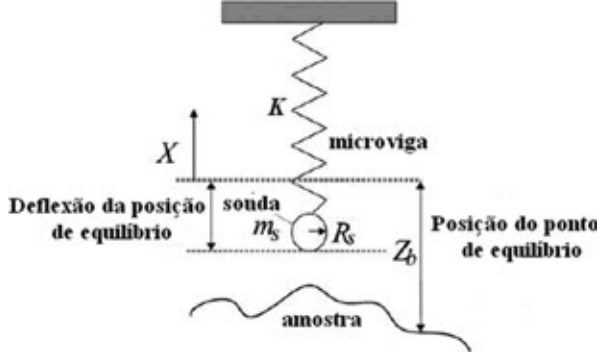


Figura 3.4. Modelo de um AFM (Wang, Pai e Yau, 2009).

O sistema é modelado por uma esfera de raio R_s e massa m_s suspenso por uma mola de rigidez $k = k_{l_s} + k_{nl_s}$, onde k_{l_s} representa o termo linear da mola e k_{nl_s} o termo não linear da mola. Assim, o potencial para o conjunto da amostra e a esfera é dado por:

$$P = -\frac{A_c R_c}{6(Z_b + X)} + \frac{1}{2}k_{l_s}X^2 + \frac{1}{4}k_{nl_s}X^4 \quad (3.6)$$

A energia do sistema dimensionado pela massa do cantilever é dada por $E(X, X', Z)$, sendo:

$$E = \frac{1}{2}\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\omega_1^2X^2 + \frac{1}{4}\omega_2^2X^4 - \frac{D\omega_1^2}{(Z_b - X)} \quad (3.7)$$

Substituindo $X_1 = X$ e $X_2 = \dot{X}$. A dinâmica do sistema ponta-amostra derivada da equação (3.6) é dada por:

$$\begin{aligned} X_1' &= \frac{\partial E}{\partial X_2} \\ X_2' &= -\frac{\partial E}{\partial X_1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

O sistema dinâmico que descreve a operação AFM na **Figura 3.5** é obtido com base no modelo proposto por Wang, Pai e Yau (2009), substituído (3.6) e (3.6), (3.7):

$$\begin{cases} \dot{X}_1 = X_2 \\ \dot{X}_2 = -\omega_1^2 X_1 - \omega_2^2 X_1^3 - \frac{D\omega_1^2}{(Z_b + X_1)^2} \end{cases} \quad (3.9)$$

Onde: Z_b é distância da posição de equilíbrio e a amostra, D é o diâmetro molecular: $D = \frac{A_H R}{6k}$, onde A_h é a constante de Hamaker e R é o raio da esfera que representa o tip do cantilever.

Considerando apenas a força atrativa de van der Waals e que o cantilever é excitado por uma força $mf \cos(wt)$, em que w representa a frequência natural do sistema, o sistema de equações diferenciais pode ser escrito como:

$$\begin{cases} \dot{X}_1 = X_2 \\ \dot{X}_2 = -\omega_1^2 X_1 - \omega_2^2 X_1^3 - \frac{D\omega_1^2}{(Z_b - X_1)^2} - f \cos wt - \phi X_2 \end{cases} \quad (3.10)$$

Onde: ϕX_2 representa a força de amortecimento e pode ser representada por:

$$\phi X_2 = (a_4 \cos b - a_5 X_2)'$$

Considerando as seguintes substituições:

$$x_1 = \frac{X_1}{Z_s}, \quad x_2 = \frac{X_2}{\omega_s Z_s}, \quad z = \frac{Z_b}{Z_s}, \quad Z_s = \frac{3}{2}(2D)^{\frac{1}{3}} \text{ e } \tau = wt.$$

O sistema (3.10) pode ser reescrito na seguinte forma adimensional:

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2 \\ \dot{x}_2 = -a_1 x_1 - a_2 x_1^3 - \frac{b}{(z + x_1)^2} + c \sin \tau \end{cases} \quad (3.11)$$

Modelagem matemática de AFM: para o modo intermitente com amortecimento hidrodinâmico

Na **Figura 3.5a** pode-se observar o modelo do microcantilever no modo intermitente em AFM. A base do microcantilever é excitada por um

atuador piezelétrico, gerando um deslocamento $f \cos(\omega t)$. De acordo com os resultados obtidos por Zhang et al. (2009), quando se considera apenas o primeiro modo de vibrar, o raio de ação do (AFM) pode ser modelado matematicamente, como um sistema massa-mola-amortecedor, conforme mostrado na **Figura 3.5b**. O “tip” (ponta da sonda) é tomado como uma esfera de raio R , e a distância entre a amostra e o “cantilever” por Z_0 , que é a distância entre a posição de equilíbrio do cantilever e a amostra, quando apenas a gravidade atua sobre ela. A posição “cantilever” é dada por x , medido a partir da posição de equilíbrio. Na **Figura 3.5b**, pode-se também observar o modelo do AFM, vibrando perto da superfície da amostra.

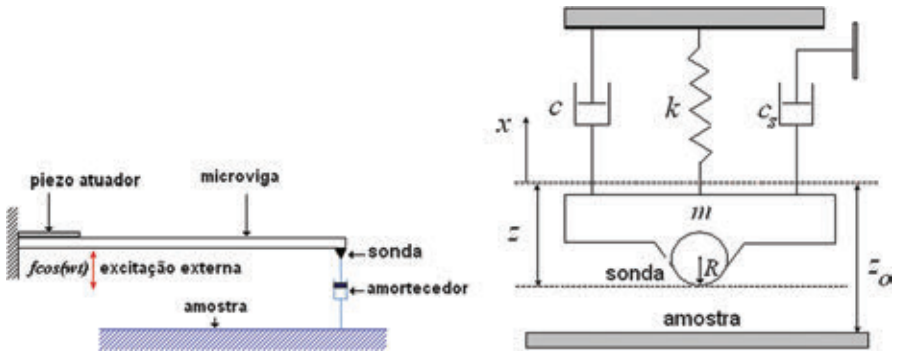


Figura 3.5. Modelo de um AFM. Representação do modelo de AFM por meio de um sistema massa-mola-amortecedor (Zhang et al., 2009).

De acordo com Rutzel et al. (2003), a interação entre a ponta da microviga e a superfície da amostra pode ser modelada matematicamente como a interação entre uma esfera e uma superfície plana. Esta interação pode ser modelada como:

$$U(x, z_0) = \frac{A_1 R}{1260(z_0 + x)^7} - \frac{A_2 R}{6(z_0 + x)} \quad (3.12)$$

Sendo $U(x, z_0)$ o potencial Lennard-Jones (LJ), A_1 é a constante de Hamaker para o potencial atrativo e A_2 é a constante de Hamaker para o potencial repulsivo. Sendo $A_1 = \pi^2 \rho_1 \rho_2 c_1$ e $A_2 = \pi^2 \rho_1 \rho_2 c_2$, sendo ρ_1 e ρ_2 a densidade dos componentes que estão interagindo, e c_1 e c_2 são constantes da interação.

Ressalta-se que quando o “cantilever” está próximo da amostra, além da força da mola, acrescenta-se a força atrativa de van der Waals (proporcional

ao inverso do quadrado da distância entre a ponta do cantilever e a amostra) e a força de repulsão, que é igual à oitava potência inversa da distância entre a ponta e a amostra.

Essas forças podem ser representadas como a soma das atrativas e repulsivas e são expressas como (Rutzel et al., 2003):

$$F = -\frac{\partial U}{\partial(x+z_0)} = \frac{A_1 R}{180(z_0+x)^8} - \frac{A_2 R}{6(z_0+x)^2} \quad (3.13)$$

Durante o processo de AFM no modo intermitente “TM”, a microviga excitada por uma força harmônica $f \cos \omega t$, e o contato sonda-amostra gera a força F . No modo intermitente “TM”, a sonda toca a superfície da amostra no ponto de máxima amplitude de oscilação. O contato entre ponta e amostra é bastante delicado, o que torna esse modo de operação indicado para amostras frágeis.

Considerando-se o Lagrangeano:

$$L = T - V \quad (3.14)$$

Sendo a energia cinética (T) e a energia potencial gravitacional(V), respectivamente, do sistema. As equações do movimento para a coordenada x serão:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i \quad (3.15)$$

Onde: Q_i = são as forças não conservativas

$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad (3.16)$$

$$V = \frac{1}{2} k_t x^2 + \frac{1}{4} k_{nt} x^4 \quad (3.17)$$

$$Q_i = F + c \dot{x} + c_s \dot{x} + f \cos \omega t \quad (3.18)$$

Conforme Zhang et al. (2009):

$$c_s \dot{x} = \frac{\mu_{eff} B^3 L}{(x+z_0)^3} \dot{x} \quad (3.19)$$

Onde: μ_{eff} é um coeficiente de viscosidade efetiva, B a largura do cantilever e L o comprimento do cantilever. Usando-se (3.14) em (3.15), (3.16) e (3.17), obtém-se:

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + k_l x + k_{nl} x^3 = \frac{A_1 R}{180(z_0 + x)^8} - \frac{A_2 R}{6(z_0 + x)^2} + \frac{\mu_{eff} B^3 L}{(x + z_0)^3} \dot{x} + f \cos \omega t \quad (3.20)$$

sendo x o deslocamento da ponta do “cantilever”, considerando-se a posição de equilíbrio na ausência de forças externas, $\dot{x}$ a velocidade de deslocamento, $\ddot{x}$ a aceleração, m a massa do cantilever, k_l o coeficiente de rigidez linear da mola, k_{nl} o coeficiente de rigidez não linear da mola e c o coeficiente de amortecimento.

Definindo-se:

$$Z_s = \left(\frac{2}{3}\right)(2D)^{1/3} \quad (3.21)$$

$$\text{Onde: } D = \frac{A_2 R}{6k}.$$

Considerando-se as seguintes substituições, em (3.20):

$$\tau = w_1 t, \quad y = \frac{x}{z_s}, \quad \dot{y} = \frac{\dot{x}}{w_1 z_s}, \quad a = \frac{z_0}{z_s}, \quad b = \frac{k_l}{k_{at}}, \quad c = \frac{k_{nl}}{k_{at}} z_s^2, \quad d = \frac{4}{27}, \quad e = \frac{2}{405} \left(\frac{a}{z_s}\right)^6,$$

$$g = \frac{f_0}{k_{at} z_s}, \quad p = \frac{\mu_{eff} B^3 L}{m w_1 z_s^3}, \quad \Omega = \frac{w}{w_1}, \quad r = \frac{1}{Q}.$$

Pode-se reescrever a equação (3.20) na seguinte forma:

$$\ddot{y} + r\dot{y} + by + cy^3 = -\frac{d}{(a+y)^2} + \frac{e}{(a+y)^8} + g \cos \Omega \tau - \frac{p}{(a+y)^3} \dot{y} \quad (3.22)$$

Reescrevendo a equação (39) em espaço de estados:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= x_2 \\ \dot{x}_2 &= -rx_2 - bx_1 - cx_1^3 - \frac{d}{(a+x_1)^2} + \frac{e}{(a+x_1)^8} + g \cos \Omega x_3 - \frac{p}{(a+x_1)^3} x_2 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Sendo: $x_1 = y$, $x_2 = \dot{y}$ e $x_3 = \tau$.

Considerando-se os valores dos parâmetros: $\Omega = 1$; $r = 0.1$; $b = 1$; $c = 0.35$; $d = 4/27$; $e = 0.0001$; $g = 0.2$; $p = 0.005$ e $a = 1.6$ (obtidos de Zhang et al., 2009). O deslocamento pode ser observado na **Figura 3.6a** e o retrato de fase pode ser observado na **Figura 3.6b**.

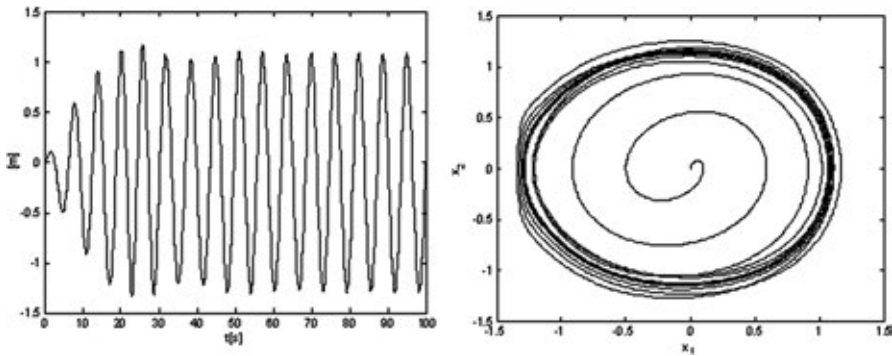


Figura 3.6. Deslocamento. Diagrama de fase.

Comportamento caótico em AFM

Conforme Ashhab (1999), o caos na AFM vai depender do amortecimento da excitação e da distância entre a ponta do cantilever e a amostra, sugerindo que um controle do *feedback* dos estados pode ser usado para eliminar a possibilidade de comportamento caótico.

Caos no modelo matemático com inclusão da mola cúbica

Considerando o sistema (3.11) na forma adimensional:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= x_2 \\ \dot{x}_2 &= -\alpha a_1 x_1 - \alpha a_2 x_1^3 - \frac{b}{(z + x_1)^2} + \delta \sin \tau\end{aligned}$$

Com os parâmetros: $\alpha = 0.14668$; $b = 0.17602$, $\delta = 2.6364$ e $z = 2.5$, $a_1 = 1$, $a_2 = 14.5$, e simulando numericamente, pode-se observar o diagrama de fase na **Figura 4.1**, e a FFT e o Expoente de Lyapunov na **Figura 4.2**:

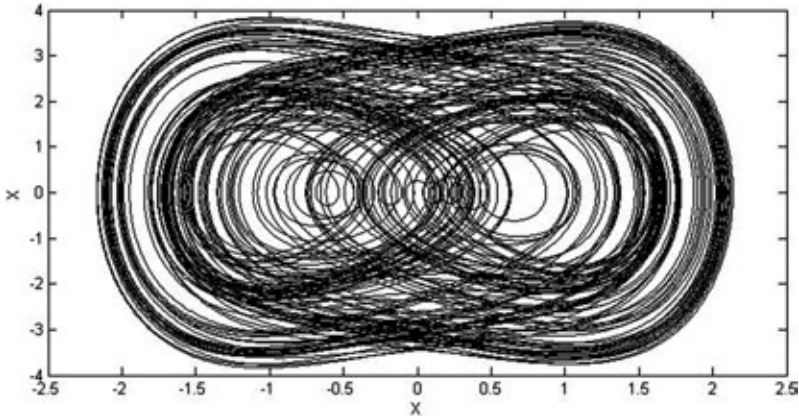


Figura 4.1. Diagrama de fase.

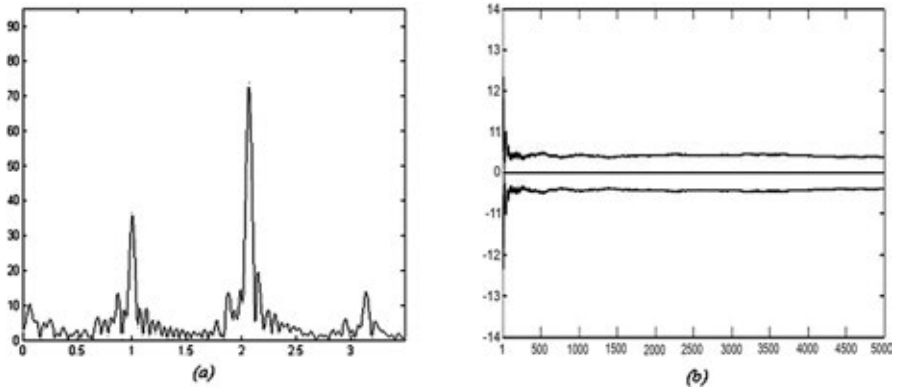


Figura 4.2. FFT. Expoente de Lyapunov $\lambda_1 = 0.336$, $\lambda_2 = 0.336$.

Caos no modelo matemático para o modo intermitente com amortecimento hidrodinâmico

Considerando que no contato a microviga deve ser deformada e para que imagens fidedignas sejam obtidas, a constante elástica da microviga (k_c) deve ser menor que a constante elástica efetiva do acoplamento interatômico (k_{at}) da amostra. Assim, a constante elástica da mola deve ser: $K < K_{at}$. Sendo $K_{at} = w_{at}^2 m_{at}$. Frequências de vibração atômica típicas são $\omega_{at} = 10^{13} \text{ Hz}$ e massas atômicas são da ordem de 10^{-25} kg , assim $K < 10 \text{ [N/m]}$. Considerando-se o caso de $K < K_{at}$ e reescrevendo a equação (3.23) em espaço de estados, temos:

$$\dot{x}_1 = x_2$$

$$\dot{x}_2 = -rx_2 - bx_1 - cx_1^3 - \frac{d}{(a+x_1)^2} + \frac{e}{(a+x_1)^8} + g \cos \Omega x_3 - \frac{p}{(a+x_1)^3} x_2 \quad (4.1)$$

Sendo $x_1 = y$, $x_2 = \dot{y}$.

Na **Figura 4.3**, podem ser observados os expoentes de Lyapunov para os valores dos parâmetros: $\Omega = 1$; $r = 0.1$; $b = 0.05$; $c = 0.35$; $d = 4/27$; $e = 0.0001$; $g = 0.2$; $p = 0.005$ e $a = 1.6$.

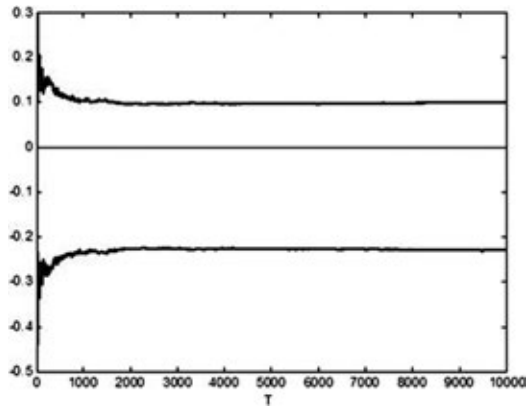


Figura 4.3. Expoente de Lyapunov.

Como pode ser visto na **Figura 4.3**, os expoentes de Lyapunov ($\lambda_1 = -0.23$, $\lambda_2 = 0$; $\lambda_3 = -0.10$) indicam que o sistema possui um modo de atração caótico.

O deslocamento e o diagrama de fase podem ser observados na **Figura 4.5**.

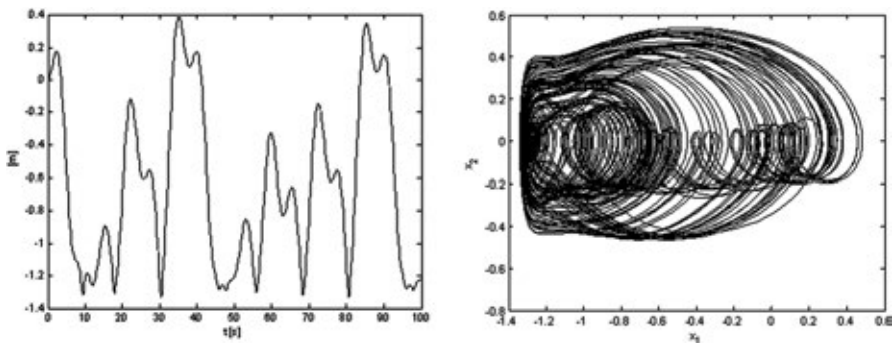


Figura 4.5. Deslocamento da ponta da microviga. Diagrama de fase.

Controle do posicionamento do scanner

Para manter a deformação na alavanca como a pré-ajustada, um laser incide sobre sua extremidade e então um fotodiodo detecta o feixe refletido, convertendo o sinal luminoso em um sinal elétrico, que fica armazenado no computador como referência. Qualquer deflexão da alavanca altera a posição do feixe no fotodiodo, o que faz com que se registrem sinais elétricos diferentes dos iniciais. A diferença entre os sinais elétricos é então repassada ao piezoelétrico por meio de um sistema de realimentação (*feedback*); Ele então se movimenta na direção do eixo Z perpendicular à varredura da amostra, como pode ser observado na **Figura 5.1**.

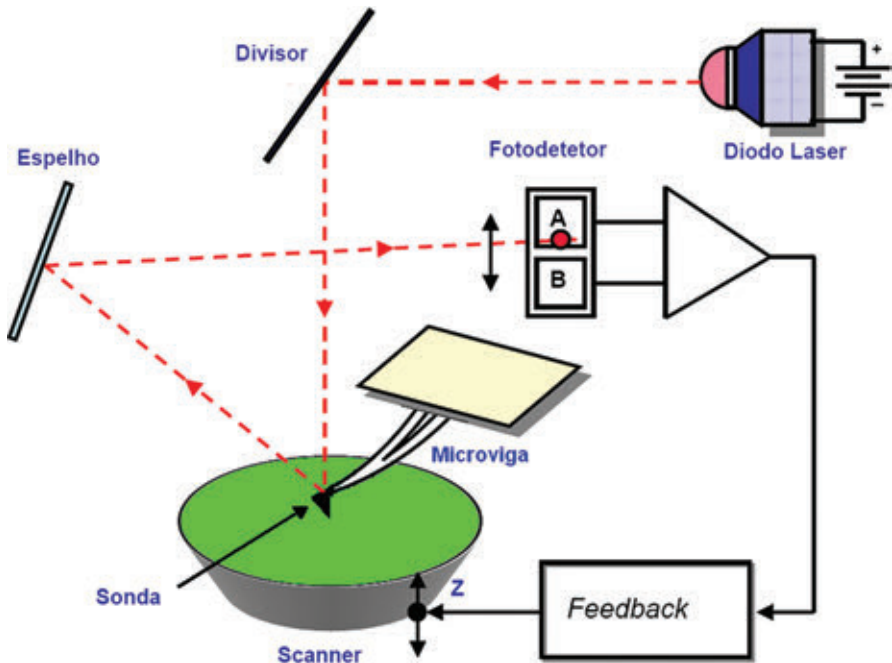


Figura 5.1. Controle do posicionamento do scanner. Adaptado de Cidade et al. (2003).

O controle do deslocamento do scanner pode ser determinado por alguns tipos de lei, como o controle PD (proporcional e derivativo), pdi (proporcional, derivativo e integrativo), modos deslizantes, LQR e outros.

Controle por realimentação de estados para o modelo com amortecimento hidrodinâmico – regime caótico para periódico

Considerando o modelo (4.1) com a inclusão do controle F_u :

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= x_2 \\ \dot{x}_2 &= -rx_2 - bx_1 - cx_1^3 - \frac{d}{(a+x_1)^2} + \frac{e}{(a+x_1)^8} + g \cos \Omega x_3 - \frac{p}{(a+x_1)^3} x_2 + F_u\end{aligned}\quad (5.1)$$

Definindo a órbita periódica como uma função de $\tilde{x}(t)$. Assim o regime desejado é obtido da seguinte equação:

$$\ddot{\tilde{y}} = -r\dot{\tilde{y}} - b\tilde{y} - c\tilde{y}^3 - \frac{d}{(a+\tilde{y})^2} + \frac{e}{(a+\tilde{y})^8} + g \cos \Omega \tau - \frac{p}{(a+\tilde{y})^3} \dot{\tilde{y}} + \tilde{u}\quad (5.2)$$

Sendo $\tilde{u}$ o controle que mantém o sistema na trajetória desejada, e se a função $\tilde{x}(t)$ é a solução de (5.1), sem o termo de controle F_u , então $\tilde{u} = 0$.

$$\tilde{y} = a_0 + a_1 \cos(\Omega \tau) + b_1 \sin(\Omega \tau) + a_2 \cos(2\Omega \tau) + b_2 \sin(2\Omega \tau) + \dots\quad (5.3)$$

O controle *feedforward* $\tilde{u}$ é dado por:

$$\tilde{u} = \ddot{\tilde{y}} + r\dot{\tilde{y}} + b\tilde{y} + c\tilde{y}^3 + \frac{d}{(a+\tilde{y})^2} - \frac{e}{(a+\tilde{y})^8} - g \cos \Omega \tau + \frac{p}{(a+\tilde{y})^3} \dot{\tilde{y}}\quad (5.4)$$

Substituindo (5.2) em (5.1) e definindo os desvios da trajetória desejada como:

$$e = \begin{bmatrix} x_1 - \tilde{x}_1 \\ x_2 - \tilde{x}_2 \end{bmatrix}\quad (5.5)$$

O sistema (5.1) pode ser representado da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\dot{e}_1 &= e_2 \\ \dot{e}_2 &= -re_2 - be_1 - c(e_1 + \tilde{x}_1)^3 + c\tilde{x}_1^3 - \frac{d}{(a+e_1 + \tilde{x}_1)^2} + \frac{d}{(a+\tilde{x}_1)^2} + \\ &\quad \frac{e}{(a+e_1 + \tilde{x}_1)^8} - \frac{e}{(a+\tilde{x}_1)^8} - \frac{p(e_2 + \tilde{x}_2)}{(a+e_1 + \tilde{x}_1)^3} + \frac{p\tilde{x}_2}{(a+\tilde{x}_1)^3} + u\end{aligned}\quad (5.6)$$

Sendo: $u = F_u - \tilde{u}$ o controle *feedback*: $u = -Ke$. O sistema (5.6) pode ser representado em desvios como:

$$\dot{e} = Ae + g(x) - g(\tilde{x}) + Bu \quad (5.7)$$

A parte não linear do sistema (5.7) pode ser representada da seguinte forma:

$$g(x) - g(\tilde{x}) = G(e, \tilde{x})(x - \tilde{x}) \quad (5.8)$$

Assim o sistema (5.6) pode ser representado por:

$$\dot{e} = Ae + G(e, \tilde{x})e + Bu \quad (5.9)$$

Representando o sistema (5.6) na forma (5.7):

$$\begin{bmatrix} \dot{e}_1 \\ \dot{e}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -b & -r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \end{bmatrix} + g(x) - g(\tilde{x}) + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} u \quad (5.10)$$

Sendo:

$$\begin{aligned} g(x) - g(\tilde{x}) &= G(x, \tilde{x})(x - \tilde{x}) = \\ &\begin{bmatrix} 0 \\ -c \left[(e_1 + \tilde{x}_1)^3 - \tilde{x}_1^3 \right] - \frac{d}{(a + e_1 + \tilde{x}_1)^2} + \frac{d}{(a + \tilde{x}_1)^2} \end{bmatrix} + \\ &\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{e}{(a + e_1 + \tilde{x}_1)^8} - \frac{e}{(a + \tilde{x}_1)^8} - \frac{p(e_2 + \tilde{x}_2)}{(a + e_1 + \tilde{x}_1)^3} + \frac{p\tilde{x}_2}{(a + \tilde{x}_1)^3} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Definindo a trajetória desejada como a órbita periódica, com amplitude menor que (a) , e frequência igual a (Ω) :

$$\tilde{x} = 1.3 \sin(t) \quad (5.11)$$

Considerando os valores dos parâmetros: $\Omega = 1$; $r = 0.1$; $b = 0.05$; $c = 0.35$; $d = 4/27$; $e = 0.0001$; $g = 0.2$; $p = 0.005$ e $a = 1.6$ a matriz A , e a matriz B , podem ser representadas por:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -0.05 & -0.1 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

E definindo:

$$Q = \begin{bmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 10 \end{bmatrix}, R = [1] \quad (5.13)$$

Utilizando o comando `lqr` do `matlab`^r obtém-se:

$$P = \begin{bmatrix} 12.73 & 3.11 \\ 3.11 & 3.92 \end{bmatrix} \text{ e } K = [3.1127 \quad 3.9293] \quad (5.14)$$

E o controle:

$$u = -k_{11}e_1 - k_{12}e_2 = -3.1127e_1 - 3.9293e_2 \quad (5.15)$$

Na **Figura 5.2**, pode-se observar o sistema controlado na órbita (5.11), e o diagrama de fase.

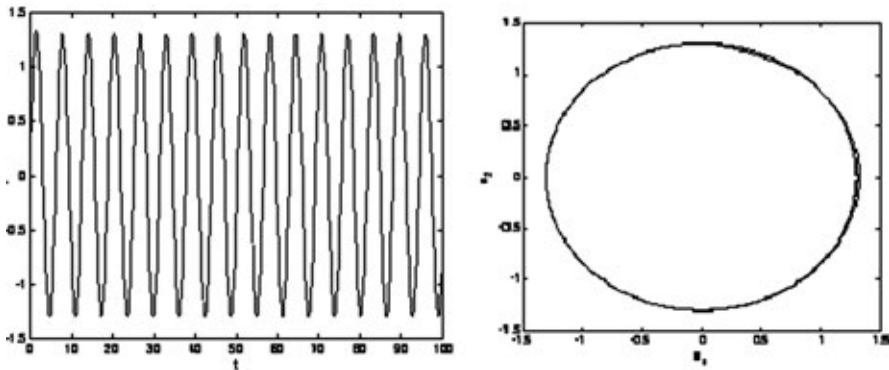


Figura 5.2. Deslocamento para o sistema controlado. Diagrama de fase do sistema controlado.

Na **Figura 5.3**, pode ser observada a comparação do deslocamento da ponta da sonda sem e com o controle.

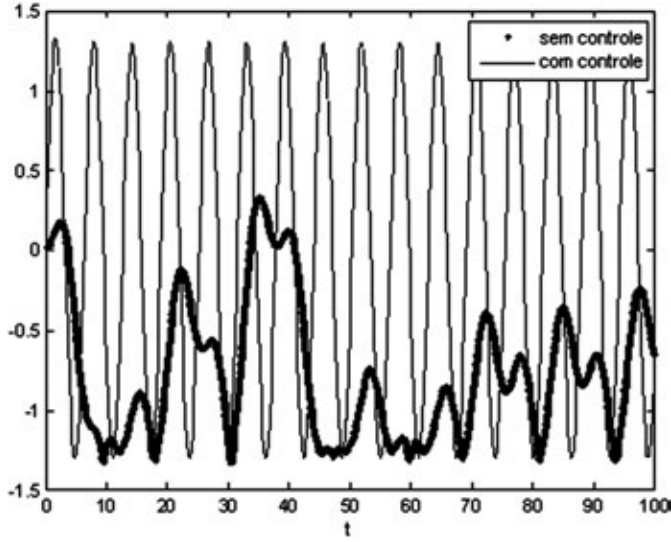


Figura 5.3. Deslocamento para o sistema sem e com controle.

Controle por realimentação de estados para o modelo com inclusão da mola cúbica

Considerando os seguintes parâmetros: $\alpha = 0.14668$, $b = 0.17602$, $\delta = 2.6364$, $z = 2.5$, $a_1 = 1$, $a_2 = 14,5$, e introduzindo um sinal de controle U na equação (3.11)

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= x_2 \\ \dot{x}_2 &= -\alpha a_1 x_1 - \beta a_2 x_1^3 - \frac{b}{(z + x_1)^2} + \delta \sin b + U\end{aligned}\quad (5.16)$$

Onde:

$$U = \tilde{u} + u$$

Sendo $\tilde{u}$ o controle *feedforward*, e é determinado por:

$$\tilde{u} = \dot{\tilde{x}}_2 + \alpha a_1 \tilde{x}_1 + \alpha a_2 \tilde{x}_1^3 + \frac{b}{(z + \tilde{x}_1)^2} - \delta \sin b\quad (5.17)$$

Sendo u o controle feedback.

Substituindo (5.17) em (5.16) e definindo os desvios da trajetória desejada como:

$$y = (x - \tilde{x}) \quad (5.18)$$

Onde: $\tilde{x}$ é a órbita desejada.

Reescrevendo o sistema em desvios:

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= y_2 \\ \dot{y}_2 &= -\alpha a_1 y_1 - \alpha a_2 (y_1 + \tilde{x}_1)^3 + \alpha a_2 \tilde{x}_1^3 - \frac{b}{(z + y_1 + \tilde{x}_1)^2} + \frac{b}{(z + \tilde{x}_1)^2} + u \end{aligned} \quad (5.19)$$

Considerando o sistema (5.19) na seguinte forma:

$$\dot{y} = Ay + g(x) - g(\tilde{x}) + Bu \quad (5.20)$$

Onde:

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}; A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\alpha a_1 & 0 \end{bmatrix}; B = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix};$$

$$g(x) - g(\tilde{x}) = G(x, \tilde{x}) = \begin{bmatrix} 0 \\ -\alpha a_2 (y_1 + \tilde{x}_1)^3 + \alpha a_2 \tilde{x}_1^3 - \frac{b}{(z + y_1 + \tilde{x}_1)^2} + \frac{b}{(z + \tilde{x}_1)^2} \end{bmatrix}.$$

Conforme Rafikov e Balthazar (2006, 2008), se as matrizes Q e R , definidas com Q simétrica, então a matriz:

$$\tilde{Q} = Q - G^T(x, \tilde{x})P - PG(x, \tilde{x}) \quad (5.21)$$

$\tilde{Q}$ é definida positiva, com a matriz G restrita, e o controle u é ótimo e transfere o sistema (5.19) de qualquer estado inicial ao estado final:

$$y(\infty) = 0 \quad (5.22)$$

Minimizando o funcional:

$$J = \int_0^\infty (y^T \tilde{Q} y + u^T R u) dt \quad (5.23)$$

O controle u é obtido resolvendo a seguinte equação:

$$u = -R^{-1} B^T P y \quad (5.24)$$

Onde: P representa uma matriz simétrica e pode ser obtida da equação reduzida de Riccati:

$$PA + A^T P - PBR^{-1} B^T P + Q = 0 \quad (5.25)$$

Definindo a trajetória desejada como:

$$\tilde{x} = 2\cos(t) \quad (5.26)$$

As matrizes A e B , conforme os parâmetros definidos, têm a seguinte forma:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -0.14668 & 0 \end{bmatrix} \text{ e } B = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Definindo Q e R como:

$$Q = \begin{bmatrix} 250 & 0 \\ 0 & 20 \end{bmatrix} \text{ e } R = [0.1]$$

Utilizando o comando LQR do Matlab[®], calcula-se:

$$P = \begin{bmatrix} 86.5602 & 4.9853 \\ 4.9853 & 1.7312 \end{bmatrix} \text{ e } K = [49.8535 \quad 17.3120]$$

Substituindo em (5.24), obtém-se:

$$u = -49.8535y_1 - 17.3120y_2 \quad (5.27)$$

Considerando $y = (x - \tilde{x})$, o controle (5.27) pode ser representado por:

$$u = -49.8535(x_1 - \tilde{x}_1) - 17.3120(x_2 - \tilde{x}_2) \quad (5.28)$$

Na **Figura 5.4a** pode-se observar o deslocamento sem controle e com a utilização do controle.

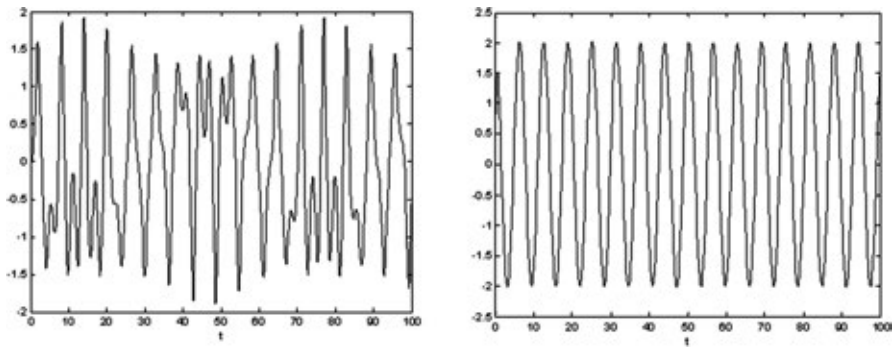


Figura 5.4. Deslocamento sem o controle. Descolamento com o controle na órbita desejada.

Modelagem matemática de AFM: usando malhas de sincronismo de fase (PLL)

Conforme citado anteriormente, a microscopia de força atômica teve início em 1986 com o desenvolvimento do Microscópio de Força Atômica (AFM) por Binnig (1986). Desde então, muitos resultados foram obtidos por meio das técnicas de contato. Contudo, o MFA não consegue gerar imagens com resolução atômica de forma estável utilizando técnicas de contato. No entanto, utilizando técnicas de não contato, a partir de 1995, foi possível obter imagens com resolução atômica de forma estável, sob regime atrativo e a temperatura ambiente (Giessibl, 1995; Morita et al., 2009).

O AFM de não contato opera em modos estático ou dinâmico. No modo de operação estático, as forças de interação entre a ponta da microviga e a amostra são traduzidas em deflexões sofridas pela microviga, que são medidas. Com isso, a imagem é dada por um mapa $z(x,y,F_{ts})$ com F_{ts} constante.

No modo de operação dinâmico, a microviga é deliberadamente vibrada, sendo que os dois principais métodos são o de amplitude modulada e o de frequência modulada. Em ambos os casos, tanto a amplitude como a frequência de oscilação são mantidas constantes. Para isso são utilizadas duas malhas de controle, o AGC (Automatic Gain Control) e o ADC (Automatic Distance Control). O AGC controla a amplitude de oscilação da

microviga e o ADC controla a frequência de oscilação, ajustando a distância entre a amostra e a microviga.

A **Figura 6.1** apresenta um diagrama que ilustra o comportamento oscilatório da microviga. A **Figura 6.2** apresenta o diagrama de blocos do AFM de frequência modulada.

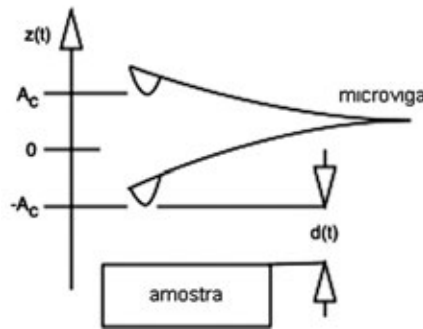


Figura 6.1. Diagrama do movimento da microviga (Bueno et al., 2011).

No caso do AFM de frequência modulada, o sinal de controle do AGC é usado para gerar as imagens de dissipação e o sinal de controle do ADC é usado para gerar imagens topográficas. O MFA de frequência modulada possibilitou uma grande melhora na resolução das imagens, o que torna esta técnica a preferida para o estudo de superfícies em escalas atômicas sob vácuo (Morita et al., 2009; Bhushan, 2004).

A partir da **Figura 6.2** pode-se observar que a malha de sincronismo de fase (PLL, Phase-Locked Loops, em inglês) é que gera os sinais de realimentação para as duas malhas de controle e, sendo assim, o desempenho do PLL é fundamental para o AFM.

As PLLs são sistemas de controle de malha fechada com o objetivo de sincronizar um oscilador local a um sinal de entrada senoidal. São compostas por um detector de fase (usualmente representado por uma multiplicação), um filtro passa-baixas $f(t)$ e por um oscilador controlado por tensão (VCO) (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2011), como pode ser visto no diagrama de blocos da **Figura 6.3**. Além disso, pode-se observar também na **Figura 6.3** as saídas de demodulação de fase (PM), demodulação de frequência (FM) e demodulação de amplitude (AM).

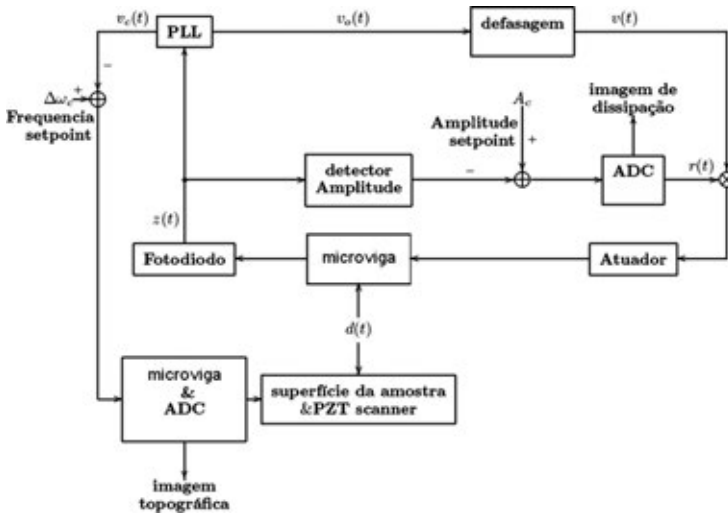


Figura 6.2. Diagrama de blocos do sistema de controle do AFM de frequência modulada (Bueno et al., 2011).

A malha de controle da amplitude de oscilação da microviga, AGC, depende ainda do detector de amplitude. Este circuito é construído como mostrado na **Figura 6.4**, composto de um diodo seguido de filtro passa-baixas de primeira ordem. Este circuito é capaz de manter a saída $A(t)$ com o mesmo valor da amplitude de oscilação da microviga, por tempo suficiente para que o AGC possa calcular o sinal de controle.

Modelo matemático do AFM de frequência modulada

Para a construção do modelo matemático do MFA de frequência modulada, considera-se a microviga e as forças de interação ponta-amostra, o detector de amplitude e o PLL.

Considera-se a microviga um sistema amortecido com frequência natural ω_c e coeficiente de amortecimento γ , em razão dos diversos mecanismos de amortecimento. Com relação às forças de interação ponta-amostra, existem contribuições diferentes para curta, média e longa distância. Dado que o AFM de frequência modulada opera em uma faixa de longa distância, a

força preponderante é a de van der Waals $\frac{A_H}{6(d(t) + z(t))^2}$, sendo que A_H é a constante de Hamaker e $d(t)$ a distância entre a microviga e a amostra (ver **Figura 6.1**).

Além disso, a microviga está sujeita a um sinal externo forte, que a faz oscilar com amplitude previamente determinada. Esse sinal é uma senoide de frequência $\omega_c t + \varphi_o(t)$ e amplitude $r(t)v_o$, sendo que $r(t)$ é o sinal de controle do AGC e v_o constante.

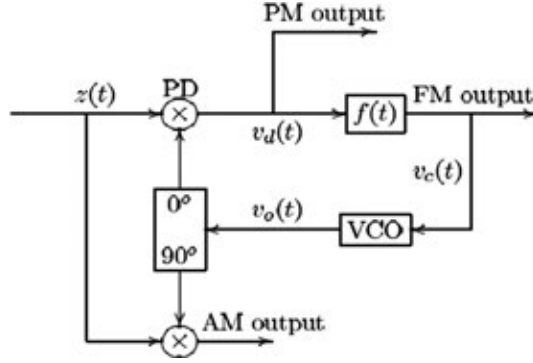


Figura 6.3. Diagrama de Blocos do PLL usado no MFA (Bueno et al., 2011).

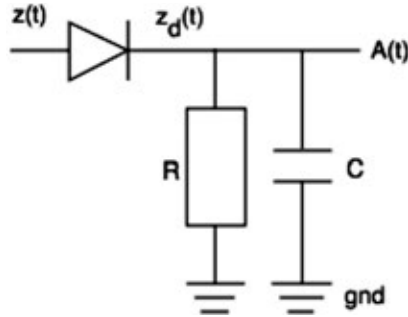


Figura 6.4. Detector de amplitude (Bueno et al., 2011).

As forças de interação ponta-amostra provocam modulações tanto na amplitude como na frequência do MFA. Essas modulações são detectadas pelo PLL utilizadas pelo AGC e pelo ADC, de modo a fazer com que a microviga oscile de acordo com a senoide $z(t) = A(t)\sin(\omega_c t + \varphi_c(t))$. A equação 6.1 é o modelo matemático da microviga.

O modelo matemático do detector de amplitude é dado pela equação 6.2, sendo $\tau_d = \frac{1}{RC}$ e $z_d = \begin{cases} z(t), & z(t) > 0 \\ 0, & z(t) \leq 0 \end{cases}$.

O desenvolvimento do modelo matemático do PLL pode ser observado em diversos trabalhos na literatura especializada. O modelo apresentado na

equação (6.3) segue, em linhas gerais, os trabalhos de Bueno et al. (2010) e Bueno et al. (2011). O filtro da malha é dado pela função de transferência

$f(t) = \frac{\alpha_0}{s^2 + \beta_1 s + \beta_0}$ e o ganho da malha por $G = \frac{1}{2} k_m k_o v_o A_c$, sendo k_m o ganho do detector de amplitude, k_o o ganho do VCO, v_o a amplitude da saída do VCO e A_c a amplitude nominal de oscilação da microviga (ver **Figura 6.1**).

As equações 6.4 e 6.5 representam os controladores AGC e ADC, respectivamente.

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z}(t) + \omega_c^2 z(t) = r(t) v_o \sin(\omega_c t + \varphi_o(t)) + \frac{A_H}{6(d(t) + z(t))^2} \quad (6.1)$$

$$\dot{A}(t) + \tau_d A(t) = \tau_d z_d(t) \quad (6.2)$$

$$\ddot{\varphi}_o(t) + \beta_1 \dot{\varphi}_o(t) + \beta_0 \varphi_o(t) + \alpha_0 G \sin(\varphi_o(t) - \varphi_c(t)) = 0 \quad (6.3)$$

$$r(t) = \Phi_{AGC}(A_c - A(t)) \quad (6.4)$$

$$d(t) = \Phi_{ADC}(\Delta \omega_c - \dot{\varphi}_o(t)) \quad (6.5)$$

Dessa forma, as equações 6.1 a 6.5 compõem o modelo matemático do MFA de frequência modulada.

Estabilidade local e projeto de PLLs no AFM de frequência modulada

A partir da equação 6.3, e considerando o erro de fase $\vartheta = \varphi_o - \varphi_c$, obtém-se a equação:

$$\ddot{\vartheta} + \beta_1 \dot{\vartheta} + \beta_0 \vartheta + \alpha_0 G \sin(\vartheta) = \ddot{\varphi}_c + \beta_1 \dot{\varphi}_c + \beta_0 \varphi_c, \quad (6.6)$$

que representa a dinâmica dos erros de fase entre a oscilação da microviga e a saída do PLL. Ademais, a análise do comportamento dinâmico do PLL através da equação 6.6 é mais conveniente, pois representa o comportamento dinâmico de terceira ordem em uma superfície de estados cilíndrica. A análise pode ser realizada considerando $\vartheta \in (-\pi, \pi)$. Nesse caso, o estado síncrono (que corresponde a um ponto de equilíbrio assintoticamente estável da equação 6.6) (ver Bueno et al. (2010) e Bueno et al. (2011)) cor-

responde a um erro de fase ϑ constante e a erros de frequência e aceleração nulos, ou seja, $\ddot{\vartheta} = \dot{\vartheta} = \vartheta = 0$ (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2011). Para erros de fase suficientemente pequenos, pode-se considerar a aproximação $\sin(\vartheta) \approx \vartheta$ na equação 6.6. Além disso, considerando $\varphi_c = \Omega t$, a equação 6.6 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\ddot{\vartheta} + \beta_1 \dot{\vartheta} + \beta_0 \vartheta + \alpha_0 G \vartheta = \beta_0 \Omega, \quad (6.7)$$

que representa o comportamento linear do PLL quando submetido a um degrau de frequência de amplitude Ω . A estabilidade local da equação 6.6 pode ser determinada observando-se a posição dos polos da equação 6.7. Isso pode ser feito aplicando-se o critério de Routh-Hurwitz (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2011; Ogata, 1993). Assim, considerando que os coeficientes do filtro são todos reais positivos, os polos da equação 6.7 terão parte real negativa se:

$$G < \frac{\beta_0 \beta_1}{\alpha_0} \quad (6.8)$$

Considerando os coeficientes do filtro $\alpha_0 = \beta_0 = w_n^2$ e $\beta_1 = 2\xi w_n$, sendo ξ o fator de amortecimento do filtro e w_n a frequência natural, da equação 6.8 obtém-se:

$$G < 2\xi w_n. \quad (6.9)$$

Dessa forma, a equação 6.9 estabelece um critério de projeto que garante a estabilidade local do PLL, ou seja, para pequenos degraus de fase e frequência o PLL é capaz de acompanhar o movimento da microviga. A partir da definição dos parâmetros de projeto ξ e w_n , o ganho de malha G tem limite superior e pode ser calculado dentro desse limite, para atender aos requisitos de projeto, garantindo a estabilidade local do PLL.

Contudo, a despeito do filtro de segunda ordem só com polos utilizado melhorar substancialmente o desempenho do transitório, além de atenuar de forma mais eficiente fenômenos de alta frequência, tais como ruído e o *jitter* de frequência dupla (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2011; Bueno et al., 2009), a resposta de estado estacionário pode não ser satisfatória. Isso ocorre porque o PLL deve demodular um sinal tipo FSK (Frequency Shift Keying ou modulação por chaveamento de frequência), que, na realidade, caracteriza-se por um degrau em frequência (*frequency shift*), isto é, por uma mudança na inclinação do gráfico da fase, uma função rampa. Isso gera

a necessidade de o filtro possuir ao menos um integrador puro (o PLL deve ser um sistema do tipo 2) (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2011; Ogata, 1993; Bueno et al., 2009).

Com isso, considerando $F(s) = \frac{as+1}{s(bs+1)}$ como filtro de malha do PLL e procedendo da mesma forma que para o filtro anterior, resulta que a estabilidade local será garantida se $a > b$.

A **Figura 6.5** ilustra a resposta do PLL a um sinal FSK, mostrando a saída FM do PLL (ver **Figura 6.3**). Observa-se que, após o transitório, o valor médio da saída FM é o mesmo do sinal FSK. A oscilação em torno do FSK é devida ao *jitter* de frequência dupla (Bueno et al., 2010; Bueno et al., 2009), tornando evidente que o projeto do filtro deve garantir atenuação suficiente.

É importante observar que, caso fosse utilizado um filtro sem integradores puros, haveria erro de estado estacionário na demodulação do sinal FSK, o que certamente faria o AFM gerar uma imagem menos precisa.

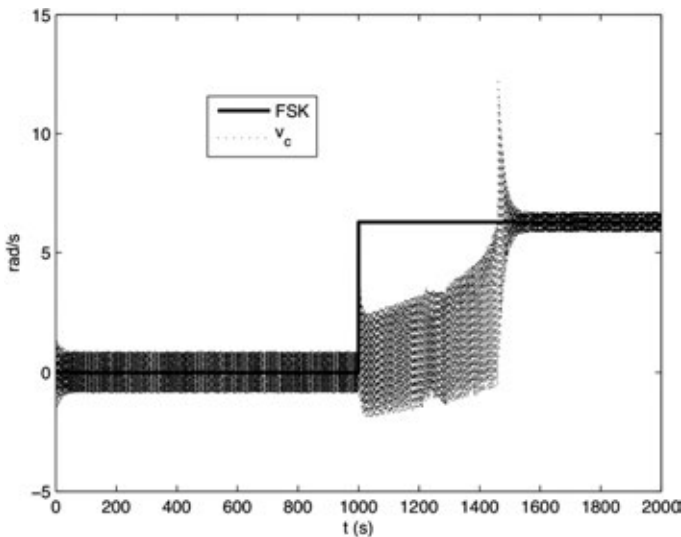


Figura 6.5. Resposta do PLL a um sinal FSK.

Concluindo, o PLL e seu desempenho foram analisados e apresentados sob a perspectiva do MFA. Além disso, um método de projeto de PLL foi apresentado, e seu desempenho ilustrado por simulação, deixando clara a importância do desempenho do PLL no sistema de controle do AFM.

Modelagem matemática de dispositivo de captação de energia (*energy harvesting*)

Breve histórico dos dispositivos de captação de energia e modelos

Nos últimos anos, temos visto um grande desenvolvimento de dispositivos miniaturizados como sensores, atuadores, circuitos eletrônicos flexíveis implantáveis e biosensores. Atualmente, as tecnologias MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) e NEMS (Nano-Electro-Mechanical-Systems) têm permitido o desenvolvimento dos chamados dispositivos inteligentes. Atualmente, componentes em micro e nanoescala são cada vez mais incorporados em todos os tipos de dispositivos eletrônicos, em conformidade com Cottone (2007). Com isso, a captação de energia do ambiente (*energy harvesting*) tem recebido grande atenção de pesquisadores de várias universidades, buscando fornecer uma solução autônoma viável para alimentação de dispositivos móveis baseados em MEMS e NEMS.

Em razão da necessidade de uma fonte de energia menor e mais eficiente para a concepção dos sistemas de tecnologia novas e emergentes, o interesse em captação de energia tem aumentado substancialmente, como apontam Priya e Inman (2009).

Ainda segundo Cottone (2007), entre as possíveis soluções, a captação de energia (*energy harvesting*) que utiliza as vibrações do ambiente desempenha um papel de grande importância, porque a presença de vibrações mecânicas é comum em movimentos humanos, no som ambiente, no comportamento dinâmico de máquinas em geral etc. Como abordagem padrão, os mecanismos de captação de energia são baseados em osciladores lineares ressonantes, que convertem a energia mecânica gerada no ambiente em energia elétrica, por meio de uma técnica de transdução que usa elementos piezoelétricos, eletromagnéticos ou eletrostáticos.

Nos trabalhos de Chtiba et al. (2010) e De Marqui Jr. et al. (2009), entre outros, os autores concluíram que o melhor método para dispositivos de captação de energia é a utilização de materiais piezelétricos. Assim, muitos pesquisadores têm concentrado seus esforços em encontrar a melhor configuração para estes sistemas e em otimizar a sua potência de saída.

De acordo com Sodano et al. (2004) e Anton e Sodano (2007), no processo de captação de energia, a energia elétrica é obtida por meio da conversão, criada por uma fonte de vibração do ambiente. Vários mecanismos diferentes de acoplamento eletromecânicos foram desenvolvidos para dispositivos de captação de energia, segundo Triplett e Quinn (2009).

Nos trabalhos de Triplett e Quinn (2008) e Triplett e Quinn (2009), os autores introduziram em seus modelos de sistema de captação de energia o papel das não linearidades no acoplamento eletromecânico durante o processo de concepção do dispositivo, em razão das leis constitutivas dos materiais piezoelétricos. Esses materiais apresentam uma forte dependência entre a tensão aplicada e o campo elétrico, tendo sido demonstrado em experimentos de Du Toit e Wardle (2007) e Twiefel et al. (2008). Então, a previsão da potência de saída do dispositivo pode ser melhorada e o desempenho também pode ser otimizado.

De um modo bastante genérico, a título de ilustração, apresenta-se um modelo do dispositivo de captação de energia:

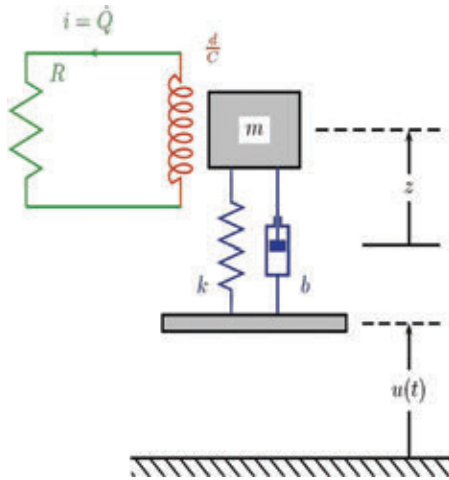


Figura 7.1. Modelo do dispositivo de captação de energia (*energy harvesting*) (Triplett e Quinn, 2009).

Exibe-se um modelo simplificado para o estudo onde, tomando-se a tensão:

$$V = -R \left(\frac{dQ}{dt} \right) \quad (7.1)$$

e, adotando-se a nomenclatura: V : tensão; Θ : coeficiente de acoplamento piezoelétrico; C : capacitância; k : rigidez linear; b : amortecimento do sistema; R : resistência; a : rigidez não linear; Q : carga; m : massa; z : deslocamento da viga; u : deslocamento da base.

Onde: $(\dot{\bullet}) \equiv \frac{d(\bullet)}{dt}$.

Obtêm-se as equações de movimento:

$$\begin{aligned} m\ddot{z} + kz(1 + az^2) + b\dot{z} - \frac{\Theta(z)}{C}Q &= -m\ddot{u} \\ R\dot{Q} - \frac{\Theta(z)}{C}z + \frac{Q}{C} &= 0 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Para se analisar o comportamento do sistema dinâmico representado pelas equações (7.2), utiliza-se uma técnica de adimensionalização, na qual, definindo novas variáveis e parâmetros adimensionais, tem-se a possibilidade de se trabalhar com números puros, isto é, sem dimensão física.

Definindo novos parâmetros adimensionais em função do tempo

$\tau, (\bullet') \equiv \frac{d(\bullet)}{d\tau}$

$$z = c_x x, u = c_u v, Q = c_q q, \tau = \sqrt{\frac{k}{mt}}, 2\varepsilon\zeta \equiv \frac{b}{\sqrt{km}}, \varepsilon\alpha \equiv ac_x^2, \rho \equiv RC\sqrt{\frac{k}{m}}$$

e após manipulação algébrica equação (7.2) torna-se:

$$\begin{aligned} x'' + 2\varepsilon\zeta x' + x(1 + \varepsilon\alpha x^2) - \varepsilon\theta(1 + \beta|x|)q &= \varepsilon\gamma \sin(\omega\tau) \\ \rho q' - \theta(1 + \beta|x|)x + q &= 0 \end{aligned} \quad (7.3)$$

Onde:

ε : balanço de ordem; ζ : amortecimento; α : rigidez cúbica;

θ : coeficiente de acoplamento linear; β : coeficiente de acoplamento não linear;

ω : frequência; γ : amplitude oscilação; ρ : coeficiente elétrico adimensional.

Comportamento do dispositivo de captação de energia (energy harvesting)

As simulações numéricas feitas com *software* MATLAB^R usam o algoritmo de integração Runge-Kutta de 4ª ordem, passo de tempo variável e

condições iniciais nulas, isto é, $[0,0,0]$, e como o intervalo de tempo adimensional nas simulações 0 a 100. Os valores dos parâmetros adimensionais usados inicialmente foram os mesmos utilizados nos trabalhos de Triplett e Quinn (2008e 2009): $\varepsilon = 0,10$; $\zeta = 0,25$; $\alpha = 0,25$; $\theta = \text{casos}$; $\beta = \text{casos}$; $\omega = 1,00$; $\gamma = 2,00$; $\rho = 1,00$.

São abordados dois casos nas simulações. Um caso é linear, em que o coeficiente de acoplamento varia ao longo do tempo. Já o coeficiente de acoplamento não linear é igual a zero.

Com o objetivo de complementar os resultados relativos aos sistemas eletromecânicos (EMS), mencionam-se, a seguir, algumas características desse dispositivo de captação de energia.

Caso linear – coeficiente de acoplamento não linear $\beta = 0,00$

No caso linear não é considerada a influência das não linearidades constitutivas dos materiais piezoelétricos. Sistemas modelados desta forma são considerados sistemas de captação de energia com acoplamento piezoelétrico linear. Para este caso, o valor do coeficiente de acoplamento linear $\theta = 1,00$; está de acordo com o valor de θ encontrado nos trabalhos de Triplett e Quinn (2008 e 2009).

As simulações apresentam os históricos no tempo para a viga, para a velocidade, para a carga, os retratos de fase em duas e três dimensões do sistema e a potência máxima adimensional gerada pelo dispositivo eletromecânico.

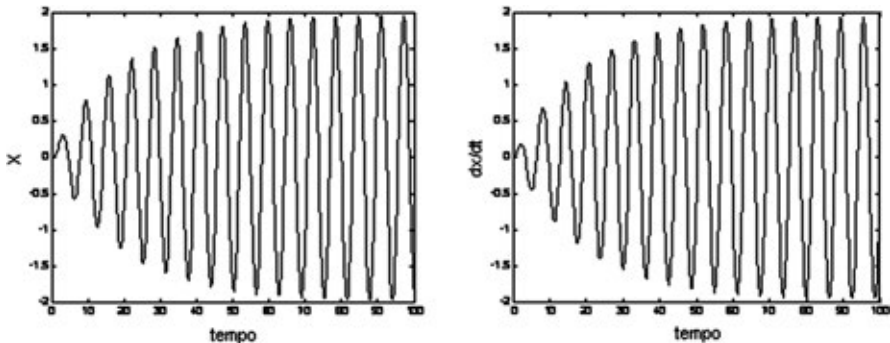


Figura 7.2.1a. Históricos no tempo. Deslocamento (esquerda) e velocidade (direita).

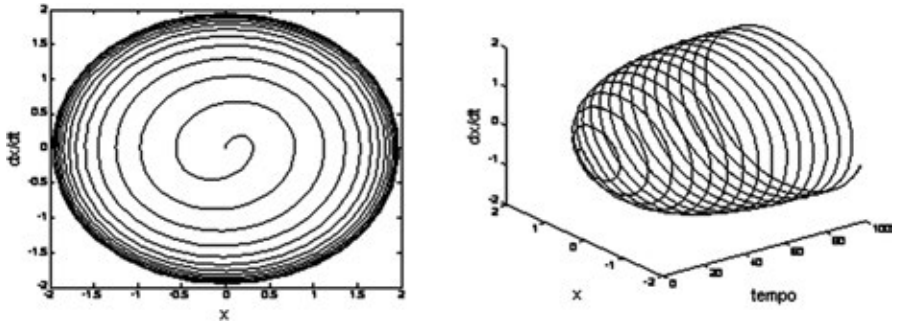


Figura 7.2.1b. Retrato de fase plano x-y (à esquerda) e retrato em três dimensões superfície x-y-z (à direita).

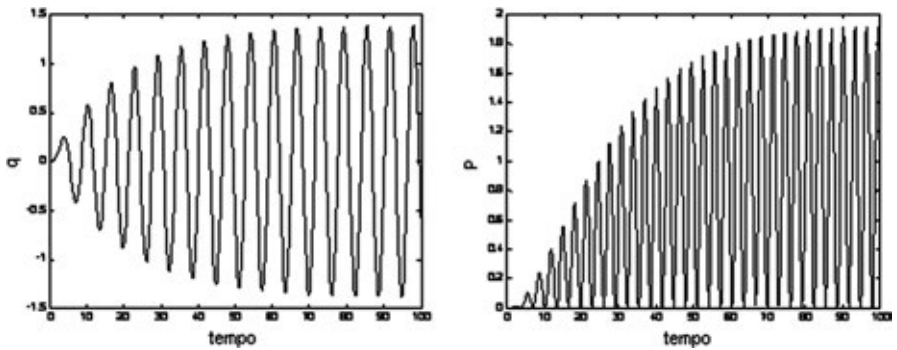


Figura 7.2.1c. Históricos no tempo da carga elétrica (esquerda) e da potência máxima de saída (direita).

Na **Figura 7.2.1d** apresentam-se as Seções de Poincaré para o sistema no caso linear. Com isso, pode-se comprovar a resposta periódica do sistema para a força de excitação aplicada.

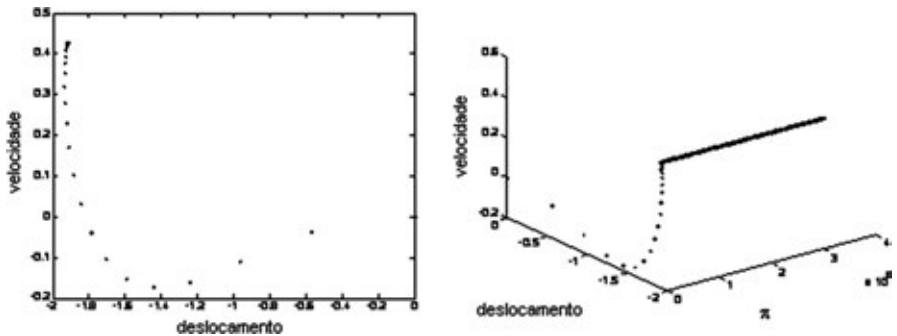


Figura 7.2.1d. Seção de Poincaré no plano x-y (à esquerda) e Seção de Poincaré em três dimensões superfície x-y-z (à direita).

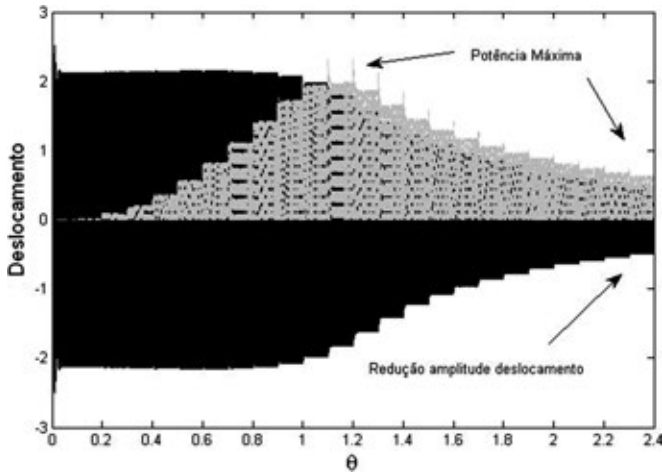


Figura 7.2.1e. Caso linear com coeficiente de acoplamento não linear $\beta = 0$, e com a variação do valor do coeficiente de acoplamento linear θ ; preto: deslocamento da viga, cinza: potência máxima gerada.

Na **Figura 7.2.1e** é possível concluir que à medida que o acoplamento entre a estrutura do dispositivo de captação de energia com o material piezoelétrico torna-se maior, há um aumento na captação de energia. Porém isso ocorre até certo limite, a partir do qual aumentar o coeficiente de acoplamento resulta em uma diminuição da amplitude de deslocamento e uma consequente queda na potência gerada pelo sistema.

Caso não linear – coeficiente de acoplamento não linear $\beta = 1,00$

No caso não linear, o valor do coeficiente é $\beta = 1$. Com os aumentos do valor de β , o efeito das não linearidades dos elementos piezoelétricos passam a influenciar no sistema. Esse efeito é como mais um amortecimento na resposta vibratória do sistema, causando perda de energia.

As simulações apresentam os históricos no tempo para a viga, para a velocidade da viga, para a carga, os retratos de fase em duas e três dimensões do sistema e a potência máxima adimensional gerada pelo dispositivo eletromecânico.

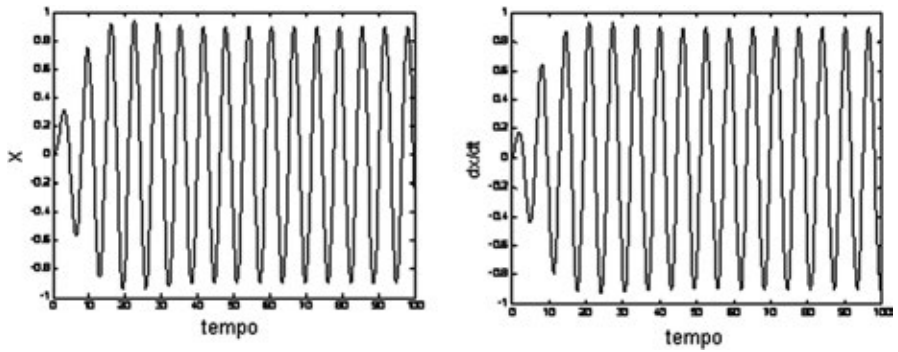


Figura 7.2.2a. Históricos no tempo, deslocamento (esquerda) e velocidade (direita).

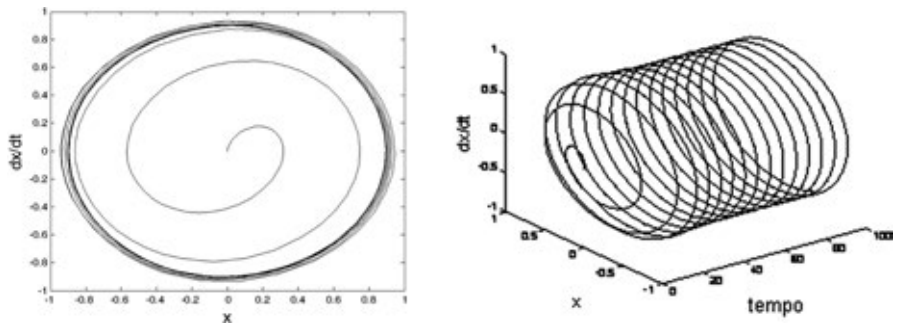


Figura 7.2.2b. Retrato de fase plano x-y (à esquerda) e retrato em três dimensões superfície x-y-z (à direita).

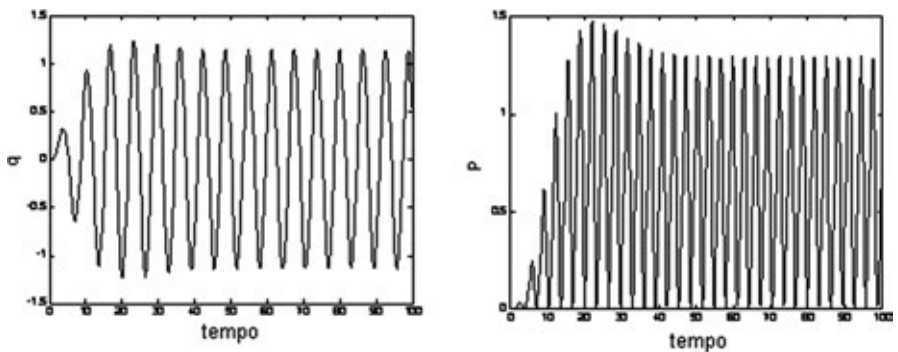


Figura 7.2.2c. Históricos no tempo da carga elétrica (esquerda) e da potência máxima de saída (direita).

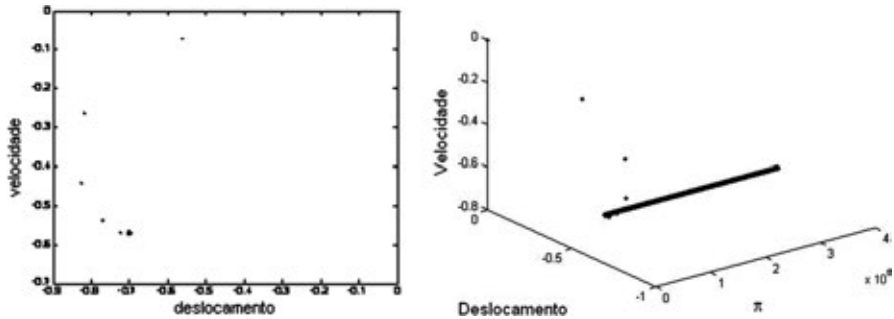


Figura 7.2.2d. Seção de Poincaré no plano x-y (à esquerda) e Seção de Poincaré em três dimensões superfície x-y-z (à direita).

Na **Figura 7.2.2d** apresentam-se as Seções de Poincaré para o sistema no caso não linear e verifica-se a mudança dos pontos onde os planos de coordenadas são perfurados. Contudo a resposta do sistema para a força de excitação aplicada continua sendo periódica.

Com a inclusão da não linearidade piezoelétrica no sistema representado aqui pelo coeficiente $\beta = 1$, verifica-se que para um determinado valor de acoplamento linear θ há um ganho na potência gerada pelo dispositivo de captação de energia. Porém, com aumento do coeficiente de acoplamento, a interação desta não linearidade com a estrutura também se torna mais forte, causando significativas perdas de potência, pois age como um amortecimento sobre a resposta vibratória do sistema. Esse efeito é representado na **Figura 7.2.2e**.

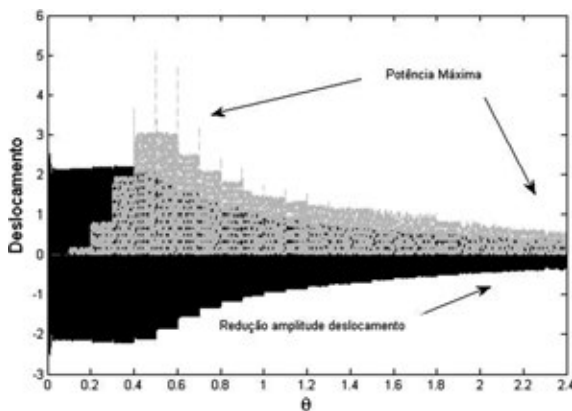


Figura 7.2.2e. Caso não linear com coeficiente de acoplamento $\beta = 1,00$, e com a variação do valor do coeficiente de acoplamento linear θ ; preto: deslocamento da viga, cinza: potência máxima gerada.

Na **Figura 7.2.2f** nota-se a redução da amplitude de deslocamento da viga em razão de acréscimos do valor do coeficiente de acoplamento não linear. Quanto maior o valor de β , maior é o amortecimento da estrutura e consequentemente a potência de saída decai significativamente.

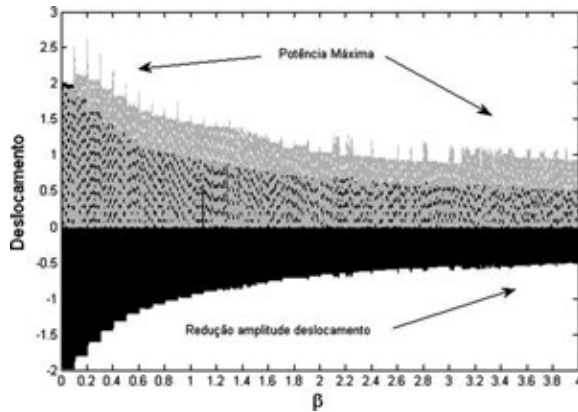


Figura 7.2.2f. Potência máxima alcançada com coeficiente de acoplamento linear $\theta = 1,00$, e com a variação do valor do coeficiente de acoplamento não linear β ; preto: deslocamento da viga, cinza: potência máxima gerada.

Conclui-se que a definição dos melhores valores para os coeficientes de acoplamento linear e não linear influenciam na quantidade de energia gerada pelo dispositivo eletromecânico projetado.

Os valores para os coeficientes de acoplamento podem ser encontrados por experimentos físicos ou por meio de simulações computacionais, levando-se sempre em consideração que tais valores dependem das dimensões da viga e das propriedades de cada material piezoelétrico escolhido.

Conclusões

Este capítulo trata de problemas emergentes de pesquisa em Ciência da Engenharia e apresenta resultados referentes à modelagem matemática de sistemas mecatrônicos de captação de energia (*energy harvesting*) não linear, para servir como fonte de alimentação para dispositivos eletromecânicos autônomos baseados na tecnologia MEMS. Em relação a sistemas NEMS, referente à nanotecnologia, apresenta o estudo e a pesquisa sobre vibração

de microvigas em balanço, que possuem diversos modos de vibrar e cujas forças da interação da ponta-amostra são altamente não lineares, vibrando em modos prejudiciais à estabilidade da imagem latente, enquanto outros podem ser explorados para realçar o desempenho do AFM.

Dentro do contexto de projeto, abordou-se a seguinte questão específica: a compreensão da relação entre a estrutura e as propriedades de materiais nanoscópicos e moleculares, por meio da dinâmica da força atômica na microscopia, com o uso de microvigas em balanço. Oferecemos, assim, um entendimento da dinâmica da microscopia da força atômica (AFM), e fornecemos subsídios iniciais para a geração seguinte da instrumentação de microscopia.

Trabalhos futuros

Os trabalhos futuros deverão ter continuidade no estudo do fenômeno de contato intermitente com microvigas em balanço na microscopia de força atômica na presença de incertezas nas medidas (erros paramétricos). Deverão também considerar modelos de microvigas descritas com múltiplos graus de liberdade, principalmente na pesquisa do fenômeno da interação modal. Outra pesquisa relevante é a de modelos físicos que apresentem comportamento fortemente não linear e de modelos matemáticos que incluam efeitos de dinâmica rotatória e cisalhamento. Aponta-se ainda a necessidade de pesquisa sobre a obtenção de modos de modelos distribuídos e concentrados para nanotubos de carbono com múltiplas camadas, por meio de uma formulação matricial que permita discutir e comparar os efeitos produzidos pela força de van der Waals, a imersão em meios contínuos elásticos e aspectos da elasticidade.

Referências bibliográficas de suporte

- [1] ALVES, J. R.; PONTES JUNIOR, B. R.; BALTHAZAR, J. M. Modeling and dynamics of an electromechanical absorber applied to vibration control: performance and limitations. 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering, October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil (submetido).

- [2] ALVES, J. R.; PONTES JUNIOR, B. R. *Modelagem e dinâmica de um absorvedor eletromecânico aplicado no controle de vibrações* (Relatório de Pesquisa – FAPESP), Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Unesp, Bauru. 2011. 70p.
- [3] ALVES, J. R.; PONTES JUNIOR, B. R. *Modelagem e dinâmica de um absorvedor eletromecânico aplicado no controle de vibrações*. Anais do CIC2010 – Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Bauru, p.1-4, 2010.
- [4] ANTON, S. R.; SODANO, H. A. A Review of Power Harvesting Using Piezoelectric Materials (2003-2006). *Smart Mater. Struct.*, 16:R1 R21, 2007.
- [5] ASHHAB, M.; SALAPAKA, M. V.; DAHLEH, M.; MEZIC, I. Dynamical analysis and control of microcantilevers. *Automatica*, 35:1663-70, 1999.
- [6] ASHHAB, M.; SALAPAKA, M. V.; DAHLEH, M.; MEZIC, I. Melnikov-based dynamical analysis of microcantilevers in scanning probe microscopy. *Nonlin. Dyn*, 20, p.197-220, 1999.
- [7] BINNIG, G. *Atomic Force Microscope and Method for Imaging Surfaces with Atomic Resolution*. US Patent. n.4, 724, 318, 1986.
- [8] BINNIG, G.; GERBER, C. H.; QUATE, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, p.930-933, 1986.
- [9] BEEBY, S. P.; TUDOR, M. J.; WHITE, N. M. Energy harvesting vibration sources for microsystems applications. *Measurement Science and Technology*, 17, p.175-195, 2006.
- [10] BISHOP, R. H. *The Mechatronics Handbook*. CRC Press, 2002.
- [11] BOWEN, W. R.; HILAL, N. Atomic Force Microscopy in Process Engineering – An Introduction to AFM for Improved Processes and Products. Elsevier, 2009.
- [12] BHUSHAN, B. *Handbook of Nanotechnology*. Springer: Berlim, 2004.
- [13] BUENO, A. M.; FERREIRA, A. A.; PIQUEIRA, J. R. C. Modeling and Filtering Double-Frequency Jitter in One-Way Master Slave Chain Networks. *Circuits and Systems I: Regular Papers, IEEE Transactions on* 57, p.3104-3111, 2010.
- [14] BUENO, A. M.; BALTHAZAR, J. M.; PIQUEIRA, J. R. C. Phase-Locked Loop design applied to frequency-modulated atomic force microscope. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 16, p.3835-3843, 2011.
- [15] BUENO, A. M.; FERREIRA, A. A.; PIQUEIRA, J. R. C. Modeling and measuring. *Communications. IN: Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 14, 1854-1860, 2009.
- [16] CIDADE, G. A. G.; SILVA NETO, A.; ROBERTY, N. C. Restauração de imagens com aplicações em biologia e engenharia: problemas inversos em nanociência e nanotecnologia. *Notas em Matemática Aplicada*, 3 – São Carlos, SP, SBMAC, xiv, 88p., 2003.
- [17] CIDADE, G. A. G. Microscopia de força atômica (AMF). 2010. Disponível em: <http://omnis.if.ufrj.br/~micha/Arquivos/Apresentacoes/Intro_Nano/nano-bio1.pdf>, acesso em março de 2010.

- [18] CHTIBA, M. O.; CHOURA, S.; NAYFEH, A. H.; EL-BORGIA, S. Vibration confinement and energy harvesting in flexible structures using collocated absorbers and piezoelectric devices. *Journal of Sound and Vibration*, 329, p.261-276, 2010.
- [19] COTTONE, F. Nonlinear Piezoelectric Generators for Vibration Energy Harvesting., Universita' Degli Studi Di Perugia, Dottorato Di Ricerca In Fisica, XX Ciclo, 2007.
- [20] DE MARQUI, JR; ERTURK, C.; INMAN, D. J. An electromechanical finite element model for piezoelectric energy harvester plates. *Journal of Sound and Vibration*, 327, p.9-25, 2009.
- [21] DU TOIT, N. E.; WARDLE, B. L. 2007. Experimental verification of models for microfabricated piezoelectric vibration energy harvesters *AIAA Journal*, 45, p.1126-1137, 2007.
- [22] DE MARTINI, B. E.; RHOADS, J. F.; TURNER, K. L.; SHAW, S. W.; MOEHLIS, J. Linear and Nonlinear Tuning of Parametrically Excited MEMS Oscillators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v.16, n.2, p.310-318, 2007.
- [23] ERTURK, A.; INMAN, D. J. On mechanical modeling of cantilevered piezoelectric vibration energy harvesters. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2008.
- [24] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentals of Physics*. v.3, 7.ed., Jonh Wiley and Sons, 2005.
- [25] FELIX, J. L. P.; BALTHAZAR, J. M. Comments on a nonlinear and nonideal electromechanical damping vibration absorber, *Sommerfeld effect and energy transfer*. *Nonlinear Dynamics*, v.55, n.1-2, p.1-11, 2009.
- [26] FARROKH, A.; FATHIPOUR, M.; YAZDANPANAH, M. J. High precision imaging for noncontact mode atomic force microscope using an adaptive nonlinear observer and output state feedback controller. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v.4, n.3, p.429-442, 2009.
- [27] GARCIA, R.; PÉREZ, R. Dynamic atomic force microscopy method. *Surface Science Report*, 47, p.197-301, 2002.
- [28] GARCIA, R.; SAN PAULO, A. Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface. *Physical Review B*, 61, p.R13381-R13384, 2000.
- [29] GIESSIBL, F. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7). Surface by Atomic Force Microscopy. *Science*, 267, p.68-71, 1995.
- [30] HU, S.; RAMAN, A. Analytical formulas and scaling laws for peak interaction forces in dynamic atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 91, p.123106 (1-3), 2007.
- [31] IOSSAQUI, J. G. Uso de absorvedores de vibrações eletromecânicas lineares e não lineares em sistemas não lineares e não ideais. Bauru: Faculdade de Engenharia, Unesp-Universidade Estadual Paulista, 106p., Dissertação (Mestrado), 2009.
- [32] IOSSAQUI, J. G.; BALTHAZAR, J. M.; PONTES, B. R. J.; FELIX, J. L. P. Atuação de absorvedores eletromecânicos de vibrações não lineares e não ideais. V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (Conem 2008), Salvador. Anais

- do V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (Conem 2008). Rio de Janeiro: ABCM, p.1-10, 2008.
- [33] IOSSAQUI, J. G.; BALTHAZAR, J. M.; PONTES, B. R. J.; FELIX, J. L. P. On a Passive Control in a Nonlinear and a Nonideal System. 7^a Congresso Temático de Dinâmica, Controle e Aplicações – Dincon 2008, Presidente Prudente. Anais do 7^a Congresso Temático de Dinâmica, Controle e Aplicações – Dincon 2008. São Carlos: SBMAC, p.1-6. 2008.
- [34] IOSSAQUI, J. G.; BALTHAZAR, J. M.; PONTES, B. R. J.; FELIX, J. L. P. Suppressing Chaotic Behaviour in A Double-Well Oscillator with Limited Power Supply Using Eleteromechanical Damper Device. Joint Conference on Mechanics and Materials, 2009, Blacksburg, VA. Virginia TECH, 2009.
- [35] JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14:8, p.907-945, 2004.
- [36] JALILI, N.; DADFARNIA, M.; DAWSON, D. M. Distributed parameters base modeling and vibration analysis of microcantilevers used in atomic force microscopy. Proceedings of the ASME 2009 International Design Engineering Technical Conferences & Computers and Information in Engineering Conference, IDETC/CIE San Diego, Califórnia, EUA, 2009.
- [37] KRYLOV, S.; HARARI, I.; COHEN, Y. Stabilization of electrostatically actuated microstructures using parametric excitation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15, p.1188-1204, 2005.
- [38] KURODA, M.; YABUNO, H.; HAYSHI, K.; ASHIDA, K. Amplitude Control in a van der Pol-Type Self-Excited AFM Microcantililever. *Journal of System Design and Dynamics*, v.2, n.3, 2008.
- [39] LIU, S.; DAVIDSON, A.; LIN, Q. Simulation studies on nonlinear dynamics and chaos in a MEMS cantilever control system. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14, p.1064-1073, 2004.
- [40] MOON, F. C. *Chaotic and Fractal Dynamics*. New Jersey: Wiley, 1992.
- [41] MOON, F. C. *Applied Dynamics: With Applications to Multibody and Mechatronic Systems*. Wiley-Interscience: Canada, 1998, 492 p.
- [42] LENNARD-JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields. *Proc. R. Soc. Lond. A* 106 (738), p.463-477, 1924.
- [43] LOZANO, J. R.; GARCIA, R. Theory of Multifrequency Atomic Force Microscopy. *Physical Review Letters*. PRL 100, pp: 076102(1-4), 2008.
- [44] MAURICIO, M. H. P. *Microscopia de ponta de prova (Scanning Probe Microscopy): AFM – microscopia de força atômica*. 2011. Disponível em: <<http://www.dema.pucrio.br/cursos/micquant/SPM.pdf>>, acesso em fev., 2011.
- [45] MORITA, S.; WIESENDANGER, R.; MEYER, E.; GIESSIBL, F. J. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Berlin: Springer, 2009.
- [46] OGATA, K. *Engenharia de controle moderno*. Prentice-Hall do Brasil, 1993.

- [47] PREUMONT, A. *Mechatronics Dynamics of Electromechanical and Piezoelectric Systems*. Netherlands: Springer, 1999.
- [48] PRIYA, S.; INMAN, D. J. *Energy Harvesting Technologies*. Springer Science Business Media, LLC 2009.
- [49] PAULO, A. S.; GARCIA, R. Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 66, 041406 (R), 2002.
- [50] QUINN, D. D.; VAKAKIS, A. F.; BERGMAN, L. A. Vibration-based energy harvesting with essential nonlinearities” Proceedings of the ASME International Design Engineering. Technical Conferences & Computers and Information in Engineering Conference, 2007.
- [51] RAMAN, A.; MELCHER, J.; TUNG, R. Cantilever Dynamics in Atomic Force Microscopy. *Nanotoday*, v.3, p.20-27, 2008.
- [52] RAFIKOV, M.; BALTHAZAR, J. M. On control and synchronization in chaotic and hyperchaotic systems. *Communications in Nonlinear Science & Numerical Simulation*, v.13, p.1246-1255, 2006.
- [53] ROUNDY, S.; WRIGHT, P. K.; RABAEY, J. A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes. *Comput. Commun.*, 26, p.1131-1144, 2003.
- [54] RICHARD, W. B.; NIDAL, H. Microscopy in process engineering, An introduction to afm for improved processes and products. *Elsevier*, EUA, 2009.
- [55] RUTZEL, S.; LEE, S. I.; RAMAN, A. Nonlinear dynamics of atomic-force-microscope probes driven is Lennard-Jones potentials. *Proc. R. Soc. Lond*, 459, p.1925-1948, 2003.
- [56] SALVADORI, M. C. B. S. *Microscopia de Força Atômica e Tunelamento*. 2010. Disponível em: <http://fluidos.if.usp.br/v1/iiiev/msalvadori_imfcx08.pdf>, acesso em março de 2010.
- [57] SEBASTIAN, A.; GANNEPALII, A.; GANNEPALI, M. V.; SALAPKA, M. V. A review of the systems approach to the analysis of dynamic-mode atomic force microscopy. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 15(15), p.952- 959, 2007.
- [58] SINCLAIR, I. R. *Sensors and Transducers*. 3.ed. New York: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [59] SODANO, H. A.; INMAN, D. J.; PARK, G. Comparison of piezoelectric energy harvesting devices for recharging batteries. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v.16, 2005.
- [60] SODANO, H. A.; INMAN, D. J.; PARK, G. ‘A Review of Power Harvesting from Vibration Using Piezoelectric Materials.’ *Shock Vib. Dig.*, 36, p.197-205, 2004.
- [61] SODANO, H. A.; PARK, G.; INMAN, D. J. *Estimation of Electric Charge Output for Piezoelectric Energy Harvesting*. *Strain*, 40:49, 58, 2004.
- [62] TRIPLET, A.; QUINN, D. D. The Role of Non-Linear Piezoelectricity in Vibration-based Energy Harvesting. Twelfth Conference on Nonlinear Vibrations, Stability, and Dynamics of Structures, p.1-5, 2008.

- [63] TRIPLETT, A.; QUINN, D. D. The Effect of Non-linear Piezoelectric Coupling on Vibration-based Energy Harvesting. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v.20, p.1959-1967, 2009.
- [64] TWIEFEL, J.; RICHTER, B.; SATTEL, T.; WALLASCHEK, J. Power Output Estimation and Experimental Validation for Piezoelectric Energy Harvesting Systems. *J. Electroceram.*, 20, p.203-208, 2008.
- [65] ZANETTE, S. I. Funcionamento de um microscópio de força atômica. Notas do curso ministrado no CBPF, 1997. DCP/Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/MCT, 1997.
- [66] ZHANG, W. M.; MENG, G.; ZHOU, J. B.; CHEN, J. Y. Nonlinear Dynamics and Chaos of Microcantilever-Based TM-AFM with Squeeze Film Damping Effects. *Sensors*, 9, p.3854-3874, 2009.
- [67] WANG, C. C.; PAI, N. S.; YAU, H. T. Chaos control in AFM system using sliding mode control backstepping desing. *Commun Nonlinear Sci Numer Simulat*, p.1-11, 2009.
- [68] WIESENGANGER, R. *Scanning probe microscopy and spectroscopy*. Cambridge: Cambridge Press, 1994.
- [69] YAMAPI, R. *Dynamics and synchronization of electromechanical devices with a Duffing nonlinearity*. Tese de Doutorado, University of Abomey-Calavi, Bénin, 2003.

Apêndice – grupo de pesquisa na Unesp

Na Unesp, está-se trabalhando com o objetivo de integração de um grande grupo de pesquisadores, paulistas e brasileiros, na área de Dinâmica Não Linear e Caos, com atuação nas diversas especialidades da Engenharia e das Ciências Aplicadas. Em resumo, trabalha-se no desenvolvimento de modelos matemáticos de poucos graus de liberdade a serem analisados por meio de métodos analíticos, de perturbação e de integração numérica; no desenvolvimento de algoritmos de controle, no desenvolvimento de dispositivos passivos, semiativos e ativos de sensoriamento, no desenvolvimento e análise de modelos numéricos de grande porte; e instrumentação e monitoramento de modelos físicos em escala e de problemas reais.

Este trabalho, em particular, no tópico de nanotecnologia, foi desenvolvido no nível de pós-graduação nos cursos de Mestrado em Engenharia Mecânica (Kleber dos Santos Rodrigues, Juliano Gonçalves Iossaqui e Ricardo Nozaki) e de Mestrado em Engenharia Elétrica (Dailhane Grabowski Bassinello, Itamar Iliuk), com financiamento Capes-Propg-Unesp. Foi desenvolvido também na Faculdade de Engenharia (FEB), *campus* de Bauru e no nível de Pós-Doutorado no Departamento de Estatística, Matemática Aplicada e Computacional (Demac), Campus de Rio Claro (Angelo Marcelo Tusset, Jorge Luis Palácios Felix, Átila Bueno Madureira e Fábio Roberto Chavarette – três primeiros com financiamento da Fapesp). Este trabalho teve ainda a participação de alunos no nível de Iniciação Científica (Ana Rosa Klinke – Unesp-Rio Claro – e João

Rafael Alves – Unesp-Bauru), todos com financiamento Fapesp e, no nível de Projeto de Pesquisa, em ambos os locais, pelos Professores José Manoel Balthazar (Rio Claro) e Bento Rodrigues de Pontes Junior (Bauru), com bolsa de Produtividade em Pesquisa do CNPq, ambas no Comitê Engenharia Mecânica.

Citam-se, a seguir, algumas publicações do grupo, que serviram de base para a elaboração deste capítulo:

Em revistas indexadas e capítulos de livros

- [1] BUENO, A. M.; BALTHAZAR, J. M.; PIQUEIRA, J. R. C. *Phase-Locked Loop design applied to frequency-modulated atomic force microscope*. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation, v.16, Issue 9, September 2011, 3835-3843, 2011.
- [2] CHAVARETE, F. R.; BALTHAZAR, J. M.; FELIX, J. L. *On Nonlinear and Non-Ideal Vibrations in a “MEM” Gyroscope System, by using of Optimal Linear Control Design, Chapter of Book*. IUTAM Symposium on Nonlinear Dynamics for Advanced Technologies and Engineering Design Springer, submetido 2011.
- [3] CLAEYSSSEN, J. R.; TSUKAZAN, T.; COPETTI, R.; BALTHAZAR, J. M. *Matrix Framework for the Timoshenko Beam Model in Vibrating AFM Cantilevers*, submetido, 2011.
- [4] NOZAKI, R.; BALTHAZAR, J. M.; TUSSET, A. M.; PONTES JR., B. R. *On a Controls Strategies, Including of parametric errors, applied to a nonlinear and chaotic dynamics behavior of an atomic force microscope problem*, submetido, 2011.
- [5] TUSSET, A. M.; BALTHAZAR, J. M.; DE SOUZA, S. *On Nonlinear Behavior of the Atomic Force Microscopy (AFM). Tapping- Mode (TM) Vibrations: Short Comments on Their Dynamics and Its Control*. Submitted, 2011.

Em eventos científicos, dissertações, relatórios

- [1] BALTHAZAR, J. M.; TUSSET, A. M.; BASSINELLO, D. G.; PONTES JR., B. R. *Controlling Chaotic Behaviour of a “MEMS” Comb-Drive Actuator*. ENOC 2011 (European Nonlinear Oscillations Conference) 24-29 July 2011, Rome, Italy, Aceito 2011.
- [2] BALTHAZAR, J. M.; TUSSET, A. M.; DE SOUZA, S.; NAYFEH, A. H. *An atomic force microscopy tapping mode vibration: on nonlinear dynamics behavior and an optimal control design to suppress chaotic motions*. 13th Conference on Nonlinear Vibrations, Dynamics, and Multibody Systems May 23-27, 2010, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 2010.
- [3] BALTHAZAR, J. M.; FELIX, J. L.; CHAVARETE, F. R. *On Nonlinear Interactions in a nonideal “MEMS” Gyroscope*. In: *Proceedings of IUTAM Symposium on*

Nonlinear Dynamics for Advanced Technologies and Engineering Design (NDATED). 27-30 July 2010, Aberdeen, UK, 2010.

- [4] BUENO, A. M.; BALTHAZAR, J. M.; PIQUEIRA, J. R. C. *Simulations of the Frequency Modulated – Atomic Force Microscope (FM-AFM) Nonlinear Control SYSTEM*. May 31 – June 3, 2011 Agios Nikolaos, Crete Greece, aceito 2011.
- [5] CLAEYSSSEN, J. R.; BALTHAZAR, J. M.; COPETTI, R. *The Timoshenko Model in Atomic Force Microscopy*. May 31 – June 3, 2011 Agios Nikolaos, Crete Greece, Aceito, 2011.
- [6] KLINKE, R. A. *Sobre Modelagem Matemática e Simulação Computacional Para Sistemas Dinâmicos Tipo “MEMS”*. Relatório referente à Bolsa de Iniciação Científica FAPESP, Processo Número 2009/51022-9, 2010.
- [7] ILIUK, I.; BALTHAZAR, J. M.; TUSEET, A. M.; FELIX, J. L.; DE PONTES JR., B. R. *On a Vibrating Model of Nonlinear Energy Harvesting Device, Excited by a Non Ideal Energy Source*. ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, IMECE, 2011 Denver, Colorado, 2011.
- [8] NOZAKI, R. *Dinâmica não linear, caos, e controle na microscopia de força atômica*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2010.
- [9] RODRIGUES DOS SANTOS, K.; BALTHAZAR, J. M.; TUSEET, A. M.; DE PONTES JR., B. R. *On a Control Design to na AFM Microcantilever Beam, Operating in a Tapping Mode, With Irregular Behavior*. 5th International Conference on Micro- and Nanosystems (MNS), in the ASME 2011. International Design Engineering Technical Conferences (IDETC) and Computers and Information in Engineering Conference (CIE), August 28-31, 2011 in Washington, DC, USA, 2011. Aceito, 2011.

7

Nanotecnologia do concreto

Haroldo de Mayo Bernardes

Introdução: nanotecnologia

Nanotecnologia

É difícil vislumbrar o que é um nanômetro (nm), pois se trata de um bilionésimo de um metro, que é a distância aproximada alcançada com os braços. Se um metro equivalesse a 1.000 km de praias, algo como o litoral dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, por exemplo, ou quase todo o litoral da Califórnia, nos Estados Unidos, um nanômetro seria um grão de areia. A nanotecnologia é um campo multidisciplinar da Ciência que objetiva compreender e controlar a matéria em distâncias com a ordem de grandeza de átomos ou moléculas, entre 1 e 100 nanômetros. Esse ramo surgiu há cerca de cinquenta anos e tem crescido de forma enérgica em todo o mundo, já apresentando inovações em diversas áreas da indústria e trazendo promessas de muito mais para as próximas décadas.

Duas abordagens têm sido exploradas em nanotecnologia, uma “de cima para baixo” (*top-down*), na qual grandes estruturas têm seu tamanho reduzido à nanoescala, e “de baixo para cima” (*bottom-up*), também chamada de

fabricação molecular ou nanofabricação, que compreende a manipulação de átomos e moléculas para a montagem de novos materiais.

Na última década tiveram início estudos que buscam aplicar a nanotecnologia para adequar ainda mais as características do concreto às necessidades da construção civil. São grandes as perspectivas de trazer para o material, que já é utilizado com sucesso no mundo inteiro, melhores desempenhos quanto à resistência, beleza, trabalhabilidade, economia e, principalmente, durabilidade.

Resistência dos materiais e ciência dos materiais

Admite-se que a tecnologia nasceu com a resistência dos materiais. Os primeiros conceitos da mecânica dos sólidos são atribuídos a Leonardo da Vinci e ao livro de Galileu Galilei, *Discorsi e Dimostrazioni Matematiche intorno à due nuove scienze*, de 1638. Nessa obra, Galileu aborda o fator de escala, então preocupado em demonstrar que, em razão da resistência dos ossos, caso os gigantes existissem, ou não teriam forma humana ou não seriam constituídos de ossos humanos. Inúmeras contribuições foram incorporadas à resistência dos materiais, posteriormente, por Mariotte, Bernoulli, Euler, Saint-Venant, Young, e muitos outros, até que Prandtl, em 1904, com seus estudos sobre a camada limite em escoamentos turbulentos, recoloca o fator de escala no centro da modelagem matemática dos problemas físicos.

Após os estudos de Johannes van der Waals sobre as forças de interação entre partículas atômicas e moleculares, Von Mises e o engenheiro inglês Griffith, por volta de 1921, interessaram-se pelo fato de que a resistência de algumas ligas metálicas utilizadas na produção de aviões, medida em ensaios laboratoriais em escala macroscópica, era muito inferior às forças de van der Waals. Esse fato indicava a influência do fator de escala sobre a resistência de um material. Naquela metade do século, marcada por guerras e forte expansão tecnológica, Griffith passou a ser considerado pioneiro da mecânica da fratura. Ao longo do século XX, estabeleceu-se a busca por explicações para o comportamento dos materiais no nível molecular, a ciência dos materiais firmou-se e os estudos em múltiplas escalas ganharam importância.

Ciência dos materiais e tecnologia do concreto

O concreto de cimento Portland surgiu na Europa do século XIX, quando o continente passava por acentuado desenvolvimento industrial, científico e urbano. O consumo desse material teve um crescimento exponencial ao longo do século XX, impulsionado pelas construções de edifícios altos, portos, aeroportos, rodovias, ferrovias e grandes barragens.

Os progressos no domínio e uso das várias formas de energia, com destaque para a energia elétrica, e os novos conhecimentos sobre as radiações, principalmente os raios X, propiciaram formas avançadas de observação da matéria. A invenção do ciclotron e o uso da luz síncrotron elevaram o poder de observação da ciência, possibilitando em décadas recentes a observação e manipulação da matéria no nível nanométrico.

A Física, que já havia se aproximado da Matemática, passou a interagir mais efetivamente também com a Química e a Biologia, promovendo um rápido desenvolvimento da Ciência dos Materiais, Biomedicina e Ciências do Ambiente. Essas ciências têm também se beneficiado do uso de modelos computacionais, com o emprego da Computação Gráfica e de poderosos procedimentos de análise, em especial o Método dos Elementos Finitos. A utilização dessas ferramentas conferiu a elas um caráter multidisciplinar, possibilitando a interação de profissionais de áreas que mal se comunicavam para a criação de modelos multifísica e multiescala.

De acordo com a Ciência dos Materiais, é possível classificar os materiais em metálicos, poliméricos e cerâmicos. Frequentemente são também encontrados materiais sintéticos ou compósitos, tais como materiais cimentícios e materiais geotécnicos, para os quais são procuradas as propriedades efetivas (em macroescala) a partir de suas propriedades *a priori* (em escala nanométrica).

Pesquisadores em Ciência dos Materiais vêm se dedicando ao estudo das transformações de fase, defeitos em sólidos, propriedades dos filmes finos; manufatura de sistemas microeletromecânicos (MEMS), nanossensores e nanoatuadores, nanotubos e nanofios, modelos constitutivos para biomateriais, como ossos, músculos, fluxo sanguíneo, sistemas microbiofísicos e microbioquímicos, interação proteína/DNA, simulação biomolecular, aplicações em dissolução de poluentes, impermeabilizações, drenagens etc.

O concreto é um material heterogêneo, o que torna seu estudo pelos métodos da Ciência dos Materiais uma tarefa complexa. A consideração de hipóteses e conceitos avançados impõe-se para viabilizar sua caracterização e a exploração de aplicações nanotecnológicas. A base conceitual parte da ideia de resistência aleatória, estabelecida por Weibull em 1939, com a teoria estatística do efeito de escala geométrica da resistência dos materiais. Essa teoria baseia-se em uma função que fornece a concentração espacial das probabilidades de falha do material. A evolução do conceito de cálculo estatístico da resistência culminou com a generalização proposta por Bazant em 1991, que estabelece uma redistribuição de tensões, que corresponde satisfatoriamente ao que ocorre após o início da microfissuração em materiais quase frágeis, como o concreto.

Concreto de cimento Portland

Introdução

Entre os materiais produzidos pelo ser humano, o concreto de cimento Portland é o mais consumido. São cerca de 2 bilhões de toneladas por ano, que representa aproximadamente o dobro da produção de aço. Considerada em volume, a diferença de consumo entre esses dois materiais chega a até seis vezes. Seu emprego na construção civil deve-se principalmente à facilidade de transporte, ao fato de ser moldável, de ser produzido a partir de materiais facilmente encontráveis em qualquer região do mundo, e apresentar boa relação entre resistência mecânica, durabilidade e custo.

Com a mistura de cimento Portland com água, forma-se a *pasta*, que adicionada a agregados miúdos, em geral areia, forma a *argamassa*, e esta, misturada com agregados graúdos, em geral pedras, forma o *concreto*. Atualmente, a indústria química oferece também muitas opções de aditivos, que podem melhorar as características do concreto e são, por isso, amplamente empregados.

O concreto usado na Antiguidade tinha pouca coisa em comum com o concreto de cimento Portland. As obras do arquiteto romano Vitruvius, por exemplo, empregavam como ligante cinzas naturais, as pozolanas, pro-

venientes do vulcão Vesúvio. O cimento artificial desenvolvido por John Smeaton, a partir de calcáreo da ilha britânica de Portland só apareceu no século XVIII. O calcáreo proveniente daquele local continha argila, nascendo a ideia de misturar os dois materiais e levar a um processo de calcinação, a temperaturas da ordem de 1500°C . Após a submissão a altas temperaturas, obtém-se o clínquer, material peletizado que, após moído, compõe o cimento Portland.

O emprego de altas temperaturas no processo produtivo do cimento está associado ao uso de combustíveis e também à elevada emissão de gás carbônico na atmosfera pela indústria do cimento Portland. As exigências de limites dessas emissões para o controle do efeito estufa exercem grande pressão para que se utilizem concretos de maior durabilidade e elevado desempenho. Acredita-se que é exatamente no atendimento dessas exigências que reside o maior potencial para o emprego da nanotecnologia na produção do concreto.

Fato curioso é que algumas das estruturas executadas com pozolana existem há cerca de 2000 anos, enquanto a vida útil de algumas obras contemporâneas tem sido muito inferior, por volta de cinquenta anos. O estudo desse fato levou os pesquisadores à compreensão de importantes mecanismos de degradação do concreto.

Durabilidade e mecanismos de degradação do concreto

A durabilidade do concreto está associada à extensão de sua vida útil, de modo a preservar sua forma, qualidade e capacidade de uso quando exposto ao ambiente e às condições para as quais foi projetado.

Estudos sobre os processos de degradação do concreto têm sido realizados com o objetivo de prolongar a vida útil do concreto e contribuir com a preservação dos recursos naturais e do meio ambiente. Já é fato conhecido que muitos desses processos devem-se ou são potencializados pela presença da água. Portanto, a redução da permeabilidade da pasta, do agregado e do concreto contribuem para a obtenção de concretos mais duráveis.

Entre os processos de degradação do concreto mais importantes destacam-se a Reação Álcali-Agregado (RAA), a corrosão de armaduras, a formação retardada de etringita e a carbonatação. A natureza físico-química

do concreto indica a possibilidade de encontrar soluções com o emprego da nanotecnologia que venham a aumentar a vida útil das obras executadas com esse material.

Reação álcali-agregado (RAA)

A reação álcali-agregado é uma causa de degradação do concreto, responsável por alterações no comportamento estrutural de estruturas, que vem sendo pesquisada desde 1940. Trata-se de uma reação química que pode ocorrer internamente em alguns concretos, entre seus próprios componentes, ocasionando expansões que em geral acarretam danos, podendo gerar fissuras e mesmo alterações das propriedades físicas do material. O interesse no estudo das RAA deve-se aos altos gastos com reparos e reposições e aos riscos para a segurança de pontes, estradas, muros de contenção, estruturas de concreto em geral e, particularmente, de barragens.

O processo de alteração química do concreto é em razão de reações entre álcalis livres e minerais com propriedades expansivas presentes no agregado. A RAA é classificada de acordo com o tipo de mineral expansivo, sendo que a principal é a reação álcali-sílica (RAS).

O potencial reativo dos agregados com estrutura em rede cristalina de sílica (SiO_2) depende do grau de organização da rede. Quanto mais perturbada ou mal cristalizada for a estrutura, constituindo uma sílica amorfa, maior será o potencial reativo do agregado.

O contato dos agregados com a solução alcalina presente nos poros do concreto, rico em hidróxidos de potássio ou de sódio, provoca o ataque. Por causa da ligação polar das hidroxilas da solução (OH^-) aos grupos silanol (Si-OH) ou aos grupos siloxano (Si-O-Si), ocorre a dissolução da sílica, rompendo as suas ligações e provocando desequilíbrios nessas cadeias, posteriormente compensados com a inclusão dos cátions disponíveis (Na^+ , K^+ ou Ca^+).

Os fatores que contribuem para a deterioração do concreto em razão da RAA dependem das propriedades dos materiais, influências externas e tempo. Esses fatores são a reatividade potencial dos agregados, a alcalinidade da água e cimento empregados, o teor de umidade presente no ambiente, a temperatura na região e interna, da massa de concreto e as tensões de compressão a que a estrutura está submetida.

O mecanismo que causa a degradação do concreto deve-se ao gel produzido na reação química. Devido à absorção de água, o volume de gel que surge nos poros do concreto aumenta e, quando supera o volume de vazios, causa uma certa pressão intersticial. Exercida sobre as paredes dos poros, essa pressão tende a gerar uma expansão do material e o preenchimento da região em torno dos agregados (**Figura 2.1**), podendo chegar a induzir tensões de tração no concreto circunvizinho e gerar microfissuração e até alterações de resistência e das propriedades físicas em geral.

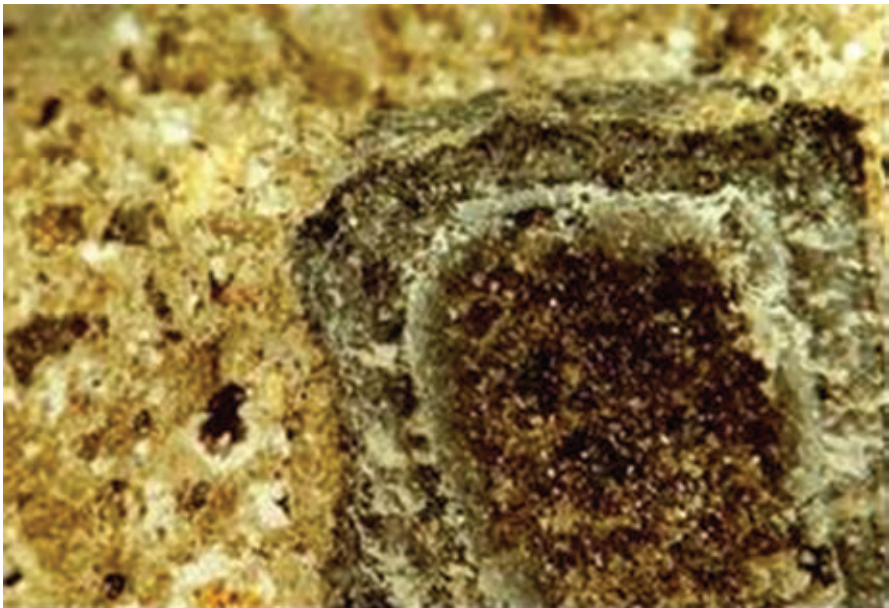


Figura 2.1. Gel expansivo em torno do agregado, no interior do concreto.

Alteração no comportamento de estruturas devido à ocorrência de RAA

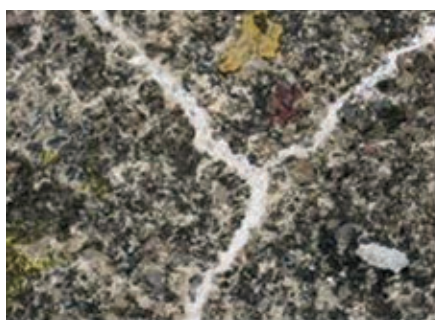
Em escala macroscópica, a RAA provoca uma fissuração característica, tipo mapa, sem uma orientação preferencial. Essa fissuração tende a ser mais intensa na superfície externa da massa de concreto e pode aparecer preenchida com um material branco, que é produto de reações químicas, podendo ser o gel da RAA ou produto de reações de carbonatação. As **Figuras 2.2 e 2.3** mostram fissurações com material exsudado, um caso raro com cerca de 10 mm de abertura, e uma fissuração, tipo mapa.



Fissuração tipo mapa em uma barragem.



Detalhe da fissura preenchida com material branco¹.



Detalhe da fissura preenchida com material branco.

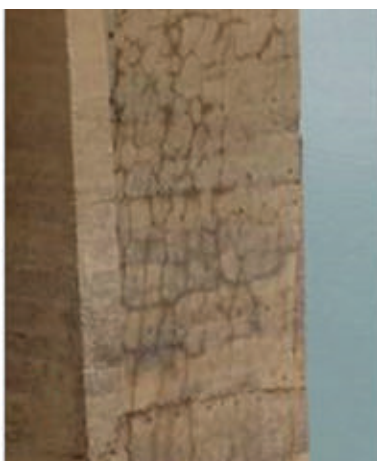


Fissuras na mesma barragem atingindo 10 mm.

Figura 2.2. Fissuras devidas a RAS observadas na laje de uma barragem.



Vista frontal da torre.



Fissuração tipo mapa na torre.

Figura 2.3. Fissuras devidas a RAS na torre de tomada de água de uma barragem.

Observação da microestrutura do concreto com RAS

Muitas vezes o diagnóstico de RAS não é imediato, necessitando de observações em escala micrométrica e nanométrica. Havendo suspeita, procura-se extrair pequenos cilindros da estrutura com porções do material que servirão como testemunhos. Essas amostras passam inicialmente por uma inspeção visual, visando selecionar as que possam apresentar evidências do problema. Procuram-se, então, manifestações como deposições na superfície dos agregados graúdos, formando as chamadas bordas de reação, presença de material depositado nas superfícies de quebra do concreto ou mesmo disseminado na argamassa e outros indícios.

Após essa primeira fase, passa-se ao uso do microscópio ótico. É feita uma análise petrográfica para identificar os diversos tipos de agregado presentes na amostra e a eventual formação de xero-gel na interface do agregado com a argamassa, que corresponde a um estado cristalizado, semissolidificado do gel da RAS. A imagem pode mostrar poros no concreto e vazios na interface entre a argamassa e o agregado grão total ou parcialmente preenchidos por um material depositado, que pode ter diversas composições, em geral resultantes de carbonatação. Eventualmente podem aparecer também microfissuras na argamassa e no agregado.

Em uma terceira fase de observação pode-se utilizar o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), em que fica mais clara a presença de produtos secundários da reação, como a *etringita*, que também pode ocorrer independentemente da RAS, como produto do ataque por sulfatos, em um processo de degradação conhecido por Formação Retardada de Etringita.



Equipamento para de extração.

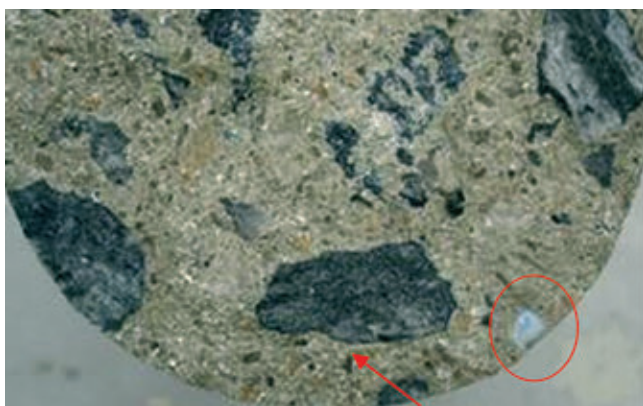


Testemunho extraído.

Figura 2.4. Procedimento para extração dos testemunhos de concreto com RAS.



Borda do agregado preenchida com gel.



Bordas de reação e poro com deposição.

Figura 2.5. Inspeção visual em testemunhos.



Figura 2.6. Microscópio ótico.



Figura 2.6. Concreto com RAS observado no Microscópio Ótico.

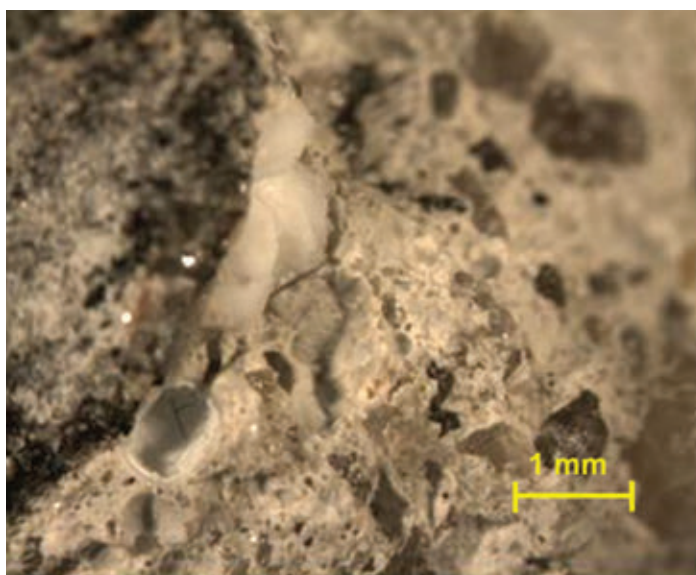


Figura 2.7. Concreto com RAS observado no Microscópio Ótico.



Figura 2.8. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

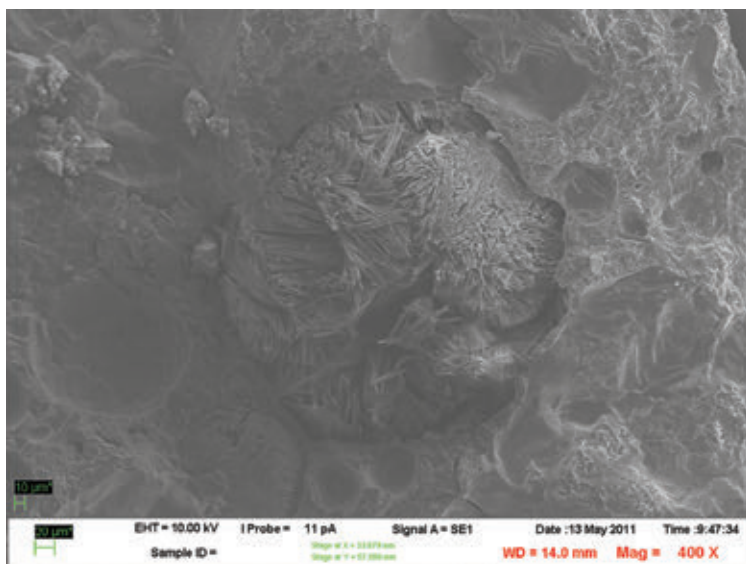


Figura 2.9. Poro de concreto aumentado 400X no MEV. Preenchimento com etringita.

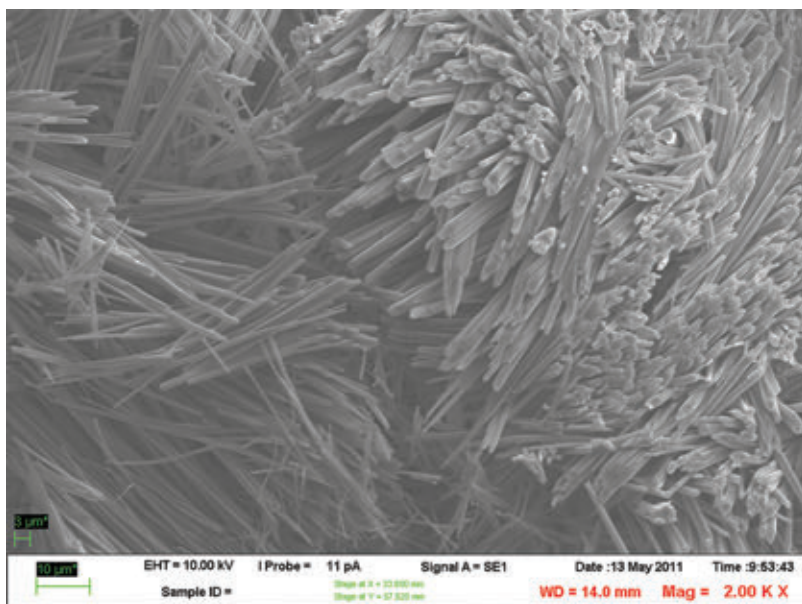


Figura 2.10. Etringita em poro de concreto aumentado 2000X no MEV.

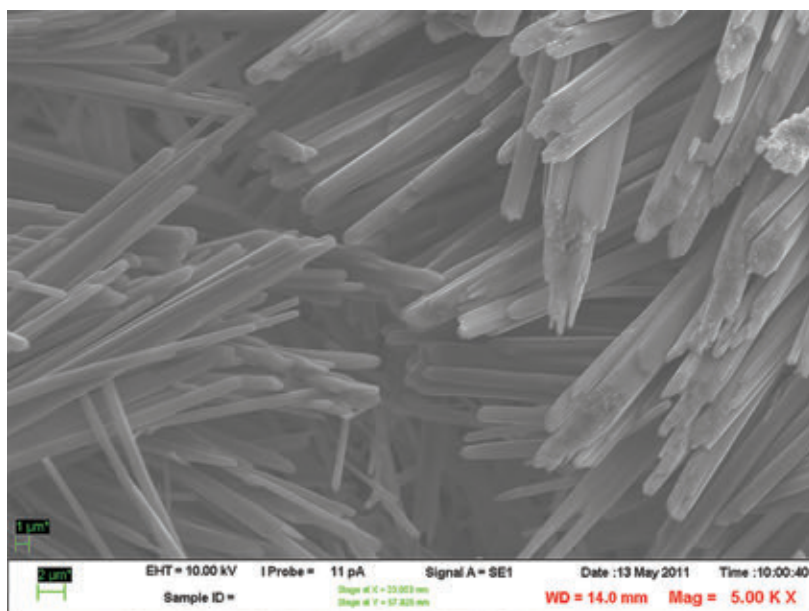


Figura 2.11. Etringita em poro de concreto aumentado 5000X no MEV.

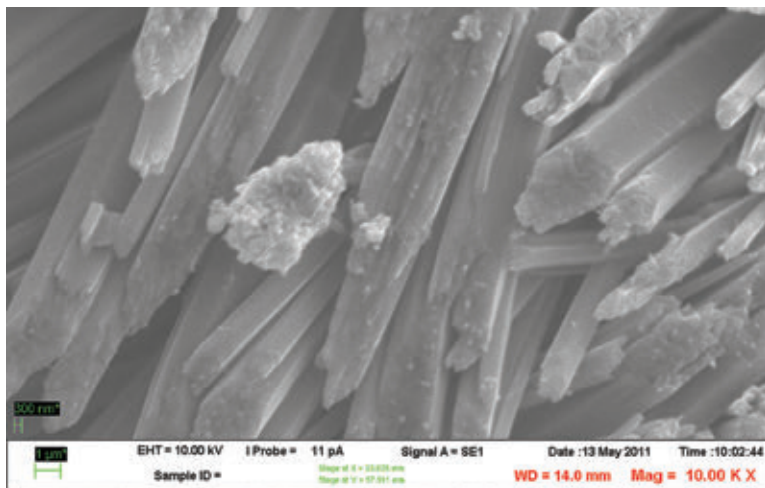


Figura 2.12. Etringita em poro de concreto aumentado 10000X no MEV.

Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

Como foi visto no Capítulo 2, no processo de produção de cimento Portland, o clínquer é formado com o uso do forno calcinador. Entre os principais componentes mineralógicos do clínquer está o silicato de cálcio hidratado, uma mistura metaestável de CaO , SiO_2 e H_2O em proporções variáveis, como indica a representação hifenizada adotada na Química do Cimento (C-S-H). Outros componentes básicos do clínquer são o trissulfato hidratado, também chamado de etringita, e o hidróxido de cálcio, ou portlandita.

Entre 50% e 60% do volume de sólidos depois de adicionada a água ao cimento é composto pelo C-S-H, por isso, essa fase da mistura é a responsável por conferir as principais características ao material.

A resistência do concreto, por exemplo, é determinada pela presença do C-S-H, e modelos têm sido propostos para explicar seu comportamento mecânico, mesmo sem conhecer exatamente a estrutura desse composto mineral. Admite-se, por exemplo, que a resistência é devida às forças de van der Waals atuantes na matriz de C-S-H.

Conhecer exatamente sua estrutura e formas de interação é considerado por alguns como a chave para dominar as principais características do concreto, que afetam diretamente seu desempenho quanto à resistência e à durabilidade. Por isso, os esforços para o perfeito entendimento da estru-

tura do silicato de cálcio hidratado e sua caracterização estão na linha de frente dos estudos para a aplicação da nanotecnologia ao concreto.

Investigação

Atualmente existem diversos grupos de pesquisa em todo o mundo aplicando os métodos da Ciência dos Materiais e as técnicas de observação em escalas submicrométricas para caracterizar o C-S-H. Alguns dos equipamentos utilizados são o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e o Microscópio de Força Atômica (AFM).

O emprego de recursos de ponta também tem se dado nesse campo do conhecimento, a exemplo do que ocorre no *Advanced Light Source* (ALS) do Laboratório Nacional Lawrence em Berkeley, Califórnia – ou no *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL). Precursor dos laboratórios síncrotron em todo o mundo, o ALS recebe regularmente pesquisadores sobre nanotecnologia do concreto em seus equipamentos, como o *Scanning Transmission X-Ray Microscope* (STXM) (Microscópio de Transmissão de Raios X por Varredura), localizado na beamline 5.3.2; o Microscópio de Raios X (XM-1) *High Resolution Zone Plate X-Ray Microscope* (XM-1) (Microscópio de Raios X (XM-1), na beamline 6.1.2; a *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (AP-XPS) (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X – Ambiente Pressurizado), na beamline; e a *X-Ray Microdiffraction* (Microdifração de Raios X), na beamline 12.3.1.

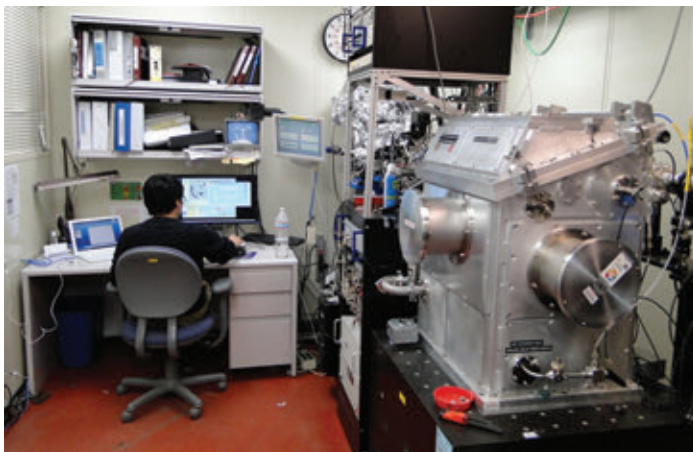


Figura 3.1. Microscópio de Transmissão de Raios X por Varredura STXM.



Figura 3.2. Microscópio de Raios X de Alta Resolução (XM-1).

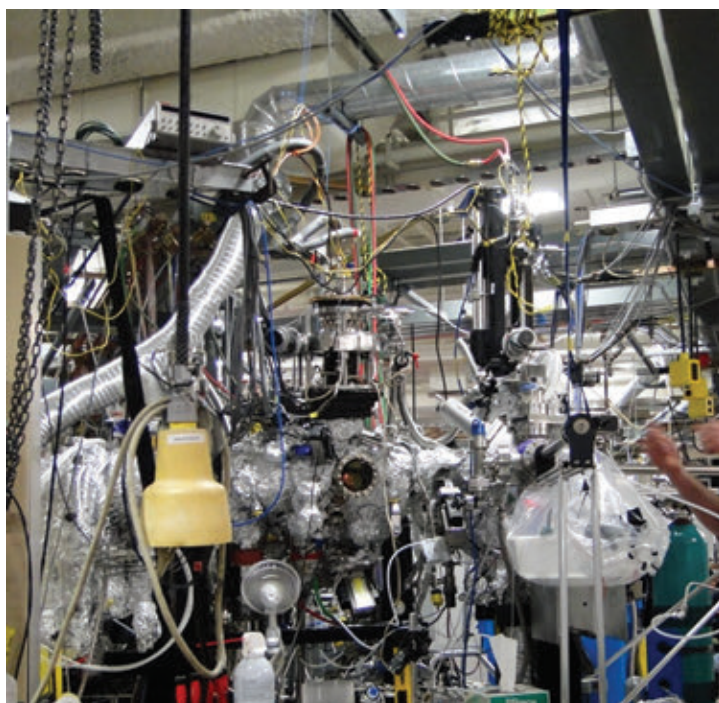


Figura 3.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X – Ambiente Pressurizado (AP-XPS).

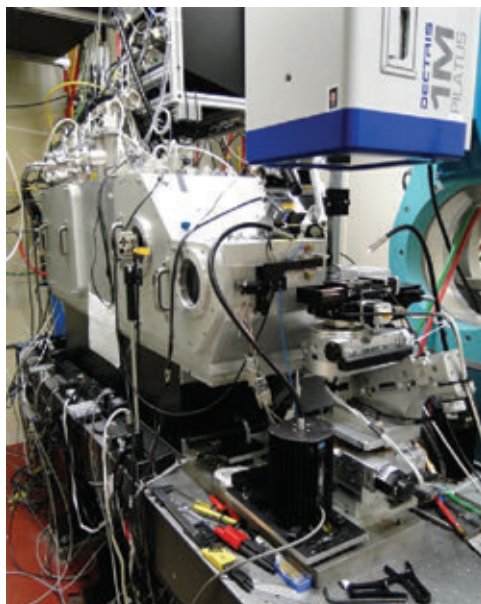


Figura 3.4. Microdifração de Raios X.

O Brasil também faz parte do ainda seleto grupo de países que contam com recursos de ponta para a pesquisa de materiais, a partir do acelerador de partículas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), órgão do governo federal localizado em Campinas-SP.



Figura 3.5. Vista do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron LNLS, em Campinas-SP.

Caracterização

Entre os avanços ocorridos recentemente nos métodos da Ciência dos Materiais, a nanoindentação se destaca por permitir a caracterização de parâmetros mecânicos, como o módulo de elasticidade e a escala molecular, de forma bem definida. Vários são os desafios encontrados para a obtenção desses parâmetros, fazendo uma analogia com os ensaios em escala macroscópica para a obtenção das relações tensão-deformação, sendo que o primeiro deles é a preparação de um corpo de prova em uma escala tão reduzida. Outro, é a medição de forças e deslocamentos em escala nanométrica.

A técnica da indentação é utilizada há mais de cem anos para a análise da dureza de metais a partir de testes em sua superfície externa, usando materiais de dureza conhecida e suficientemente maior que a dos materiais em teste.

O uso do Microscópio de Força Atômica (AFM) trouxe um grau de precisão suficiente para a caracterização do concreto.

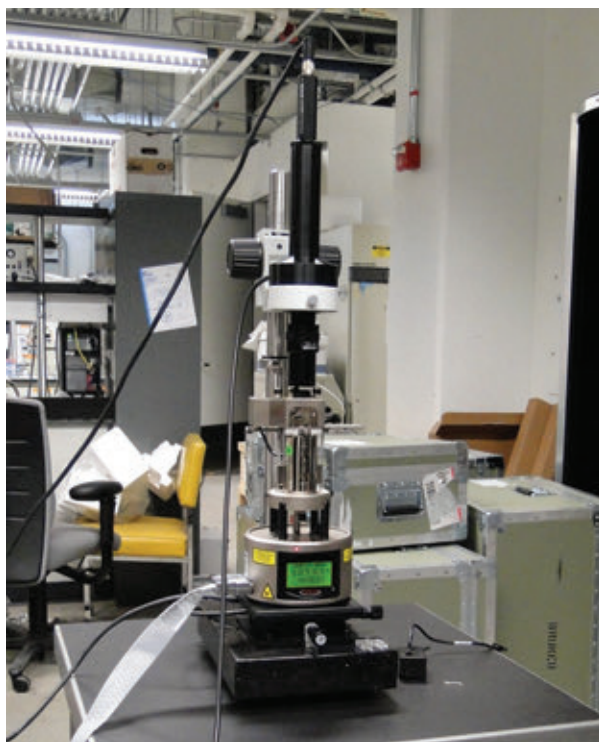


Figura 3.6. Microscópio de força atômica.

Os parâmetros de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson do concreto são obtidos com o Microscópio de Força Atômica a partir do conhecimento dos parâmetros de um material indentador, usualmente o diamante, a partir da seguinte expressão, em que o índice c corresponde ao concreto e i ao indentador:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.2)$$

Modelagem

Para o conhecimento e utilização dos recursos naturais em escala nanométrica, modelos computacionais têm sido amplamente empregados, com grande sucesso. Para a nanotecnologia do concreto não é diferente. Modelos da micros e nanoestruturas dos materiais cimentícios têm sido desenvolvidos, simulando os fluxos de soluções aquosas, calor, íons e corrente elétrica que ocorrem no interior do material, considerando que é um meio poroso.

Em geral, a consideração desses movimentos se dá com o emprego de equações diferenciais, resolvidas numericamente pelo método dos elementos finitos, em *softwares* capazes de fazer análise não linear, através de abordagem multifísica e multiescala, com o auxílio dos recursos da computação gráfica.

Modelos dos processos de consolidação dos materiais cimentícios, bem como dos processos de degradação que ocorrem em seu interior, vêm sendo desenvolvidos com sucesso.

Nanotecnologia do cimento e do concreto

Nanotecnologia do cimento Portland

A aplicação da nanotecnologia na produção de cimento Portland já é realidade há alguns anos. De maneira geral, as características do cimento e dos materiais derivados são controladas pela composição do clínquer. A cinética de hidratação, por exemplo, depende das fases potencialmente mais reativas, como o aluminato tricálcico (C_3A), da qual se formam os aluminatos de cálcio hidratado, em um processo altamente exotérmico.

As aplicações da nanotecnologia para os materiais cimentícios, em que pese que estão apenas em sua fase inicial, são extremamente promissoras. Atualmente as aplicações se concentram na busca de alta performance, o que compreende alta resistência, alta durabilidade e baixa deformabilidade. O desenvolvimento dos aditivos químicos, como os superfluidificantes e os aceleradores ou retardadores de pega, são hoje a face mais visível dessas aplicações.

A busca por materiais cimentícios de alta resistência tem caráter multidisciplinar, abrangendo desde a Química dos cimentos até a Mineralogia e a Cristalografia, na tentativa de empregar técnicas já consagradas para outros tipos de material, como o empacotamento. As dificuldades concentram-se na alta heterogeneidade e aleatoriedade desses materiais, e o que se busca é correlação entre suas propriedades efetivas e as forças de interação atômica, como as forças de van der Waals.

Os modelos matemáticos mais adequados para o estudo de propriedades e relações constitutivas nos diferentes níveis (nano, micro e macro) desses materiais compósitos seguem o paradigma da mecânica hierárquica. As propriedades dos materiais são obtidas estatisticamente, a partir da aplicação de métodos de homogeneização a materiais heterogêneos.

Nanotecnologia do concreto

A adição de nanopartículas para melhorar a performance do concreto de maneira geral relaciona-se com a busca de uma área de superfície específica elevada e maior reatividade química durante a hidratação do cimento.

Além de facilitar a hidratação, as nanopartículas podem facilitar o enchimento de vazios, aumentando a densidade e reduzindo a porosidade. Os materiais constituídos por nanopartículas mais utilizados em adição ao concreto têm sido a nanossílica e o nanodióxido de titânio (nanotitânia), mas outras tentativas também têm sido feitas com nanoferro, nanoa-aumina, nanocarbonato de cálcio e nanoargilas.

Nanossílica (nano SiO₂)

A adição de nanossílica ao concreto pode melhorar seu desempenho quanto à hidratação do cimento, às propriedades no estado fresco, às propriedades físicas, ao comportamento mecânico e quanto à durabilidade. Ao

acelerar a hidratação do cimento, a adição nanossílica também acelera a formação de C-S-H. Além disso, o concreto obtido se apresenta mais denso e libera mais calor.

Propriedades do concreto no estado fresco, como viscosidade e tempo de pega, também se alteram com nanossílica, causando aumento na primeira e redução na segunda. Essas alterações podem favorecer a redução na quantidade de água de amassamento, também favorecendo a obtenção de uma boa trabalhabilidade e de um concreto mais compacto.

Por diminuir a quantidade de poros e reduzi-los, a nanossílica melhora as propriedades físicas do concreto, alterando seu desempenho mecânico, como a resistência, que pode aumentar 160% com uma adição de 10%. O aumento de resistência à compressão também tem sido observado em pastas e argamassas.

A redução da porosidade diminui a permeabilidade do concreto e ajuda a controlar os processos de lixiviação que atacam a matriz. O efeito de aumento da durabilidade ainda cresce com a adição da forma coloidal, em vez de pó seco. Esse ganho de efetividade com o uso da forma coloidal também foi observado quanto ao aumento da resistência.

Nanotitânia (nano TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) ou titânia é um material capaz de realizar fotocatalise, o que lhe confere propriedades autolimpantes e autodesinfetantes, podendo contribuir para melhorar a qualidade do ar e reduzir a poluição ambiental. Como o concreto pode ser utilizado em obras de infraestrutura com grandes áreas de exposição à atmosfera, a adição de nanotitânia pode contribuir significativamente para a remoção de agentes poluidores do ar.

Essa adição pode também ser utilizada com o objetivo de alterar o processo de hidratação do concreto jovem, aumentando a taxa de hidratação, mas sem interferir diretamente na reação química, como ocorre com a nanossílica. O uso de nanotitânia, portanto, causa o aumento da resistência do concreto para pequenas dosagens. Esse ganho de resistência é restrito, não guardando proporcionalidade para adições maiores que 1%.

Nanotubos de carbono (CNT)

Os nanotubos de carbono podem melhorar a resistência dos materiais de base cimentícia, pois apresentam módulos de elasticidade e resistência à tração aproximadamente mil vezes maiores que os do concreto. Essa adição

pode também reduzir a propagação de fissuras, modificar as propriedades de hidratação do cimento e produtos de hidratação e, em consequência, alterar a trabalhabilidade e melhorar as características reológicas de pastas de cimento frescos. Mas nem sempre essas modificações melhoram as propriedades do concreto, podendo até mesmo ocorrer redução na trabalhabilidade e aumento da viscosidade em determinadas situações.

As propriedades físicas do concreto podem ser alteradas com a adição de nanotubos de carbono. Pode-se obter, por exemplo, maior estabilidade dimensional, com a redução dos efeitos da retração. A porosidade pode ser reduzida pelo preenchimento de espaços vazios e as propriedades térmicas e elétricas podem ser significativamente alteradas, tornando o concreto um bom condutor elétrico, por exemplo.

A adição de CNT pode também melhorar as capacidades de relaxação do concreto, em razão de alterações de sua morfologia e microestrutura, e por aumentar consideravelmente sua resistência à compressão e seu desempenho mecânico em geral.

Materiais multifuncionais de base cimentícia com adição de PZT

O titanato zirconato de chumbo (PZT) é um material com propriedades piezoelétricas, ou seja, é capaz de gerar um pulso elétrico quando submetido a uma deformação ou, ao contrário, sofrer uma deformação quando submetido a uma corrente elétrica. Essa característica possibilita o uso do material na produção de nanossensores e nanoatuadores.

Pesquisas têm sido desenvolvidas misturando PZT à pasta de cimento ou argamassa, para obter sensores que sejam facilmente aplicáveis a estruturas de concreto, por serem constituídos de materiais da mesma natureza, e porque podem ser usados para monitorar o seu comportamento quanto a vibrações, tensões e deformações.

Perspectivas da nanotecnologia do concreto

Apesar de ser ainda uma área de pesquisa relativamente nova em todo o mundo e os primeiros resultados estarem apenas começando a aparecer, a aplicação da nanotecnologia ao concreto e materiais de base cimentícia em geral já anima diversos grupos de pesquisa.

O desenvolvimento de novos equipamentos de observação e o rápido desenvolvimento da nanotecnologia em todos os campos permitem ante- ver um grande sucesso para suas aplicações à tecnologia do concreto, ramo em que o Brasil se destaca a nível mundial, dada a enorme importância do material na civilização contemporânea.

Referências bibliografia

- BARENBLATT, G. I.; MONTEIRO, P. J. M. *Scaling laws in nanomechanics*. Physical Mesomechanics 13 5-6 245-248, 2010.
- BARTOS, P. J. M.; DE MIGUEL, Y.; PORRO, A. (eds.). NICOM: 2nd International Symposium on Nanotechnology for Construction. 2006, RILEM Publications SARL: Bilbao, Spain.
- BARTOS, P. J. M. Nanotechnology in construction: a roadmap for development. In: BITTNAR, Z.; BARTOS, P. J. M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J. (ed.) *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*: Prague, Czech Republic, 2009.
- BAZANT, Z. P.; STEFFENS, A. *Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete*. Cement and Concrete Research 30. 419-428, 2000.
- BAZANT, Z. P.; YAVARI, A. Is the cause of size effect on structural strength fractal or energetic-statistical? *Engineering Fracture Mechanics*, 72, p.1-31, 2005.
- BERNARDES, H. M. *Retroanálise do efeito estrutural das reações álcali-agregado em barragens de concreto*. São Paulo, 2000. 143p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, USP.
- BITTNAR, Z.; BARTOS, P. J. M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J. (eds.). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*. 2009, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Prague, Czech Republic. p. 438.
- CARPINTERI, A.; PUZZI, S. *The fractal-statistical approach to the size-scale effects on material strength and toughness*. Probabilistic Engineering Mechanics, 24, p.75-83, 2009.
- CHONG, K.P.; GARBOCZI E. J. Smart and designer structural material systems. *Prog Struct Mat Eng*, 4, p.417-430, 2002.
- CONSTANTINIDES, G. *Invariant mechanical properties of calcium silicate hydrates (C-SH) in cement-based materials: instrumented nanoindentation and microporomechanical modeling*. PhD Thesis, MIT, 2006.
- DE MIGUEL, Y.; PORRO, A.; BARTOS, P. J. M. (eds.). *Nanotechnology in construction*. RILEM publications SARL, 2006.

- DORMIEUX, L.; ULM, F. J. *Below macro: driving forces of micromechanics*. Journal of Engineering Mechanics, Colorado, v.128, n.8, p.807, 2002.
- DREXLER, K. E.; PETERSON, C.; PERGAMIT, G. *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*. William Morrow, New York; 1991.
- FEYNMAN, R. *There's Plenty of Room at the Bottom* (reprint from speech given at an annual meeting of the West of the American Physical Society). Engineering Science, 23, p.22-36, 1960.
- GALILEI, G. *Duas novas ciências* (Discorsi e Dimostrazioni Matematiche intorno à due nuove scienze, 1638). São Paulo: Nova Stella, 1985.
- GARBOCZI, E. J.; BENTZ, D. P. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construct Build Mater*, 10(5), p.293-300, 1996.
- GARBOCZI, E. J.; BENTZ, D. P. Multiscale Analytical/Numerical Theory of the Diffusivity of Concrete. *Adv Cem Based Mater*, 8(2), p.77-88, 1998.
- GARBOCZI, E. J. Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications. In: BITTNER, Z.; BARTOS, P. J. M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J. (eds.). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3* (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction): Prague, Czech Republic, p.81-88, 2009.
- HALIM, S. C.; BRUNNER, T. J.; GRASS, R. N.; BOHNER M.; STARK, W. J. *Preparation of an ultra fast binding cement from calcium silicate-based mixed oxide nanoparticles*, v.18, n.39, ID 395701, p.1-6, 2007.
- HASPARYK, N. P. *Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado*. 2005. 326f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- HUMPHREYS, K.; MAHASANAN. M. Climate Change. (Toward a Sustainable Cement Industry, Substudy 8). Battelle – World Business Council for Sustainable Development, March, 2002.
- JENNINGS, H. M.; BULLARD, J. W.; THOMAS, J. J.; ANDRADE, J. E.; CHEN, J. J.; SCHERER, G. W. Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: correlations to processing and properties. *J Adv Concr Tech*, 6(1), p.5-29, 2008.
- LARIVE, C. *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali réaction et de ses effets mécaniques*. Paris, 1998. 395p. Thesis (Ph.D.) – Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- MARQUES, M. L. *Estudo da reação álcali-agregado na tomada d'água da UHE Jaguari por meio de ensaios laboratoriais*. 2009. 157f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concrete: structure, properties, and materials*. New Jersey: Prentice Hall, 1993.
- MIZUMOTO, C. *Investigação da reação álcali-agregado (RAA) em testemunhos de concreto e agregados constituintes*. 2009. 162 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

- MONTEIRO, P. J. M.; KIRCHHEIM, A. P.; CHAE, S.; FISCHER, P.; MACDOWELL, A. A.; SCHAIBLE, E.; WENK, H. R. Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability. *Cement and Concrete Composites*, 31; p.577-584, 2009.
- PREZZI, M. et al. The alkali-silica reaction, part I: use of double-layer theory to explain the behavior of reaction-product gels. *ACI Materials Journal*, Detroit, v.94, n.1, p.10-17, 1997a.
- RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; ALIZADEH, R. Nanotechnology applications for sustainable cement-based products. In: Z. BITTNER, P.J.M. BARTOS, J. NEMECEK, V. SMILAUER, and J. ZEMAN (eds.). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*: Prague, Czech Republic, p.119-124, 2009.
- SANCHEZ, F.; ZHANG, L.; INCE, C. Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites. In: Z. BITTNER, P.J.M. BARTOS, J. NEMECEK, V. SMILAUER, and J. ZEMAN (eds.). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*: Prague, Czech Republic, p.345-350, 2009.
- SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, v.24, Issue 11, p.2060-2071, 2010.
- SCRIVENER, K. L. Nanotechnology and cementitious materials. In: BITTNER, Z.; BARTOS, P. J. M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J. (eds.). *Nanotechnology in construction: Proceedings of the NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*: Prague: Czech Republic, p.37-42, 2009.
- SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement Concr Res*, 38(2):128-136, 2008.
- SOBOLEV, K.; FERRADA-GUTIÉRREZ, M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. *Am Ceram Soc Bull*, 84(11), p.16-19, 2005.
- SOBOLEV, K.; FERRADA-GUTIÉRREZ, M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. *Am Ceram Soc Bull*, 84(10):14-17, 2005.
- SOBOLEV, K.; SHAH, S. P. SP-254 Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives, *American Concrete Institute*. Detroit, 2008.
- ULM, F. J.; COUSSY, O.; KEFEI, L.; LARIVE, C. *Thermo-chemo-mechanics of ASR expansion in concrete structures*. Journal of Engineering Mechanics, Colorado, v.126, n.3, p.233-242, 2000.
- VAN LANDINGHAM, M. R.; JULIANO, T. F.; HAGON, M. J. Measuring tip shape for instrument indentation using atomic force microscopy. *Meas. Sci. Technol.* 11, 2173-2185, 2005.
- XIY, W. K.; FRANGOPOL, D. M. Multiscale modeling of interactive diffusion processes in concrete. *Journal of Engineering Mechanics*, March, p.258-265, 2000.
- ZOILO, C. S. *Estudo de deslocamentos na tomada d'água da UHE Jaguari devidos à reação álcali-agregado*. 2010. 178 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

Sobre os autores

Alcides Lopes Leão é professor da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp (Botucatu).

André Henrique Rosa é professor-adjunto de Química Analítica, Orgânica e Ambiental, no curso de Engenharia Ambiental da Unesp (Sorocaba).

Angelo Marcelo Tusset é estatutário da Universidade Técnica Federal do Paraná.

Atila Bueno Madureira é professor de Controle Não Linear, Controle Multivariável, Controle Discreto e Laboratório de Controle na Unesp (Bauru).

Bento Rodrigues de Pontes Junior é professor assistente da Faculdade de Engenharia da Unesp (Bauru).

Bibin M. Cherian é professor da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp (Botucatu).

Carlos Graeff é professor titular do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp, câmpus de Bauru.

Daniele F. C. Gonçalves é professor da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp (Botucatu).

Edson Cocchieri Botelho é professor do Departamento de Materiais e Tecnologia, da Faculdade de Engenharia Unesp (Guaratinguetá).

Elilton Rodrigues Edwards é professor do Departamento de Materiais e Tecnologia, da Faculdade de Engenharia da Unesp (Guaratinguetá).

Evandro Augusto de Moraes é professor da UNIFEI,– Campus Avançado de Itabira.

Haroldo de Mayo Bernardes é professor do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Unesp (Ilha Solteira).

Itamar Iliuk é professor da Universidade do Contestado (Canoinhas-SC).

Jorge Luis Palacios Felix é professor da Unipampa campus Alegrete.

José Manoel Balthazar é professor titular da Unesp (Rio Claro).

Juliano C. Cardoso é doutor em Química Analítica pela Unesp (2011) e desenvolve projetos principalmente em preparação, caracterização e aplicação de eletrodos de nanotubos de TiO₂ na degradação fotoeletrocatalítica de aminas aromáticas.

Kleber dos Santos Rodrigues é doutorando na Escola de Engenharia de São Carlos (USP).

Leonardo Fernandes Fraceto é professor-adjunto de Engenharia Ambiental da Unesp (Sorocaba).

Luis Vicente de Andrade Scalvi é professor titular do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp (Bauru).

Márcia R. M. Chaves é Universidade Sagrado Coração (Bauru).

Maria Valnice Boldrin Zanoni é professora titular do Departamento de Química Analítica da Unesp (Araraquara). Tem experiência na área de química, com ênfase em eletroquímica e eletroanalítica.

Mariana S. Caldeira é professor da Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp (Botucatu).

Mariselma Ferreira é Universidade Federal do ABC (Santo André).

Michelle F. Brugnera é doutora em Química Analítica pela Unesp e atua com os seguintes temas: oxidação fotoeletrocatalítica, eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ e Ag-Ti/TiO₂, degradação de disruptores endócrinos e desinfecção de águas.

Patrícia Moraes Sinohara Souza é mestrando em Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo Departamento de Tecnologia de Polímeros da Unicamp.

Renato Grillo é doutorando em Biologia Funcional e Molecular na Unicamp. Possui experiência na área de sistemas de liberação modificado para pesticidas e fármacos.

Ricardo Nozaki é mestre em Engenharia Mecânica pela Unesp.

Rosa Maria Fernandes Scalvi é professora assistente doutora do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp (Bauru).

Sivoney F. Souza é Universidade Federal do ABC (Santo André).

SOBRE O LIVRO

Formato: 16 x 23 cm

Mancha: 27,5 x 49,0 paicas

Tipologia: Horley Old Style 11/15

1ª edição: 2013

EQUIPE DE REALIZAÇÃO

Edição de texto

Joana Tavares (Copidesque)

Camilla Bazzoni de Medeiros (Revisão)

Editoração Eletrônica

Eduardo Seiji Seki (Diagramação)

Assistência Editorial

Alberto Bononi

Os sete ensaios reunidos nesta obra se dedicam a explorar um tema que tem concentrado os principais desenvolvimentos científico-tecnológicos de ponta atualmente: a nanotecnologia.

Definida sinteticamente como o ramo da ciência focado na caracterização e na aplicação de materiais na escala nanométrica, a nanotecnologia é retratada aqui desde seus princípios básicos até seu aproveitamento nos mais variados ramos, como na construção civil e nas ciências agrárias.

Originado de um esforço da Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp em prospectar pesquisadores e projetos de pesquisa na área de nanotecnologia, este livro reúne temas de pesquisa representativos das atividades em nanotecnologia realizadas nos vários *campi* da Unesp. Destinada sobretudo à comunidade acadêmica, trata-se de uma obra fundamental para se difundir a pesquisa brasileira em uma das áreas mais dinâmicas da pesquisa científica.