

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

ANA PAULA PERDIGÃO PRAXEDES

Propriedades termo-ópticas, interfaciais e
morfológicas de quitosana dopada com
nanopartículas de prata

Maceió - Brasil
Setembro - 2015

ANA PAULA PERDIGÃO PRAXEDES

Propriedades termo-ópticas, interfaciais e
morfológicas de quitosana dopada com
nanopartículas de prata

Tese apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como requisito
necessário para a obtenção do título de
Doutor em Física.

Orientador:
Prof. Italo M. N. de Oliveira

Maceió - Brasil
Setembro - 2015

Dedico esta tese a minha mãe (in memoriam), cujos adjetivos que eu ousasse tecer aqui, seriam poucos para descrevê-la. Obrigada mãe por tudo!

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

P919p Praxedes, Ana Paula Perdigão.
Propriedades termo-ópticas, interfaciais e morfológicas de quitosana dopada com nanopartículas de prata / Ana Paula Perdigão Praxedes. – 2016.
148 f. : il., graf.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.
Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Quitosana. 2. Nanopartículas de prata. 3. Propriedades interfaciais.
4. Efeitos termo-ópticos. 5. Propriedades morfológicas. I. Título.

CDU: 539.61



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
 Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14, Campus A.C. Simões
 Cidade Universitária
 Tabuleiro dos Martins
 57072-970 Maceió - AL, Brasil
 Fone : (082) 3214-1423/FAX (82) 3214-1645

ATA DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DA PÓS-GRADUANDA ANA PAULA PERDIGÃO PRAXEDES REALIZADA NO DIA VINTE E CINCO DE SETEMBRO DE DOIS MIL E QUINZE.

Aos vinte e cinco dias do mês de setembro de dois mil e quinze, às catorze horas, em sessão pública realizada no Auditório do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, o professor Marcelo Leite Lyra, na qualidade de Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física, instalou os trabalhos para defesa de Tese de Doutorado da Pós-Graduanda **Ana Paula Perdigão Praxedes**. O coordenador apresentou a Banca Examinadora constituída pelos seguintes professores: Italo Nunes de Oliveira, como presidente da banca e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Helinando Pequeno de Oliveira, da Universidade Federal do Vale do São Francisco, Adriana Santos Ribeiro, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Eduardo Jorge Fonseca da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e como suplentes: Lidiane Maria Omena da Silva, do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas (Campus Arapiraca) e Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. Em seguida o presidente da banca convocou a candidata a expor seu trabalho de tese, intitulado: "**Propriedades termo-ópticas, interfaciais e morfológicas de quitosana dopada com nanopartículas de prata**". Após a exposição da candidata, teve início a arguição por parte da banca examinadora. O presidente da banca examinadora, após solicitar perguntas ou comentários do público presente, suspendeu os trabalhos para que fosse realizado o julgamento. A banca examinadora decidiu **aprovar a candidata com grau "A"**. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, da qual eu, Felipe Ernesto Barros, secretário *ad hoc* da Pós-Graduação, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e que depois de lida e aprovada, será assinada pelo presidente da banca examinadora e demais membros, pela candidata e por testemunhas que quiserem. Maceió, vinte e cinco de setembro de dois mil e quinze.

Felipe Ernesto Barros
Marcelo Leite Lyra
Italo Nunes de Oliveira
Adriana S. R.

Eduardo Jorge Fonseca da Silva
Helinando Pequeno de Oliveira
Marcos Vinícius Dias Vermelho
Ana Paula P. Praxedes

Felipe Ernesto Barros
 ASSISTENTE EM
 ADMINISTRAÇÃO - UFAL
 SIAPE: 1022563
**CONFERE COM
 O ORIGINAL**

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me ajudado a superar tantas dificuldades e concluir esta etapa.

Em especial, dedico este trabalho ao amor da minha vida, minha mãe (in memoriam), eterna melhor amiga e grande responsável pelas minhas conquistas. Foi ela quem mais me incentivou, apoiou, enxugou minhas lágrimas nos momentos de dor, vibrou com minhas conquistas e meu deu força e motivação para seguir adiante.

Gostaria de agradecer a meus pais e minha família. Eles me apoiaram e participaram de todas as minhas escolhas, sempre presentes em todos os momentos de minha vida, ao meu pai, boadastra Mônica, irmã postiça Moniellen, meu irmão Augusto, minhas tias Leide e Marta. A família que ganhei de presente, Edmar, Dona Cássia, Vovó Maria José, Tia Chica, Dani, Mariana, Fernanda os quais tornaram nossos fins de semanas e feriados tão maravilhosos.

Agradeço também aos meus amigos, em especial Elisângela, Anderson Praxedes e Ivanderson. Vocês são como irmãos para mim e foram muito importantes em diversas fases da minha vida.

Da mesma forma, agradeço com imenso carinho ao meu marido Lucas, com quem tenho compartilhado toda esta longa caminhada e desde o começo me apoiou, com paciência e compreensão, escutando todas as minhas lamúrias e alegrias, sempre com muito amor e carinho. Obrigado amor pelos conselhos, por me convencer a muitas vezes parar um pouco e descansar depois de diversas horas seguidas de estudos, por me dizer “não desista, você está quase lá”.

Agradeço ao professor Italo Nunes de Oliveira, meu orientador pelo apoio e aprendizado durante todos esses anos. A professora Adriana Ribeiro, Ana Júlia Cavalcante e Ana Paula Fiori, pela motivação, colaboração e aprendizado. A colaboração de vocês foi fundamental para esta pesquisa. Ao professor Eduardo, Geovana e Samuel, a parceria com vocês deu um novo ar ao meu trabalho, obrigada.

Agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação, como Evandro, Solange, Glauber, e os demais. Agradeço as conversas e conselhos dos professores os quais considero amigos, que me deram carão, puxões de orelha e incentivo em momentos necessários. Estes são professor Jacinto, Marcos Vermelho e Eduardo Jorge. Agradeço com muito carinho também ao professor que mais me ajudou, como um pai, desde que ingressei na Física a mais de dez anos atrás, professor Kléber Serra. O senhor é o físico mais humano e compreensivo que conheci.

Agradeço aos colegas e amigos de pós, Geovana, Thaíla, Rosa, Wellington, Pedro Jr., Andréa, Fábio, Rosa, Lidiane, Valdemir, Leandro, Juarez, Leônade, Ueslen, Rafael Rocha, Rafael, Átila, Elaine, Tainã...me perdoem se esqueci alguém. Vocês tornaram meus dias mais alegres e descontraídos, a jornada tão dura, ao lado de vocês ficou mais suave.

Não poderia aqui deixar de agradecer aos meus colegas e amigos de trabalho do IFAL, que me incentivam e torcem por mim, tanto de Palmeira dos Índios, como de Murici. Obrigada Rosânia, Edneide, Andréa Carla, Elis, Arthur, Fran, Maria, Débora, Acássia, Marcelo, Glaudistone, Giuliano, Joeferson, Ingrid, Karla, Juliana, Charles, David, Adriana, Elinelson, Renata, Gentil... Novamente me perdoem se esqueci alguém. Mas quero

dizer a todos que trabalhei, obrigada pela troca de informações, experiência, carinho e amizade. Você são responsáveis pelo meu amadurecimento pessoal, profissional e pelo prazer de estar no IFAL.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, ao Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos, Grupo de Eletroquímica, ao Grupo OPTMA, ao Instituto de Física, ao Instituto de Química, bem como o apoio financeiro de alguns meses de doutorado da Capes. Agradeço imensamente ao IFAL, órgão que me acolheu como profissional e que possibilitou, com a flexibilização dos meus horários de trabalho, que eu pudesse concluir com êxito o meu doutorado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho e que posso ter esquecido de citar.

“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para se arriscar e humilde o bastante para aprender .”
Clarice Lispector

Resumo

O estudo de materiais formados pela associação da quitosana a nanopartículas de prata tem atraído a atenção de pesquisadores de diferentes áreas devido à grande variedade de aplicações destes sistemas, tais como a fabricação de dispositivos eletro-ópticos e o tratamento de doenças como câncer. Apesar da existência de inúmeros trabalhos voltados à caracterização da atividade biológica destes materiais, diversas propriedades físicas ainda não foram devidamente caracterizadas. Neste trabalho, estudaremos as propriedades termo-ópticas, interfaciais e morfológicas de fluidos e filmes baseados em quitosana, considerando os efeitos associados à adição de nanopartículas de prata. Usando uma grande variedade de técnicas experimentais, é investigado como a concentração de nanopartículas de prata altera os processos de difusão de calor, de adesão à fluidos e de fotodegradação nas amostras de quitosana. A partir de medidas de varredura Z resolvida no tempo em soluções de quitosana e nanopartículas de prata, é averiguado como o transporte de calor induzido pela radiação visível incidente é modificado pela inserção da nanopartículas metálicas. Nossos resultados mostram que o coeficiente termo-óptico e a difusividade térmica são sensíveis à variação da concentração de nanopartículas de prata. No que diz respeito às propriedades morfológicas de filmes de quitosana dopada com nanopartículas de prata, é observado que a introdução das partículas hóspedes tende a transformar a estrutura superficial dos filmes, com a formação de grandes aglomerados de nanopartículas. Com relação as propriedades de interfaciais associadas ao fenômeno de molhagem, é observado um comportamento não-monotônico do ângulo de contato de gotículas de óleo de mamona, à medida que a concentração de nanopartículas aumenta. Os parâmetros associados ao fenômeno de molhagem são calculados a partir da análise da evolução temporal do espalhamento das gotas, usando a teoria cinética-molecular. Além disso, os efeitos da concentração de nanopartículas sobre a fotodegradação dos filmes de quitosana dopada são verificados, quando submetidos à radiação eletromagnéticas nas regiões do visível e ultravioleta. Os presentes resultados revelam que o processo de fotodegradação dos filmes depende do comprimento de onda e do regime de excitação utilizado.

Palavras-chave: 1. Quitosana. 2. Nanopartículas de prata. 3. Propriedades Interfaciais. 4. Efeitos termo-ópticos. 5. Propriedades morfológicas.

Abstract

The study of materials composed from the combination of chitosan and silver nanoparticles has attracted the interest of researchers from different areas due to large variety of applications of these systems, such as the development of electro-optical devices and the disease treatment like cancer. Despite the existence of several works devoted to the characterization of the biological activity of these materials, many physical properties have not been explored so far. In this work, we study thermo-optical, interfacial and morphological properties of fluids and films based on chitosan, by considering the effects associated with the addition of silver nanoparticles. Using a large variety of experimental techniques, it is investigated how the concentration of silver nanoparticles modifies the heat diffusion, fluid adhesion and photodegradation process in chitosan samples. From the time-resolved z -scan measurements in solution of chitosan and silver nanoparticles, it is studied how the heat transport induced by the visible radiation is modified by the insertion of the metallic nanoparticles. Our results show that thermo-optical coefficient and thermal diffusivity are sensible to the variation of colloids concentration. With respect to morphological properties of chitosan film doped with silver nanoparticles, it is observed that the introduction of guest particles tends to modify the superficial structure of the films, with the formation large clusters of nanoparticles. In relation to interfacial properties associated with wetting phenomenon, it is observed a non-monotonic behavior of the contact angle of castor oil droplets as the silver nanoparticles concentration is increased. The parameters related to wetting phenomenon are computed from the analysis of time-evolution of the droplet spreading, by using a molecular-kinetic theory. Further, the effects of silver concentration on the photodegradation of chitosan films are examined, when the films are exposed to the electromagnetic radiation in the visible and ultraviolet regions. The present results reveal that the photodegradation process of the films depends on the radiation wavelength and the used excitation regime.

Keywords: 1. Chitosan. 2. Silver nanoparticles. 3. Interfacial properties. 4. Thermo-optic effects. 5. Morphological properties.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Introdução Histórica	2
1.2	Classificação dos polímeros	4
1.3	Quitosana e suas principais propriedades	5
1.4	Quitosana e o estado da arte	8
1.4.1	Quitosana dopada com partículas metálicas	8
1.4.2	Quitosana dopada com corantes	10
1.4.3	Compósitos à base de quitosana	11
1.5	Objetivos	13
2	Fenômeno de Umedecimento	14
2.1	Ângulo de contato de líquidos em sólidos	15
2.2	Histerese do ângulo de contato	17
2.2.1	Rugosidade na superfície	18
2.2.2	Superhidrofobicidade	21
2.2.3	Outros fatores que causam histerese	22
2.3	Teoria cinético-molecular	22
3	Difusão de calor e modelo de lente térmica	33
3.1	Técnica de Varredura Z	33
3.1.1	Técnica de Varredura Z resolvida no tempo	36
3.2	Modelo de Lente Térmica	37
3.2.1	Modelo teórico de Lente Térmica	38
3.2.2	A Técnica de Lente Térmica Aplicada a Polímeros	40
4	Materiais e métodos experimentais	43
4.1	Materiais	43
4.1.1	Preparação do gel de quitosana	44
4.1.2	Preparação da solução de quitosana dopada com nanopartículas de prata	44
4.1.3	Fluidos testes	44
4.1.4	Limpeza de substrato	45
4.1.5	Preparação dos filmes poliméricos a base de quitosana e prata	46

4.2	Métodos	47
4.2.1	Espectro de absorção	47
4.2.2	Espectro de raios X	47
4.2.3	Microscopia de varredura eletrônica MEV	47
4.2.4	Microscopia de força atômica AFM	47
4.2.5	Espectroscopia de transformada de Fourier no Infravermelho - FTIR	48
4.2.6	Tensiometria Óptica	48
5	Propriedades termo-ópticas de soluções de quitosana e nanopartículas de prata	51
5.1	Aparato experimental	52
5.1.1	Medidas da cintura do feixe	53
5.2	Resultados	55
5.2.1	Medidas de absorção	55
5.2.2	Medidas de varredura Z	56
6	Medidas de caracterização morfológica, estrutural e de molhagem de filmes baseados em quitosana	62
6.1	Imagens de microscopia de varredura eletrônica (MEV)	62
6.2	Imagens de microscopia de força atômica (AFM)	63
6.3	Medidas de absorção	64
6.4	Medidas de Espectroscopia de transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)	67
6.5	Medidas de Espectroscopia de Raios X	68
6.6	Medidas de Goniometria	70
7	Medidas de fotodegradação em filmes de quitosana	75
7.1	Fotodegradação na região UV	75
7.2	Efeitos da irradiação laser visível em 532nm	82
7.2.1	Medidas com a variação da intensidade do feixe incidente na amostra	83
7.2.2	Medidas com a variação do tempo de exposição feixe incidente na amostra	86
8	Considerações Finais e Perspectivas	92
	Apêndice A Derivação da equação de Young	94
	Apêndice B Formalismo da técnica de varredura Z	96
	Anexos	102
	A Artigos Publicados e Submetidos	102
	Referências Bibliográficas	135

Introdução

Os polímeros atuam como protagonistas na natureza e na indústria. Eles avançaram o avanço industrial, especialmente durante a segunda guerra mundial, e estão presentes no nosso cotidiano em automóveis, CD's, roupas, aditivos alimentícios ou ainda em artigos usados na medicina (implantes e suturas). Entretanto, com o crescimento do uso de polímeros sintéticos, surgiram também diversas preocupações com o meio ambiente. Por exemplo, materiais plásticos poliméricos não são biodegradáveis em sua maioria e só atingem a degradação completa após centenas de anos. Além disso, a maior parte dos plásticos poliméricos usados pela sociedade são fabricados a partir de fontes não renováveis, como o petróleo. A ampla utilização de tais materiais se deve à alta durabilidade e resistência à tração, características que fazem com que eles permaneçam mais tempo no meio ambiente. Um outro ponto negativo, é que pode haver o uso ou geração de materiais tóxicos na síntese de materiais poliméricos [1].

Dentro deste contexto, surge a necessidade do uso de polímeros com características menos agressivas ao meio ambiente, especialmente derivados de insumos e rejeitos de materiais orgânicos, tais como cascas de crustáceos e biomassa. Em geral, tais polímeros são derivados de polisacarídeos, tais como a celulose e a quitina, sendo usualmente chamados de biopolímeros. Muito embora apresentem um custo de produção mais alto que o dos polímeros sintéticos, os biopolímeros são biodegradáveis e biocompatíveis, o que amplia assim o leque de aplicações. De fato, eles podem ser aplicados nas mais diversas áreas, como medicina, agricultura e indústria alimentícia. Uma das propriedades importantes de alguns biopolímeros é a capacidade de formar filmes ou fibras, o que permite o uso destes em aplicações de alto desempenho, tais como dispositivos eletro-ópticos [2]. Em particular, a possibilidade de desenvolver dispositivos eletrônicos e sensores baseados em polímeros naturais têm motivado o estudo de novas maneiras para a melhoria das propriedades físico-químicas destes materiais. As matrizes biopoliméricas têm sido usadas com sucesso na fabricação de guias de onda [3], liberação controlada de fármacos, regeneração de tecidos [4], dispositivos emissores de luz [5] e lasers [6].

1.1 Introdução Histórica

A natureza dos polímeros começou a ser desvendada em meados de 1968 por Jonh Wesley Hyatt, que sintetizou o nitrato de celulose, e por Alexander Parkes, que observou que a cânfora era um excelente plastificante. O nitrato de celulose foi utilizado por Thomas Edson, sendo usado em uma tela para exibir as imagens que capturava em sequência e, quando reproduzidas de forma rápida, davam a impressão de movimento. Isto caracterizou-se como a primeira aplicação deste tipo de sistema.

Desde então, os polímeros têm sido observados em diferentes organismos vivos, tais como plantas e animais. O primeiro polímero sintético foi o baquelite, podendo ser considerado, portanto, o primeiro plástico. Este foi produzido por Leo Hendrick Baekeland em 1909, a partir reações com o fenol e formaldeídos. Durante a década de 20, houve um lento desenvolvimento de novos polímeros, como o nylon. Em décadas posteriores, este desenvolvimento foi acelerado.

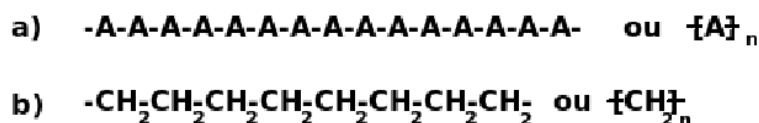
A compreensão acerca da estrutura destes materiais veio com Hermann Staudinger e Wallace Carothers, a partir da elaboração de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) na primeira metade do século 20. Entre 1925 e 1950, houve um grande aumento no uso comercial dos polímeros, já que as resinas acrílicas (placas e vidros), o poliestireno (indústrias de brinquedos, embalagens e utilidades domésticas) e melamínicas (louças, bancadas de cozinha, tintas) foram introduzidos. Um momento histórico que contribuiu para o desenvolvimento de novos materiais foi a Segunda Guerra Mundial. Houve a fabricação de borracha sintética em larga escala e de polímeros para a fabricação de materiais, como cabos isolantes, por exemplo [7, 8, 9].

Um grande passo na história destes materiais foi dado pelos ganhadores do prêmio Nobel de química em 1963, Karl Ziegler e Giulio Natta, que conseguiram obter polímeros com estrutura química ordenada. Como consequência, foi possível fabricar polímeros com finalidades específicas [7]. Para tanto, foi observada a necessidade de realizar modificações na estrutura polimérica, como alterações no comprimento da cadeia e adição de outros compostos. Um exemplo disso, é que a flexibilidade do material pode ser aumentada a partir da diminuição do tamanho da cadeia polimérica, gerando também um maior grau de adesão [10]. Já a adição de plastificantes pode induzir a diminuição das temperaturas de fusão e transição vítrea, alterações na estrutura do polímero e em geral deixam o material mais flexível [11]. A geração de ligações cruzadas entre as cadeias (reticulação) de alguns polímeros pode acarretar num aumento da cristalinidade do polímero, tornando-o mais resistente e menos flexível [12]. Alguns materiais, como os acetatos e policarbonatos, possuem alta resistência mecânica e térmica, fato que os faz mais competitivos com os metais. Durante as décadas de 60 e 70, foram produzidos os primeiros polímeros termoplásticos, capazes de resistir a altas temperaturas, sendo ideais para a utilização em indústrias automotivas e espaciais. Os polímeros podem apresentar-se como filmes, adesivos, plásticos duros e resistentes ou flexíveis [9, 8].

A palavra polímero é derivada do grego: poli, que significa muitos, e meros, que significa partes. Conceitualmente, polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de moléculas menores, os monômeros. O processo de transformação desses monômeros, formando o polímero, é chamado polimerização. Em geral, estes compostos

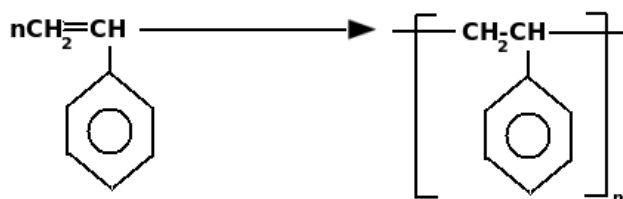
possuem cadeia molecular longa com alta massa molecular. Na Figura 1.1 a), temos o esquema da estrutura básica mais simples de um polímero, onde A são os monômeros que são ligados entre si covalentemente e n é o número de vezes que o monômero se repete. O polietileno possui uma estrutura deste tipo, Figura 1.1 b). Entretanto, podem haver estruturas mais complexas como a do poliestireno, que é apresentada na Figura 1.2. Observe que a unidade fundamental, o estireno, é diferente do monômero do poliestireno. O estireno possui uma ligação dupla entre carbonos que é quebrada para dar origem a uma ligação simples durante a polimerização.

Figura 1.1: Em a) temos um esquema que representa a estrutura mais simples dos polímeros, onde A é um monômero. Tal estrutura é exemplificada em b) com a cadeia do polietileno [7, 9].



Fonte: O autor, 2011.

Figura 1.2: Molécula de estireno que possui uma ligação dupla. Tal composto é polimerizado e resulta no poliestireno..



Fonte: R. O. Ebevele, 2000 [7].

Uma característica importante dos polímeros no que se refere a viscosidade da fase fluida é que esta aumenta com a elevação da massa molecular. Isto decorre do fato que cadeias longas (com maior massa molecular) tendem a gerar um emaranhamento molecular, aumentando assim a viscosidade. Acima de uma massa molecular crítica, a viscosidade varia de forma mais acentuada, devido a restrição do movimento das moléculas, advinda do emaranhamento molecular. As moléculas poliméricas possuem comprimentos diferentes, principalmente quando o polímero é obtido por uma mistura de monômeros. Como consequência, há uma distribuição de massa molecular na amostra polimérica. Contudo, há exceções: macromoléculas produzidas em organismos animais possuem em sua maioria moléculas de mesmo comprimento. Os organismos vivos realizam a polimerização enzimaticamente, controlando a estrutura via DNA. Lã, celulose, piche e borracha são alguns dos mais conhecidos polímeros naturais. Nos polímeros sintéticos, o valor obtido da massa molecular durante um experimento é na verdade a média desta distribuição. Para obter-se determinadas propriedades físicas desejadas em polímeros comerciais, uma massa molecular média mínima em torno de $25.000 \frac{g}{mol}$ é requerida, próximo ao valor no

qual o emarenhamento ocorre. Desta forma, fortes efeitos viscoelásticos estão presentes nos fluidos poliméricos, já que as moléculas são longas e flexíveis.

Como foi dito anteriormente, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Neste texto vamos nos ater apenas aos naturais, ou biopolímeros. Através da história, os humanos tem feito uso de biopolímeros para alimentos, móveis e roupas. A celulose é o biopolímero mais utilizado. A partir da década de 70, a produção comercial de biopolímeros baseados em combustíveis fósseis possibilitou aplicações no dia a dia. Nos últimos 25 anos, o interesse por materiais sustentáveis tem promovido a criação de novos biopolímeros de fontes renováveis. Estes avanços têm permitido o crescimento de indústrias verdes com materiais a base de biopolímeros, substituindo a matéria prima cuja principal fonte é o petróleo [13]. Isto só foi possível pelo fato de que a produção dos biopolímeros tem apresentado uma relação custo-benefício cada vez melhor nos últimos anos, tornando-os mais competitivos no mercado.

1.2 Classificação dos polímeros

Os polímeros podem ser classificados em diversos grupos levando em consideração características específicas, tais como origem ou composição química. Se a fonte na qual o polímero deriva é natural, denominamos este de biopolímero. Em geral, eles se dividem em 2 grandes grupos, biodegradáveis e não-biodegradáveis. Ao contrário do que muitos imaginam, nem todos os biopolímeros são biodegradáveis. Os não-biodegradáveis compõem a maior parcela dos biopolímeros. Com relação a origem, eles podem ser gerados de combustíveis fósseis ou de organismos vivos, tais como microorganismos, plantas ou animais. Os polímeros podem ser agrupados de acordo com a forma a qual eles respondem ao calor [7]:

1. Polímeros Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos podem apresentar cadeias lineares ou ramificadas. Estes compostos fluem e podem ser moldados perante a aplicação de calor, além de endurecerem ao serem resfriados. No resfriamento, uma parte das moléculas se cristaliza e outra parte permanece líquida, sendo assim uma espécie de vidro. Estes materiais são muito utilizados na indústria por suportarem diversos ciclos de aquecimento e derretimento sem que haja quebra da estrutura. Um comportamento similar ocorre com a cera das velas. Nylon e poliestireno são exemplos de polímeros termoplásticos amplamente comercializados.

2. Polímeros Termofixos

Os polímeros termofixos apresentam cadeias amplamente reticuladas e não suportam diversos ciclos de aquecimento e resfriamento, pois a estrutura química se altera. Estes são maioria entre os biopolímeros. O composto termofixo pode ser moldado diante da aplicação de calor, mas sua liberdade de fluir é comprometida pela estrutura reticulada rígida. Devido à rigidez de sua estrutura, tais compostos se decompõem quando são submetidos à temperaturas muito altas.

De acordo com a composição, os polímeros se dividem em blendas, compósitos e laminados. As blendas são misturas de polímeros de diversas origens. Um exemplo de blenda é poli(butileno adipato-co-tereftalato), que é muito utilizado em aplicações industriais e biomédicas. Já os compósitos são formados principalmente por fibras naturais [14], contendo uma fração significativa de materiais que não fazem parte das cadeias poliméricas. Um exemplo são os biopolímeros dopados com nanopartículas.

Embora existam vários tipos de polímeros, a comunidade científica tem voltado sua atenção para os biopolímeros obtidos de polissacarídeos, uma vez que estes são biocompatíveis e podem ser usados em aplicações biomédicas, tais como revestimento de implantes metálicos [15], e a liberação controlada de fármacos [16, 17]. Nas próximas seções, será realizada uma breve revisão de um dos biopolímeros mais promissores para aplicações biomédicas, obtido a partir do exoesqueleto de insetos ou casca de crustáceos. Este biopolímero é chamado de quitosana.

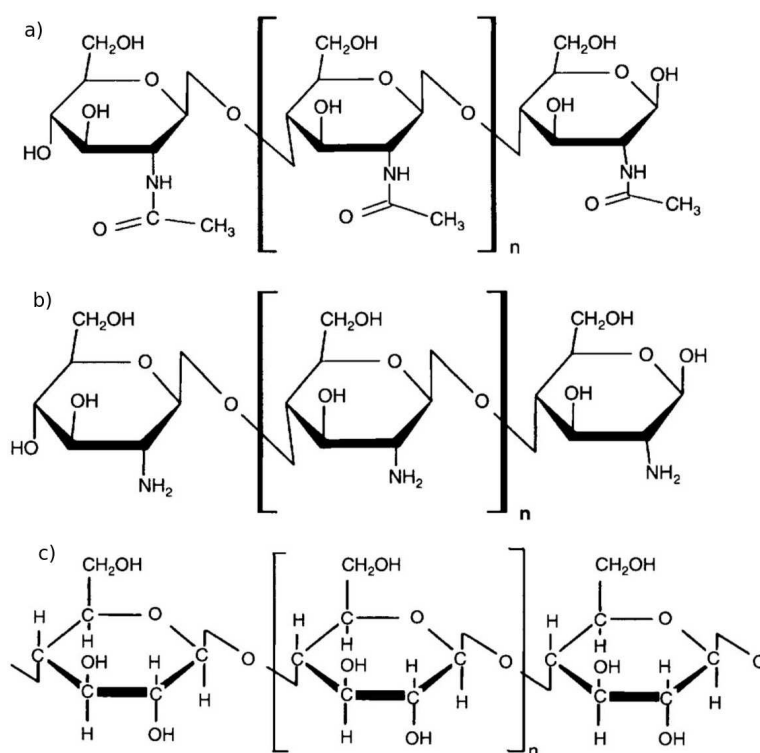
1.3 Quitosana e suas principais propriedades

Em 1811, o químico e farmacêutico francês Henri Braconnot, ao estudar alguns cogumelos, descobriu um novo tipo de polissacarídeo, que ele chamou inicialmente de *fungine*. Este novo composto foi denominado como quitina em 1823, por Antonie Odier, ao extraí-lo das carapaças de insetos. Após diversos anos de tentativas para alterar suas propriedades físico-químicas, foi apenas em 1859 que a quitina passou a ser modificada e solúvel em ácidos orgânicos. Um dos derivados da quitina, a quitosana (CS), só foi obtido diversos anos depois, em 1894 por Hoppe-Seyler. Todavia, as composições químicas da quitina e da quitosana permaneceram desconhecidas até 1878, com Ledderhose e posteriormente mais detalhada por Gilson em 1894 [18].

A quitina (N-Acetil-D-Glucosamina) é um composto orgânico muito abundante na natureza e que pode ser extraído do exoesqueleto de animais marinhos invertebrados, insetos, fungos e algas [19, 20]. A quitina representa 14-27% do peso de animais como camarões, lagosta e caranguejos. Do ponto de vista químico, a quitina é um polissacarídeo muito semelhante à celulose, como mostram as Figuras 1.3 a) e c). A quitosana (D-Glucosamina) é um polímero natural derivado da quitina através de uma troca completa ou parcial do grupo N-acetil na quitina pelo grupo amina. Este processo é chamado de deacetilação, no qual o grau varia de zero a 1. Acima de 0,5, ou deacetilação de 50%, a quitina já pode ser considerada quitosana [20]. A quitosana tem atraído um grande interesse dos pesquisadores devido ao fato de suas fontes serem quase ilimitadas, por ser biocompatível e biodegradável, por apresentar excelentes propriedades de adsorção e pela habilidade de formar filmes flexíveis [21, 22]. Tais propriedades permitem o uso deste biopolímero em diversas áreas. As aplicações da quitosana serão abordadas mais adiante. A quitosana é solúvel em meio ácido e insolúvel em água. Os ácidos mais utilizados como solventes para este composto são o acético, fórmico e hidrocloreídrico. Com o ácido acético, é possível produzir um gel de quitosana, cuja preparação será detalhada no Capítulo 3. A massa molecular da quitosana varia entre 10^3 u e 10^7 u e sua estrutura monomérica é mostrada na Figura 1.3 b).

Há uma similaridade estrutural entre a quitosana, a quitina e a celulose, conforme ilustrado na Figura 1.3. A quitosana é obtida removendo parte do grupo acetila ($CH_3 - CO$) das moléculas de quitina, substituindo-a por um grupo amina (NH_2) e tornando-a mais solúvel em ácidos. A diferença mais marcante entre a quitosana e a celulose é a presença do grupo amina (NH_2) na quitosana no lugar do grupo hidroxila (OH) na posição C-2 da celulose. É o grupo amina que torna a quitosana facilmente funcionalizada e permite que ela possa ser modificada. Esta modificação pode ser feita sem grandes dificuldades e esta é a principal vantagem da quitosana sobre os outros polisacarídeos naturais. Alterações químicas ou físicas nos grupos amina e hidroxila são capazes de melhorar a adsorção e seletividade da quitosana a determinados compostos [23].

Figura 1.3: Representação da estrutura molecular (a) da quitina, (b) quitosana e (c) da celulose.



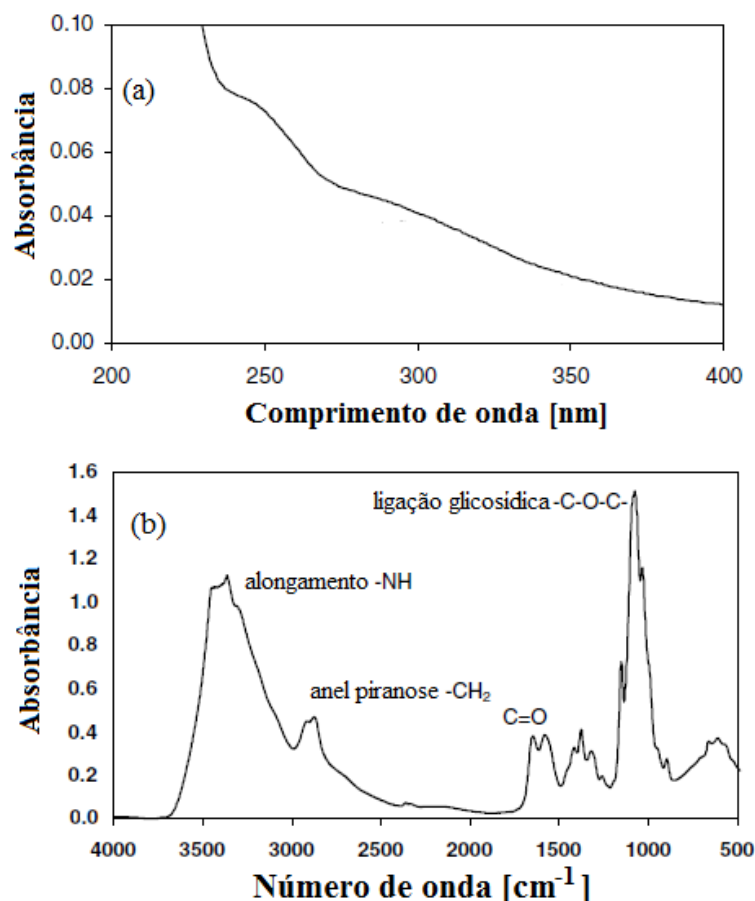
Fonte: Adaptado de D. Sahoo et al., 2011 [24].

A presença de cargas iônicas positivas na quitosana permite que as moléculas da quitosana se liguem quimicamente a outras carregadas negativamente, como gorduras, lipídios, colesterol, íons metálicos, proteínas e macromoléculas. É por este motivo que a quitosana vem sendo usada em tratamentos de perda de peso, como redutor de gordura. A quitosana é um adsorvedor eficiente e de baixo custo, biocompatível, biodegradável, não-tóxico e antibactericida. Os grupos hidroxila e amina permitem que a quitosana adsorva metais, corantes, entre outros. Mais adiante serão dados mais detalhes a respeito disto.

Este composto apresenta uma baixa absorção nas regiões do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético [25], como mostra a Figura 1.4 a). Isto se deve ao fato da estrutura química do monômero de quitosana apresentar apenas ligações σ . Desta forma,

apenas transições eletrônicas do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ podem ocorrer [26]. Tais transições apresentam alta energia de excitação, fazendo com que a principal banda de absorção da quitosana seja localizada na região do ultravioleta profundo do espectro. Embora a absorção na região do UV-vis seja baixa, uma forte fotodegradação de filmes de quitosana tem sido observada quando esta é irradiada na presença de O_2 , numa faixa de comprimento de onda entre 250nm e 350 nm [27, 25]. A fotodegradação de filmes de quitosana tem sido identificada pela mudança na intensidade dos picos no espectro vibracional típico da quitosana [27], mostrado na Figura 1.4 b). Em particular, foi demonstrado que as ligações glicosídicas são afetadas durante irradiação UV na presença de O_2 (que está na atmosfera), resultando em aumento na intensidade dos picos vibracionais associados ao grupo carbonila.

Figura 1.4: Espectro de absorção da quitosana nas regiões a) do UV - visível e b) do Infravermelho.



Fonte: A. Sionkowska, 2006 e A. L. Andradny 1996 [27, 25].

Outra característica interessante da quitosana é a capacidade de formar complexos com outros compostos. Pesquisas recentes mostram que a quitosana pode formar estruturas complexas reticuladas com outros polímeros, tendo como principal aplicação o encapsulamento de drogas para o uso nos processos de liberação controlada de fármacos[20]. A

baixa massa molecular e alta afinidade com corantes e íons metálicos tem aumentado o leque de aplicações deste biopolímero na áreas de dispositivos ópticos e biomédicos[28]. Em particular, corantes podem ser adicionados à quitosana de forma a modificar suas propriedades óticas, permitindo sua utilização no desenvolvimento de sensores óticos [29, 30], em dispositivos para o armazenamento de luz [31] e em superfícies com propriedades reflexivas controláveis [32].

Mais detalhes sobre a quitosana dopada com aditivos e suas aplicações serão mostrados nas próximas seções.

1.4 Quitosana e o estado da arte

Conforme já citamos acima, a quitosana pode ser facilmente funcionalizada devido à presença do grupo amina. Ela possui uma grande afinidade a metais e corantes. É possível então usar alguns aditivos para alterar as propriedades deste polímero visando aplicações específicas. Abaixo descreveremos um pouco das propriedades da quitosana associada aos aditivos mais utilizados, como partículas metálicas e corantes.

1.4.1 Quitosana dopada com partículas metálicas

Bipolímeros são, em geral, bons hospedeiros de nanopartículas metálicas, fornecendo estabilidade química e ambiental [33, 34]. Em particular, é bem conhecido que a quitosana pode formar complexos com certos íons metálicos. O grupo amina é o principal responsável pela adsorção de íons metálicos, podendo haver contribuição do grupo hidroxila. A formação destes complexos se dá por diferentes processos, que podem ocorrer simultaneamente, como adsorção, troca de íons e quelação¹. O grupo amina liga-se aos cátions metálicos por complexação ou quelação. Após isso, ocorre a protonação através da ligação com ânions metálicos por atração eletrostática ou troca de íons [23]. O tipo de interação vai depender da composição e pH da solução e das especificações do íon metálico. Esta propriedade de formação de complexos com íons metálicos confere à quitosana a aplicabilidade na remoção de metais poluentes de resíduos aquosos, principalmente os industriais, ou ainda na purificação da água retirando resíduos metálicos desconhecidos. Este é um processo eficiente e de baixo custo [35, 36, 37].

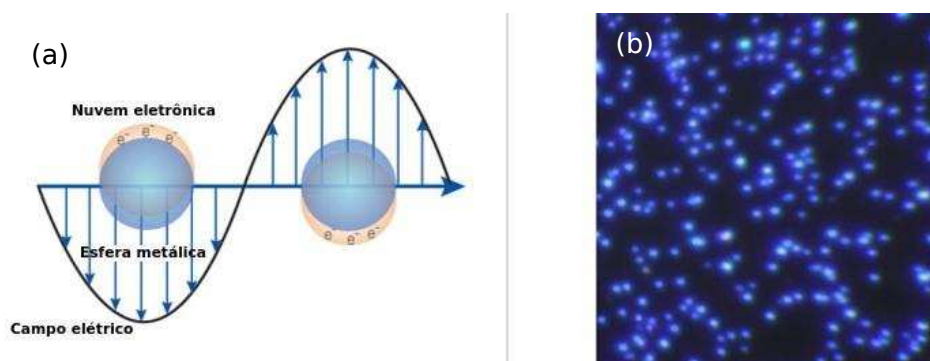
As nanopartículas metálicas tem atraído o interesse de pesquisadores devidos a suas interessantes propriedades óticas e elétricas. É possível mudar as propriedades das nanopartículas alterando o tamanho, a forma e a concentração delas [38, 39, 40]. Os nanocompósitos metal-polímero têm ganhado importância por dar origem a uma nova classe de materiais de alta performance, que combina as propriedades dos componentes metálicos e poliméricos [41]. Eles exibem uma versatilidade na preparação das amostras, propriedades mecânicas melhoradas e podem ser estruturalmente modificados, ajustando o material à propostas ou aplicações específicas [42].

¹A quelação é um processo químico no qual há uma incorporação de um íon metálico a uma estrutura anelar heterocíclica.

Sistemas baseados em metais nobres podem ser preparados facilmente e aumentam bastante a sensibilidade de biosensores [43]. Nanopartículas de ouro são frequentemente usadas pois elas aumentam a sensibilidade em biosensores devido à alta estabilidade química e resistência à oxidação, enquanto a prata tem um alto índice de refração e por este motivo tende a ser mais adequada para aplicações em óptica. As nanopartículas de prata apresentam uma curva de ressonância de plasma estreita e forte, que pode ser facilmente identificada quando são inseridas em meios poliméricos [44].

O fenômeno de ressonância de plasma superficial observado em nanopartículas metálicas consiste na oscilação coletiva dos elétrons de condução na superfície metálica quando as nanopartículas são excitadas por um feixe de luz num comprimento de onda específico, como mostra a Figura 1.5(a). Esta oscilação, chamada de ressonância superficial plasmônica (RSP), resulta nas propriedades de forte espalhamento e absorção de luz, permitindo desta maneira que nanopartículas abaixo de 100 nm possam ser facilmente visualizadas com um microscópio convencional, como mostra a Figura 1.5(b). Neste exemplo, as partículas possuem 60 nm de diâmetro e quando iluminadas com luz branca, tornam-se fontes de espalhamento azul quando vistas de um microscópio de campo escuro, com a ressonância de plasma ocorrendo em 450 nm. Para nanopartículas esféricas este pico pode variar de 400 nm (luz violeta) a 530 nm (luz verde), dependendo do tamanho da nanopartícula e do índice de refração do meio no qual ela está inserida. Fabricando nanopartículas no formato de barras, um dos picos RSP é deslocado para a região do infravermelho do espectro eletromagnético [45].

Figura 1.5: (a) Representação esquemática do fenômeno de ressonância de plasma superficial onde os elétrons livres nas nanopartículas metálicas oscilam devido ao forte acoplamento com o comprimento específico da luz incidente. (b) Imagem de microscopia de campo escuro de nanopartículas de prata de 60 nm.



Fonte: Adaptado de Oldenburg, S. J. [45].

Devido a presença do grupo amino e da hidroxila, a quitosana pode atuar como redutora e estabilizadora no processo de síntese de nanopartículas metálicas, evitando assim o uso de agentes redutores tóxicos como a hidrazina e boroidreto de sódio [46, 47]. Por consequência, a quitosana é muito aplicada na síntese de nanopartículas metálicas [48, 49]. A habilidade da quitosana de formar filmes pode ser usada para a produção de nanopartículas altamente dispersas na matriz polimérica, diminuindo o processo de agregação.

Com isso, é possível fabricar filmes orgânicos, com resistência mecânica, elasticidade e altamente condutores. Os grupos funcionais da quitosana permitem ainda que ela interaja com moléculas “alvo”, permitindo a aplicação destes filmes em sensores eletroquímicos [50]. Como exemplo, podemos citar o sensor de ácido caféico, que é baseado em filmes de quitosana com nanopartículas de ouro [50]. Já no ramo da biomedicina, filmes de quitosana dopados com nanobarras de ouro são a base para a fabricação de bioadesivos que podem ser ativados via laser, para o uso em regeneração da pele ou ainda tratamento de câncer [51].

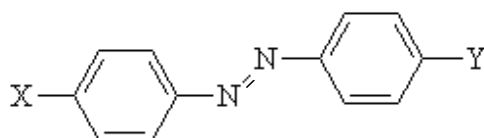
Diversos trabalhos foram dedicados ao estudo de nanocompósitos a base de quitosana e nanopartículas de prata, devido às características ópticas e alto potencial de aplicação. Estas amostras são antibacterianas e biocompatíveis, permitindo aplicações biomédicas como o tratamento de câncer [52] ou em biosensores [53]. A interação entre as cadeia de quitosana e as nanopartículas de prata pode ser demonstrada pelo deslocamento nas posições dos picos do espectro infravermelho (FTIR) dos filmes [54]. A adição de nanopartículas de prata nos filmes de quitosana deve também afetar propriedades superficiais do filme, fenômeno que ainda não foi devidamente explorado na literatura especializada. Em particular, não existe na literatura um trabalho que analise sistematicamente como a adição de nanopartículas de prata afeta a molhabilidade dos filmes de quitosana.

1.4.2 Quitosana dopada com corantes

Diversos corantes naturais são utilizados desde o período pré-histórico, fato revelado em pinturas rupestres. Hieróglifos egípcios eram coloridos com corantes e alguns deles descreviam tanto como extraí-los de animais ou vegetais, bem como utilizá-los. A primeira aplicação de corantes em larga escala pode ser atribuída ao uso de corantes para o tingimento da lã. O primeiro corante sintético, chamado Mauveine, foi produzido em 1856 por William Henry Perkin e corresponde ao primeiro passo para a produção de novos corantes sintéticos com propriedades específicas [55].

A classe de corantes que apresentam o grupamento azo foi descoberta entre 1861 e 1863. Mostrada na Figura 1.6, a estrutura deste tipo de corante favoreceu sua utilização em diversas aplicações tecnológicas devido à facilidade em induzir mudanças na conformação molecular por meio da aplicação de radiação eletromagnética. Este processo é chamado de fotoisomerização e é amplamente utilizado na indústria de mostradores digitais. Em 1901, outra importante classe foi descoberta: corantes à base de antraquinona.

Figura 1.6: Estrutura química genérica do grupamento azo.



Fonte: A autora, 2010.

A larga possibilidade de aplicação dos corantes deu origem a várias empresas especializadas no desenvolvimentos de corantes. A BASF, por exemplo, desenvolveu diversos outros corantes de baixo custo comercial, como o “*Para Red*” e o “*Lithol Red*” que apresentam propriedades físico-químicas mais versáteis que aqueles até então conhecidos. O maior avanço no desenvolvimento de corantes ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial, com a aplicação destes em nylon, poliéster e fibras têxteis, entre outras.

A quitosana e a quitina podem capturar alguns tipos de corantes, num processo que depende da estrutura química do corante e do PH. Como já foi citado acima, a quitosana possui os grupos funcionais amina e hidroxila. Em condições ácidas, o grupo amina da quitosana torna-se protonado e atrai eletrostaticamente moléculas de corante carregadas negativamente, removendo assim o corante de soluções aquosas [56]. A capacidade de adsorção de corantes da quitosana é dependente do grau de deacetilização. Quanto maior este grau, maior a quantidade de grupos amina, favorecendo assim a adsorção de corantes. Devido a este fato, a quitosana vem sendo utilizada no tratamento de efluentes visando a retirada de corantes que os contaminam e na remoção de corantes têxteis [57, 58].

A quitosana dopada com corantes vem sendo comercializada em cosméticos. Além de ser biocompatível e antibacteriana, ela permite que corantes sejam covalentemente ligados ao grupo amina da quitosana [59]. Na indústria de fotografia e têxtil, a quitosana tem sido usada como agente fixador para corantes ácidos. Corantes do tipo ácido têm sido empregados junto a quitosana no tingimento mais rápido de tecidos de lã, uma vez que a quitosana fixa o corante [60].

É possível combinar as propriedades ópticas de alguns corantes, como os do tipo Azo, com as aplicações biológicas da quitosana [31]. Os corantes do tipo azo possuem isomeria Cis-Trans fotoinduzida, que pode ocasionar uma reorientação molecular no meio em que o corante está contido. Isto pode ser explorado no armazenamento óptico e grades em relevo em filmes de quitosana dopados com tais corantes, ou ainda gerar uma birrefringência induzida nos filmes [61, 31]. Muito embora o papel de azo-corantes nas propriedades ópticas da quitosana tenha sido amplamente estudado, não há trabalhos que explorem como a adição de corantes que se liguem a cadeia polimérica da quitosana pode alterar a fotoestabilidade dos filmes. Este um ponto importante para o uso da quitosana em dispositivos ópticos e que não foi devidamente investigado.

1.4.3 Compósitos à base de quitosana

A quitosana tem atraído a atenção dos pesquisadores por ser não-tóxica, biodegradável, biocompatível, antibactericida e pela possibilidade de ser moldada em diversas geometrias. Porém, ela apresenta propriedades térmicas e mecânicas desfavoráveis, é pouco hidrofílica e pouco solúvel em soluções ácidas diluídas, limitando assim o número de aplicações da mesma. Uma maneira de ultrapassar tais obstáculos é realizar mudanças químicas na quitosana. Estas podem dar-se através da incorporação de agentes que reforcem as propriedades da quitosana, formando assim compósitos. Estes são materiais que possuem pelo menos dois componentes ou fases com propriedades físicas e químicas distintas, que ao serem combinados, podem gerar um novo composto com propriedades distintas daquelas originais. O compósito é formado pelo material matriz, que em geral é um polímero, e

um material reforço, que realça as propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material matriz. O tijolo, uma mistura de palha e barro, é o compósito mais antigo feito pelo homem. O concreto e materiais com o poliéster como matriz, são alguns dos compósitos mais utilizados na indústria [62, 63].

Os grupos amina e hidroxila possibilitam a formação de compósitos à base de quitosana, que interage bem com espécies polianiónicas, formando complexos de polieletrólitos. Com isso, materiais aniônicos como heparina e o alginato poli (ácido L-lático) são fortes candidatos a formação de compósitos com a quitosana, que podem ocasionar uma resposta celular notável em sistemas biológicos [64].

Diversos trabalhos têm sido realizados no estudo das propriedades e aplicações de compósitos a base de quitosana, já que estes causam reações mínimas ao corpo humano e possuem habilidade de serem moldados em diversas geometrias e formas como estruturas porosas. Podem ser associados a quitosana materiais sintéticos ou naturais. Entre os sintéticos, a prata, o ouro e o carbono merecem destaque. Ao adicionar nanofibras ou nanotubos de carbono à quitosana, há uma elevação na resistência, condutibilidade, propriedades mecânicas e térmicas da quitosana [65, 63]. A quitosana dopada com nanotubos de carbono pode ser aplicada na regeneração de tecidos cardíacos [66] e ósseos [67], implantes médicos, biosensores [68] de DNA [69], adsorção de corantes [70] e de metais pesados [71].

É bem conhecido na literatura que a quitosana pode ser usada na remoção de contaminantes da água. Porém, depois que ocorre a adsorção de metais, torna-se difícil a separação da quitosana com o metal da solução aquosa. Essa dificuldade de separação gera uma poluição secundária. Estudos recentes mostram que ao adicionar um material magnético a quitosana, o compósito pode ser separado da água usando campo magnético, sem gerar poluição. A quitosana evita que as moléculas magnéticas se agrupem, protegem-nas da oxidação, reduzem a toxicidade, aumentando assim o tempo de vida delas. Mesmo em soluções bem diluídas, estes compósitos são altamente eficientes. Todavia, a preparação de tais compósitos é tediosa, a funcionalização é dispendiosa e a adsorção depende do pH da solução. Estes compósitos são empregados no armazenamento de dados de alta densidade, imageamento de ressonância magnética, terapia e diagnose, bioseparação, entrega controlada de fármacos e imobilização de enzimas [72].

Na associação com a quitosana, materiais naturais exibem uma melhor compatibilidade e funcionalidade em comparação com os sintéticos. A desvantagem do uso deles consiste na variação do material fonte o que torna difícil a reprodutibilidade de resultados. Os compósitos obtidos a partir destes, podem ser mais rígidos e quebradiços, pelo fato de haver um fácil rompimento das ligações entre moléculas da quitosana e de materiais naturais quando submetidos a testes mecânicos. A hidroxihapatita, confere a quitosana uma maior resistência e flexibilidade sendo ideal para implantes médicos. Já a celulose atribui a quitosana uma maior resistência a água e estabilidade térmica. Este compósito é um bom absorvedor de metais e é aplicado em membranas para filtração, empacotamento, tecnologia do papel e na indústria farmacêutica. O carboximetilcelulose é adicionado à quitosana para aumentar a solubilidade dela em água e melhorar a estabilidade térmica, com temperatura de degradação bem superior a da quitosana [63]. Muito embora as propriedades químicas de filmes e soluções de quitosana dopada tenham sido investigados

em vários trabalhos, os estudos dedicados à investigação das propriedades térmica, ópticas e interfaciais ainda são escassos.

1.5 Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades ópticas, térmicas e interfaciais de filmes e fluidos de quitosana, com ênfase nos efeitos associados à adição de nanopartículas de prata. Em particular, serão utilizadas várias técnicas experimentais para determinar como a concentração de nanopartículas modifica as propriedades da quitosana, tais como a densidade superficial de energia, coeficiente termo-óptico, difusividade térmica e fotoestabilidade. Para tanto, serão utilizadas as técnicas de tensiometria óptica, varredura-Z resolvida no tempo, microscopia de força atômica, espectroscopia óptica UV-VIS e FTIR.

Com objetivo de melhor esclarecer as principais técnicas experimentais que serão utilizadas, nos próximos dois capítulos serão apresentados os conceitos básicos sobre os processos de molhagem e termodifusão. Mais especificamente, será realizada uma breve revisão sobre o fenômeno de molhagem, dando ênfase na descrição das interações entre um fluido e um substrato sólido e nos modelos usados na interpretação dos resultados obtidos durante a análise do processo de evolução temporal do ângulo de contato. Já no Capítulo 3, serão discutidos os principais conceitos relacionados ao processo de termodifusão, com especial atenção na descrição nos princípios básicos da técnica de varredura-Z. Neste caso, será apresentado como esta técnica permite obter com grande sensibilidade e precisão os coeficientes termo-óptico e de termodifusão.

No capítulo 4, será realizada uma breve descrição do método de preparo das amostras e dos aparatos experimentais utilizados para a caracterização das propriedades básicas dos filmes e soluções que foram investigados: espectroscopia UV-VIS, FTIR, raios X e microscopia de força atômica. A partir daí, serão apresentados os principais resultados obtidos. No capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização do fenômeno de termodifusão em soluções de quitosana, dopados com diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

Os capítulos 6 e 7 serão dedicados ao estudo de tensiometria óptica de filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata. No capítulo 6, será investigado como a adição de nanopartículas de prata afeta a densidade superficial de energia dos filmes de quitosana. Além disso, será avaliado como as propriedades morfológicas do filme tais como a rugosidade e estrutura polimérica são afetadas pela variação da concentração de nanopartículas de prata. No capítulo 7, estudaremos como a fotoestabilidade dos filmes de quitosana é afetada pela adição de nanopartículas de prata. Irradiando os filmes nos comprimentos de onda dos picos de absorção das nanopartículas de prata e da quitosana, será analisado se o processo de fotodegradação dos filmes é aumentado ou retardado. Este tipo de investigação é fundamental para aplicações de quitosana em dispositivos fotônicos, onde a fotoestabilidade é desejada.

Fenômeno de Umedecimento

O interesse na compreensão do mecanismo de espalhamento de fluidos sobre substratos sólidos vem crescendo nos últimos anos devido ao enorme número de aplicações tecnológicas em que este processo é observado. Denominado como fenômeno de molhamento ou umedecimento, o espalhamento de fluidos sobre substratos sólidos exibe uma rica fenomenologia associada à interação efetiva entre as moléculas do fluido e do substrato [73]. O estudo deste fenômeno permeia diversas áreas, entre elas a química, a física e a engenharia. Modificando quimicamente a superfície, é possível produzir substratos sólidos com propriedades de umedecimento específicas. Além da natureza do substrato sólido, as características do fluido também afetam diretamente o tipo de umedecimento.

De fato, diferentes tipos de substratos podem ser utilizados na investigação do espalhamento de fluidos, tais como substratos quimicamente modificados, fibras, meios porosos, superfícies lisas hidrofílicas, hidrofóbicas e superhidrofóbicas, entre outros [74]. Diversos fenômenos são governados pela interação superficial e interfacial entre sólidos e líquidos, tais como recuperação de óleos, escoamento de água em rodovias, arrefecimento de reatores industriais, impressão a jato de tinta, electroumectação, superfícies auto-limpantes, etc.

A caracterização do fenômeno de umedecimento utilizando novos materiais tem permitido o desenvolvimento de aplicações inovadoras em diferentes áreas. Um bom exemplo disso é a melhoria do procedimento de filtração do sangue a partir da substituição dos filtros sintéticos utilizados durante a hemodiálise. Em particular, os granulócitos presentes no sangue interpretam as fibras sintéticas como organismos invasores e aderem nas paredes dos filtros, ocasionando uma redução no número de plaquetas e da imunidade do paciente [75]. Para tentar contornar este problema, tem sido proposto a aplicação de uma camada de um polímero biocompatível específico sobre as fibras, de forma a reduzir a fixação do granulócitos nos filtros. A forma mais eficiente de quantificar ou caracterizar a adesão do polímero sobre a superfície da fibra é por meio do estudo do umedecimento deste polímero na fibra [76]. Medidas sobre as propriedades de umedecimento de fluidos orgânicos são realizadas para determinar sua aplicabilidade como lubrificantes em dispositivos e engrenagens metálicas [77]. Além disso, tais medidas auxiliam no desenvolvimento de lubrificantes oftálmicos, adequados para lentes de contato ou óculos [78].

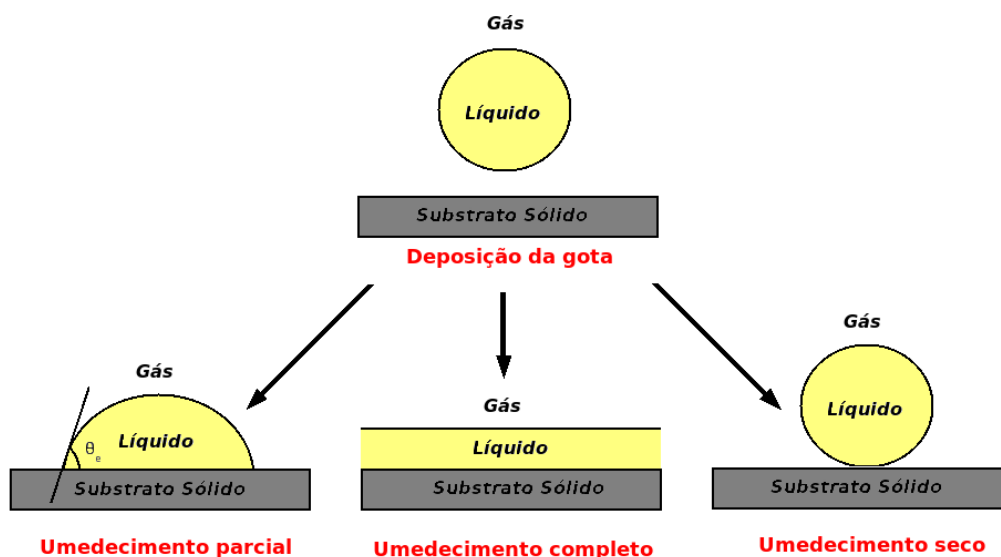
Este capítulo é dedicado à apresentação da descrição do fenômeno de umedecimento.

Em particular, serão abordados os principais conceitos associados aos fenômenos interfaciais, tais como a definição de linha e ângulo de contato. Este conhecimento será necessário para interpretação de alguns resultados no capítulo 6 desta tese. Além disso, será apresentado o modelo da teoria cinética molecular, utilizada na descrição do fenômeno de umedecimento, na compreensão dos efeitos da variação da concentração de nanopartículas de prata e da irradiação UV e visível sobre as propriedades de umedecimento dos filmes poliméricos estudados.

2.1 Ângulo de contato de líquidos em sólidos

O comportamento de uma porção fluida depositada sobre um substrato sólido, na presença de um gás, será analisado nesta seção. Para tal, é necessária a medida do ângulo de contato θ_E entre a tangente à gota e a superfície do substrato, como representado na Figura 2.1. Quando depositada sobre o substrato sólido, a gota fluida pode exibir três regimes distintos: umedecimento parcial, completo ou seco. No umedecimento parcial, uma fina camada de fluido é adsorvida na superfície sólida e a gota adquire um formato de calota esférica e um ângulo de contato $\theta_E < 90^\circ$. No umedecimento completo, a gota forma um filme espesso e o ângulo de contato θ_E é nulo. Já no umedecimento a seco, o líquido é repelido pelo sólido e não o umedece. O tipo de regime em um determinado experimento depende da interação efetiva entre as moléculas do fluido e do substrato sólido [79, 80, 81, 74]. Um esquema com tais regimes pode ser observado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Representação dos regimes parcial, completo e seco, que podem ocorrer após a deposição de uma gota fluida em um substrato sólido.



Fonte: O autor, 2011.

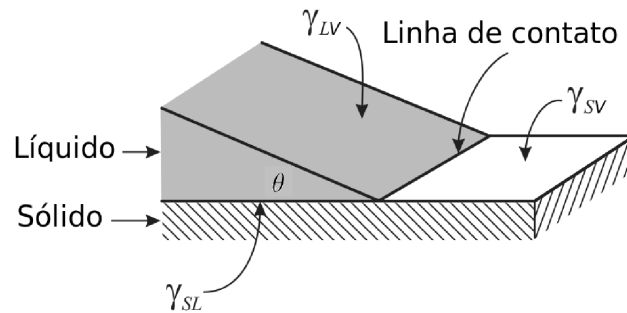
Podemos ainda classificar as superfícies sólidas de acordo com o valor do ângulo de contato (θ_E) de uma gota de um solvente líquido polar ¹ depositado sobre ele. A superfície

¹Solventes polares são aqueles cujas moléculas constituintes apresentam regiões eletronicamente

é dita hidrofílica caso $\theta_E < 90^\circ$, hidrofóbica para $\theta_E > 90^\circ$ e superhidrofóbica em $\theta_E > 150^\circ$. As superfícies hidrofílicas favorecem o umedecimento de um líquido polar, enquanto as superfícies hidrofóbicas tendem a desfavorecer o umedecimento.

No umedecimento parcial, há a formação da chamada linha de contato (L), definida como a linha que delimita os meios sólido, líquido e gasoso. A visualização desta linha pode ser feita através da Figura 2.2.

Figura 2.2: Líquido umedecendo o substrato sólido e exibindo um ângulo de contato θ . Aqui podemos identificar a linha de contato L que delimita os meios sólido, líquido e gasoso.



Fonte: Butt et. al, 2003 [79].

A tensão superficial do líquido é que determina o formato da gota. Entretanto, forças externas, como a gravidade, podem deformar a gota, fazendo com que ela não possua seu formato original, esférico. Por outro lado, as interações na interface sólido-líquido ditam como o fluido irá umedecer a superfície sólida. As mais comuns são a coulombiana (eletrostáticas), que é de forte alcance e ocorre na presença de líquido iônico ou um sólido carregado, e a de Van der Waals, na qual há forças intermoleculares atrativas.

Em 1805, Young foi o primeiro a definir o ângulo de contato em função das densidades superficiais de energia em cada interface, denominadas de tensões superficiais: γ_{SL} - tensão superficial na interface sólido/líquido, γ_{SV} - tensão superficial na interface sólido/gás e γ_{LV} - tensão superficial na interface líquido/vapor. Considerando que o sistema está em equilíbrio, de forma que a linha de contato não se movimenta, a descrição do fenômeno de umedecimento pode ser feita por meio a equação de Young, que é definida como:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad . \quad (2.1)$$

A dedução da equação de Young é simples e é adequadamente apresentada no Apêndice A. Vale frisar que a equação de Young descreve apenas superfícies planas e lisas, e só é válida para a configuração de equilíbrio, onde a linha de contato permanece estática. Com isso, esta equação não pode ser aplicada na maior parte das situações nas quais o umedecimento está presente, já que estas ocorrem fora do equilíbrio.

No umedecimento completo, o ângulo de contato é nulo ($\theta = 0^\circ$). Assim, a equação

densas (com maiores momentos dipolares e maiores constantes dielétricas), e que por isso têm facilidade em solvatar (criar uma camada sobre o soluto) quaisquer substâncias de características também polares.

de Young torna-se:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad . \quad (2.2)$$

Nesta situação, vemos que $\gamma_{LV} + \gamma_{SL}$ não pode exceder o valor de γ_{SV} . Com isso surge um questionamento: podem ocorrer situações que violem a equação de Young, com $\gamma_{SV} < \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$? A resposta é não, pois isto só ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, onde a equação de Young não é válida [74].

Fora do equilíbrio, é mais conveniente descrever o fenômeno de umedecimento por meio do coeficiente de espalhamento (S):

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad , \quad (2.3)$$

onde γ_{SO} corresponde a densidade de energia de uma superfície completamente seca. É importante ter em mente que o valor de γ_{SO} pode diferir de forma significativa de γ_{SV} . De acordo com o valor deste coeficiente, podemos intuir qual o regime de umedecimento resultante da interação sólido-líquido:

- $S > 0$: O líquido espalha sobre a superfície sólida;
- $S < 0$: O líquido apresenta um ângulo de contato θ finito e estático com a superfície sólida;
- $S = 0$: O líquido umedece completamente a superfície sólida.

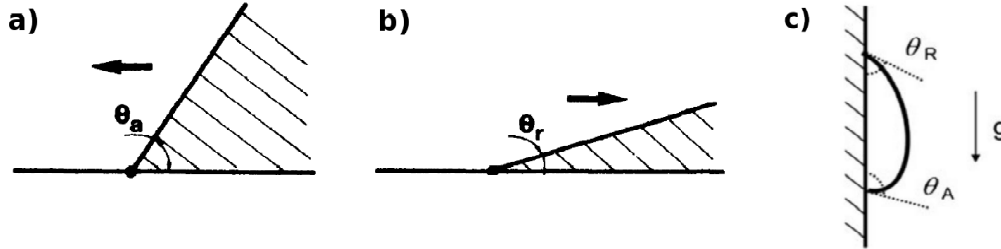
Quanto maior o coeficiente de espalhamento, maior é a tendência do líquido umedecer o substrato sólido.

2.2 Histerese do ângulo de contato

Como foi dito anteriormente, o fenômeno de umedecimento está associado à deposição de um fluido sobre um substrato, e envolve a interação do líquido com o sólido, sendo caracterizado pelo ângulo de contato. Em condições ideais, ou seja, superfícies sólidas lisas, quimicamente homogêneas, não inclinadas e que não exibem adsorção, há apenas um ângulo de contato. Em diversos casos, considera-se a superfície ideal. Contudo, em situações reais alguns fatores como rugosidade, heterogeneidade química e adsorção na superfície podem influenciar na dinâmica do ângulo de contato, de maneira que a gota depositada sobre a superfície exibe dois ângulos de contato distintos e sofre uma deformação, deixando de ter a forma de calota esférica [80, 79, 74, 82].

Se o líquido se espalha na superfície do substrato, o ângulo de contato diminui e é chamado de ângulo de contato de avanço (θ_a). Se o líquido se contrai sobre o substrato, o ângulo de contato aumenta e é chamado de ângulo de contato de recuo (θ_r). Estas duas situações estão representadas na Figura 2.3 a) e b). Uma maneira mais intuitiva de entender é olhar para uma gota sobre uma superfície vertical, semelhante a uma gota de chuva na janela, Figura 2.3 c). A gravidade puxa a gota para baixo, mas a gota não desliza. Entretanto, esta se torna assimétrica, onde a parte de cima da gota se espalha, tornando-se mais fina, formando o ângulo de contato menor ou de recuo. A parte de baixo da gota fica mais espessa, com um ângulo de contato maior ou de avanço [83]. A diferença entre os ângulos de avanço e recuo é chamada de histerese (H):

Figura 2.3: Representação dos ângulos de contato a) de avanço e b) de recuo em superfícies horizontais. A seta indica o sentido do movimento da linha de contato. Em c) temos os ângulos de contato de avanço e recuo em uma gota sobre uma superfície vertical.



Fonte: Adaptada de Gennes et al., 1985 [74] e Grundke et al., 2013 [83].

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.4)$$

Essa diferença, tipicamente, é de $5 - 20^\circ$, porém pode ser significativamente maior. A histerese do ângulo de contato vem sendo estudada desde 1950, e desempenha um papel fundamental em aplicações industriais como revestimento de fibras, litrografia por imersão ou ainda impressão a jato de tinta. Para tais aplicações é necessário o controle da histerese, já que ela chega a ser um problema em casos como o do revestimento de fibras, já que a gota não se espalha na fibra e fica “presa” a uma região da superfície da fibra.

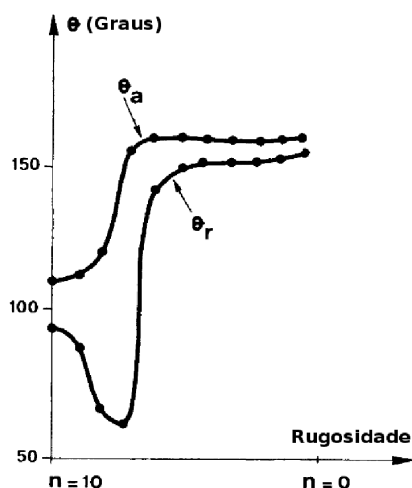
A histerese pode ser ocasionada pela rugosidade, heterogeneidade estrutural e química, adsorção e dessorção na superfície, tamanho da gota e reorientação molecular. Um exemplo de histerese no ângulo de contato foi observado ao depositar gotas de água sobre cera de fluorcarboneto como mostra a Figura 2.4 [74]. Neste caso, foram investigados os ângulo de contato de avanço e recuo como função da rugosidade do substrato, produzida pela borrifação de parafina aquecida. n representa o número de ciclos de aquecimento do substrato. Quanto maior o valor de n , menor é a rugosidade da superfície. Aqui é possível observar um comportamento não monotônico para os ângulo de contato de avanço e recuo quando a rugosidade da superfície é variada.

Muito embora a rugosidade seja um dos principais fatores para observação de histerese do ângulo de contato, há outros agentes causadores, como citado acima. A seguir, abordaremos apenas as principais causas da histerese do ângulo de contato.

2.2.1 Rugosidade na superfície

A interação do líquido com o substrato sólido pode ser observada através do fenômeno de umedecimento e mensurada pelo ângulo de contato. Tal interação depende de diversos fatores, entre eles a rugosidade da superfície do substrato, que por sua vez, dependendo da escala de comprimento envolvida, leva à histerese. Usualmente a escala em que isto ocorre varia entre 1nm e $1\ \mu\text{m}$. Tal rugosidade pode advir de imperfeições durante a deposição do substrato ou ainda criada através de um tratamento na superfície. Em alguns casos, ao atritar materiais como lã, por exemplo, na superfície, são geradas ra-

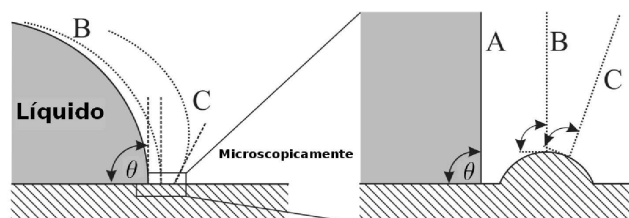
Figura 2.4: Ângulos de avanço e recuo da água em um substrato a base de cera de fluorocarboneto [74]. n representa o número de ciclos de aquecimento do substrato (1 ciclo de aquecimento significa aquecer a amostra até uma determinada temperatura e em seguida resfriá-la até a temperatura inicial).



Fonte: Gennes et al., 1985 [74].

nhuras que a tornam rugosa. Há diversas outras formas de produzir rugosidade de forma controlada na superfície de um substrato. Podem ser criadas microestruturas por meio da deposição de membranas porosas em um substrato sólido, bombardeio do substrato com feixe de elétrons, estruturamento fotoresistivo, entre outros métodos [80]. Em sua maioria, as rugosidades podem ser observadas a olho nú ou ainda através de técnicas ópticas como microscopia de varredura eletrônica e microscopia de força atômica [79]. O umedecimento é fortemente afetado pela presença de imperfeições na superfície, desde que estas tendem a ser obstáculos durante o espalhamento do fluido, como ilustra a Figura 2.5:

Figura 2.5: Representação de uma gota avançando sobre uma saliência microscópica. No lado esquerdo temos a vista a olho nú. No lado direito são representados os detalhes microscópicos. A posição inicial da figura é representada por A, B é a posição onde a gota assume o ângulo de contato de 90° e C é a posição na qual a gota possui um ângulo de contato maior que 90° .



Fonte: Butt et al., 2003 [79].

Em 1936, Wenzel relacionou o ângulo de contato com rugosidade da superfície, alterando a equação de Young e admitindo que a gota assume o formato imposto pelo sólido, de forma que ela preenche as ranhuras do sólido. Tal relação é representada pela seguinte

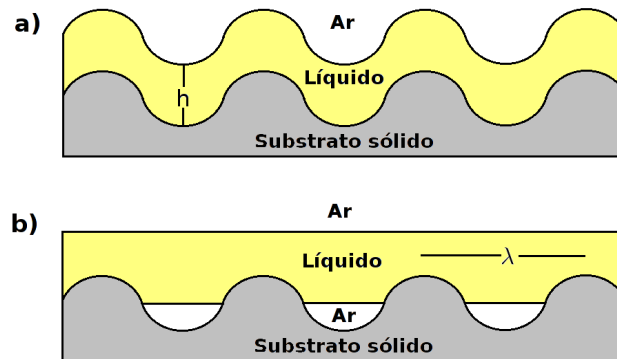
equação:

$$\cos \theta_{ap} = \alpha \cos \theta \quad , \quad (2.5)$$

onde θ_{ap} é o ângulo de contato aparente, θ é o ângulo de contato de equilíbrio e $\alpha = \frac{A_r}{A_s} \geq 1$ é a razão entre a área superficial real (A_r) e a aparente (A_s).

A equação de Wenzel só descreve bem os resultados experimentais quando o fluido preenche as microestruturas no sólido, Figura 2.6 a). Ela é falha quando se formam bolhas de ar abaixo da gota, ou seja, quando o fluido não preenche as cavidades, como ilustrado na Figura 2.6 b) ou 2.7 b). Neste caso, quanto mais espaços preenchidos com ar houver, maior será o ângulo de contato. Há um limiar de rugosidade cujo aprisionamento de ar provoca um aumento descontínuo do ângulo de contato. Este efeito, nomeado de Lottus, é usado em diversas aplicações técnicas como superfícies auto-limpantes e repelentes de água [84, 85].

Figura 2.6: Representação de duas possíveis situações para o umedecimento completo em superfícies rugosas: a) o líquido segue a rugosidade do sólido preenchendo as vacâncias. Em b) o líquido não preenche as vacâncias devido à presença de bolhas de ar. A espessura do filme líquido é h e o comprimento de escala do sólido é λ .



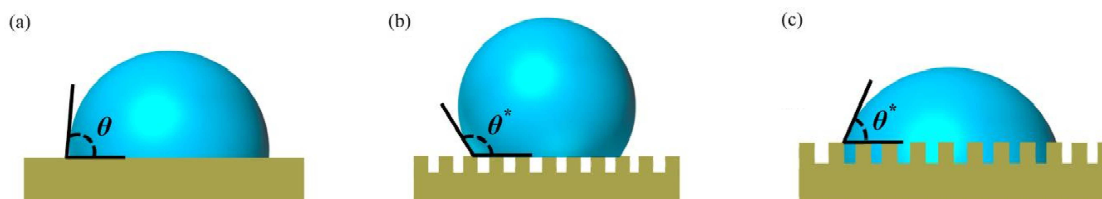
Fonte: O autor, 2009.

A rugosidade da superfície acentua o tipo de interação desta com o fluido. Se em um material liso e plano que apresente um ângulo de contato menor que 90° , a rugosidade neste material fará com que o ângulo obtido seja menor. Caso o ângulo seja maior que 90° , na presença de rugosidade o ângulo encontrado será maior. Em outras palavras, se o substrato liso é hidrofóbico, a inserção de rugosidade o tornará mais hidrofóbico. Para substratos hidrofílicos, a rugosidade deixa o material mais hidrofílico. Ou seja, a hidrofobicidade e hidrofilicidade do material sólido é modificada pela inserção de rugosidade no mesmo.

As forças intermoleculares devem ser levadas em consideração no umedecimento, já que estas determinam a espessura h do filme formado pelo líquido. Interações de Van der Waals favorecem a formação de filmes mais espessos. Por outro lado, a tensão superficial se opõe a formação de filmes rugosos, propiciando a produção de filmes lisos, com menor área superficial, minimizando assim a energia do sistema [86].

Em alguns casos, o líquido não consegue preencher as vacâncias da superfície, caso estas

Figura 2.7: Representação esquemática de uma gota numa superfície plana em a), no estado de Wenzel em b) e de Cassie-Baxter em c)



Fonte: Adaptado de Cao et al. , 2015.

estejam ocupadas por ar. Este ar aprisionado impede que o fluido umedeça completamente a superfície. Em tais situações, Figura 2.6, a equação de Wenzel não é adequada. Devemos então utilizar a equação de Cassie-Baxter [87]:

$$\cos \theta_* = f \cos \theta + (1 - f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1 \quad , \quad (2.6)$$

com f sendo a fração de superfície sólida umedecida, θ o ângulo de contato na superfície lisa e θ_* o ângulo de contato aparente, como vemos na Figura 2.7 c). O termo $(1 - f)$ reflete a contribuição do ar aprisionado [88].

Através do comprimento de onda λ , mostrado na Figura 2.6, e o comprimento da molécula líquida a , podemos obter o parâmetro $\zeta = \frac{\lambda^2}{a}$, que permite prever a configuração obtida para a superfície líquida sobre um substrato rugoso:

- $\lambda > \zeta \rightarrow$ O filme líquido segue a rugosidade do filme, como na Figura 2.6 a);
- $\lambda < \zeta \rightarrow$ A superfície líquida é plana, Figura 2.6 b).

Em geral, $10nm < \zeta < 100\mu m$. Desta maneira, é possível ajustar o comprimento ζ de acordo com a proposta desejada. Para superfícies hidrofóbicas, este parâmetro é da ordem de $10nm$ [86].

2.2.2 Superhidrofobicidade

Superfícies pouco umedecíveis, com alto ângulo de contato da água ($\theta > 150^\circ$) são chamadas de superhidrofóbicas. O estudo sobre o desenvolvimento de filmes e superfícies com característica superhidrofóbica teve início em 1950 e o método de gerá-los foi aprimorado em meados da década de 90 [86, 87, 89]. Muito embora a formação de superfícies hidrofóbicas tenha sido amplamente desenvolvida por métodos artificiais, é possível encontrar este tipo de superfície na natureza: em asas de borboletas, bem como nas folhas da Lotus, do alface e da Ginko Biloba [90, 91, 89].

O comportamento superhidrofóbico é observado quando é produzida rugosidade microestruturada, sendo denominado de estado de Cassie quando a presença de bolhas é determinante para a observação da superhidrofobicidade [92]. Se a estrutura geométrica é fator primordial para a observação da superhidrofobicidade, este comportamento superhidrofóbico é denominado estado de Wenzel [92, 93, 94]. Os principais métodos usados para produzir superfícies superhidrofóbicas são a litografia laser [95], revestimento de superfícies

camada por camada [96], processamento sol-gel [97], corrosão por plasma [98] e reação eletroquímica [99].

2.2.3 Outros fatores que causam histerese

Algumas superfícies sólidas apresentam histerese do ângulo de contato, independentemente se são planas ou não. Isto ocorre devido à presença de heterogeneidades químicas na superfície, correspondendo a uma barreira ao movimento da linha de contato. Mais especificamente, são formados domínios na superfície que representam áreas cujos ângulos de contato são diferentes. Como consequência, haverá uma competição entre diferentes domínios. No caso de uma gota de água umedecendo um substrato formado por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas distintas, observa-se um aumento no ângulo de contato nos domínios hidrofóbicos e uma diminuição do ângulo de contato nos domínios hidrofílicos. Tal competição gera a histerese do ângulo de contato e diminui a velocidade de espalhamento da água no substrato quimicamente heterogêneo [79].

Outro fator que induz a observação da histerese no ângulo de contato é a contaminação do substrato sólido, uma vez que a presença de resíduos tende a modificar a tensão superficial do fluido depositado sobre o sólido. Desta forma, é imprescindível a limpeza rigorosa do substrato durante experimentos de ângulo de contato para evitar contaminações que influenciem a dinâmica de umedecimento. Diversos outros parâmetros contribuem para a observação da histerese, dentre eles estão o tamanho da gota, reorientação molecular e adsorção das moléculas do líquido [100].

Nas seções anteriores, foram apresentados vários conceitos fundamentais para compreensão do fenômeno de umedecimento, dando uma ênfase especial às diferentes interações que se estabelecem na interface sólido/líquido. Como veremos, o conhecimento sobre estas interações permitem compreender como agentes externos podem alterar a dinâmica de umedecimento de líquidos em substratos orgânicos. Embora este conhecimento seja importante, há outros aspectos igualmente relevantes e uma abordagem mais direta para este fenômeno torna-se necessária. Na próxima seção, serão apresentados os modelos utilizados para descrever a dinâmica de umedecimento e sua conexão com parâmetros microscópicos.

2.3 Teoria cinético-molecular

Para o desenvolvimento de superfícies com propriedades específicas é necessário o entendimento e descrição do mecanismo de umedecimento dinâmico, sendo assim necessário a elaboração de teorias que façam a previsão do comportamento experimental do umedecimento. Ao longo dos anos, diversas teorias vem sendo formuladas visando tal descrição. Cada uma delas considera tipos distintos de forças dissipativas que predominam no umedecimento e utilizam escalas distintas. Na literatura, os modelos mais conhecidos são: hidrodinâmico, cinético-molecular e um combinado hidrodinâmico-molecular [101].

Em 1986, a teoria Hidrodinâmica foi desenvolvida por Cox [102], onde ele considera que o movimento da linha de contato ocorre em escala macroscópica e é dominado pela dissipação viscosa. Em casos onde o fluido é pouco viscoso ou se espalha rapidamente

sobre a superfície, as predições de tal teoria estão em bom acordo com os resultados experimentais. Apesar disso, as características da superfície sólida e sua interação com o fluido não são levadas em consideração.

A teoria cinético molecular, criada em 1969 por Blake e Haynes [103] é baseada no tratamento estatístico de Eyring de processos de transporte [104]. Esta pressupõe que a velocidade da linha de contato depende das propriedades microscópicas da superfície sólida e da interação do fluido com o sólido, retratando com precisão os dados experimentais de fluidos viscosos ou que se espalham com média ou baixa velocidade sobre a superfície sólida. Contudo, este modelo não explica alguns fatos observados experimentalmente como possíveis assimetrias entre os ângulo de avanço e recuo.

Uma teoria combinada hidrodinâmico-molecular surge em 1992, com Petrov [105]. Há uma combinação de dissipação viscosa e deslocamento molecular para explicar a dependência da velocidade da linha de contato com o ângulo de contato. Tal teoria ajusta bem os dados experimentais em todos os alcances de velocidade e determina claramente o porque da assimetria entre os ângulo de avanço e recuo. Todavia, os valores obtidos são um pouco distantes dos resultados experimentalmente.

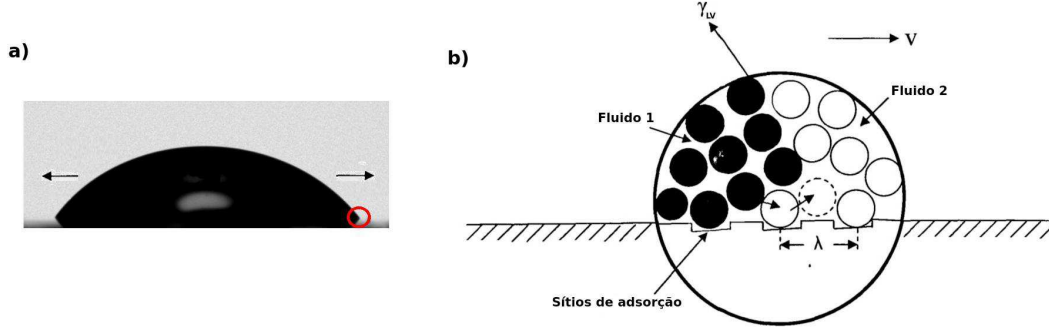
Em nossos experimentos, utilizamos como fluido o óleo de mamona, que possui uma viscosidade alta e se espalha lentamente sobre os filmes a base de quitosana. Em vista disso, escolhemos a teoria cinética molecular para ajustar os nossos resultados experimentais da dinâmica de umedecimento. A seguir, detalharemos tal teoria e suas respectivas equações.

A teoria cinético-molecular foi proposta a quase 50 anos atrás e tem sido refinada para levar em consideração, explicitamente, os efeitos da viscosidade e das interações sólido-líquido. Nela, a dinâmica de umedecimento é descrita considerando processos moleculares que ocorrem nas vizinhanças da linha de contato. O movimento desta linha é uma dinâmica coletiva de moléculas individuais. Este modelo estabelece que as propriedades de adsorção da superfície, assim como a viscosidade do fluido, influenciam diretamente o movimento da linha de contato. Em particular, traz ainda a conexão entre os parâmetros que definem a velocidade da linha de contato e a variação do ângulo de contato com o tempo.

Para a apresentação do formalismo matemático presente neste modelo, partiremos do tratamento estatístico de processos de transporte formulado por Eyring [104]. Inicialmente, considere uma gota de um fluido viscoso que se espalha sobre um substrato sólido, envolta por um ambiente gasoso, conforme a Figura 2.8 a). A superfície do substrato é formada por um número n de sítios idênticos por unidade área, onde uma molécula do fluido pode ser adsorvida. Esta é uma situação fora do equilíbrio, já que estamos analisando uma gota em movimento, e o deslocamento de uma molécula do líquido (esferas pretas) resulta no deslocamento de uma ou mais moléculas do ambiente gasoso (esferas brancas), como é mostrado na Figura 2.8 b). O estado de equilíbrio é atingido quando a linha de contato para de se mover e apenas flutuações térmicas do ângulo de contato podem ser detectadas.

Se a linha de contato de contato move-se na direção das setas na Figura 2.8 a), as moléculas do fluidos na interface líquido/sólido superam uma barreira de potencial para deslocar-se de um sítio para outro, de acordo com a Figura 2.9. Aqui, ε_+ é a diferença de

Figura 2.8: (a) Imagem de uma gota durante o processo de umedecimento, com a linha de contato se movendo na direção das setas. (b) Representação esquemática do que ocorre na área circulada em vermelho, onde o fluido 2 é um gás, o fluido 1 é um líquido e as esferas são a representação de moléculas de tais fluidos. As moléculas fluidas avançam sobre os sítios de adsorção, com saltos de comprimento λ .



Fontes: (a) O autor e (b) adaptado de Srinivas, R. R.[101].

energia entre os estados inicial e ativado, enquanto ε_- é a diferença entre os estados final e o ativado. Utilizando a estatística de Boltzmann, podemos expressar as probabilidades de o sistema estar nos estados com energia ε_+ e ε_- :

$$p_+ = \exp\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right) \quad , \quad (2.7)$$

$$p_- = \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) \quad , \quad (2.8)$$

com k sendo a constante de Boltzmann, T a temperatura, p_+ a probabilidade de o sistema ter energia ε_+ e p_- a probabilidade de o sistema ter energia ε_- .

Os níveis de energia ε_+ e ε_- correspondem aos valores esperados do Hamiltoniano para uma partícula em um poço de potencial, ou seja, soluções ψ na equação de onda com os respectivos estados sendo definidos pela equação:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi m_i} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + (E - V) \psi = 0 \quad . \quad (2.9)$$

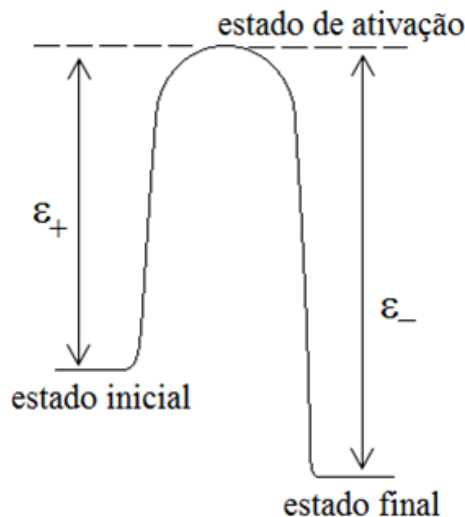
com \hbar sendo a constante de Planck, m_i a massa de uma molécula, E a energia e V o potencial.

Se poço de potencial corresponde a uma caixa cúbica de lado l , sem potencial $V = 0$, os autovalores da energia são:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8\pi m l^2} \quad , \quad (2.10)$$

onde n_x , n_y e n_z são inteiros. No caso unidimensional em que o poço de potencial possui uma largura l , os níveis de energia são expressos como:

Figura 2.9: Representação da barreira de potencial entre os estados inicial e final. ε_+ é a diferença de energia entre o estado inicial e o ativado, enquanto ε_- representa a diferença entre os estados final e o ativado.



Fonte: o autor, 2009.

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{2\pi m l^2} \quad . \quad (2.11)$$

O poço de potencial unidimensional é uma boa aproximação para descrever a variação dos níveis de energia ocupados pelas moléculas do fluido durante o deslocamento da linha de contato. Uma vez que o número de moléculas envolvidas na dinâmica de umedecimento é da ordem do número de Avogadro, é necessário realizar uma abordagem estatística do problema. Como a temperatura do sistema e número de partículas são considerados constantes, podemos utilizar o ensemble Canônico para descrever o comportamento médio da moléculas durante o fenômeno de umedecimento. Neste caso, a função de partição Z de um sistema com i estados é:

$$Z = \sum_i w_i \left(\frac{-\varepsilon_i}{kT} \right) \quad , \quad (2.12)$$

onde w_i é o peso estatístico do i -ésimo estado. Podemos encontrar a função de partição de uma partícula se movendo em uma direção, aproximando o somatório na equação 2.12 por uma integral:

$$Z = \int_0^\infty \exp\left(\frac{-h^2 n^2}{2ml^2 kT}\right) dn = \frac{(2\pi m kT)^{1/2} l}{h} \quad . \quad (2.13)$$

A teoria de Eyring [106] fornece a taxa na qual as partículas transitam entre os estados separados por um estado de mais alta energia, denominado de estado ativado, representado na Figura 2.9. A taxa de mudança de estados multiplicada pela probabilidade de estar

no estado final σ , é dada por K :

$$K = \sigma K^* \frac{\bar{p}}{m^*} \quad , \quad (2.14)$$

onde \bar{p} é o momento linear médio, m^* é a massa reduzida da partícula, $\frac{\bar{p}}{m^*}$ é a velocidade média e σ é o coeficiente de transmissão e K^* é a constante de equilíbrio entre os estados inicial e final em unidades de concentração por unidade de comprimento e de volume. Este último termo pode ser escrito em termos das funções partição do estado em questão e do ativado por unidade de comprimento:

$$K = \sigma \frac{Z^*}{Z_n} \frac{\bar{p}}{m^*} \quad . \quad (2.15)$$

Aqui, Z^* é a função de partição para as moléculas que ocupam o estado de ativação. Como σ é a probabilidade de estar em um determinado estado, ele será dado pelas equações 2.7 ou 2.8. Assim, as taxas de transição para os estados com energias ε_+ e ε_- são [103]:

$$K_+ = \frac{Z^*}{Z_+} \frac{\bar{p}}{m^*} \exp\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right) \quad , \quad (2.16)$$

$$K_- = \frac{Z^*}{Z_-} \frac{\bar{p}}{m^*} \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) \quad , \quad (2.17)$$

com Z_+ e Z_- sendo as funções de partição dos estados com energias ε_+ e ε_- .

A velocidade média de uma partícula dentro da caixa é obtida a partir de:

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{\left[\int_0^\infty \frac{\bar{p}}{m^*} \exp\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp \right]}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(\frac{-p^2}{2m^*kT}\right) dp} \quad , \quad (2.18)$$

cujo resultado é

$$\frac{\bar{p}}{m^*} = \frac{kT}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \quad . \quad (2.19)$$

Um vez que a função partição Z^* por unidade de comprimento deve ser proporcional a $\frac{(2\pi m kT)^{1/2} l}{h}$, a multiplicação de Z^* por $\frac{\bar{p}}{m^*}$ deve resultar em um termo proporcional a $\frac{kT}{h}$. Logo, as taxas de transição para os estados com energias ε_+ e ε_- podem ser reescritas como:

$$K_+ = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_+} \exp\left(\frac{-\varepsilon_+}{kT}\right) \quad , \quad (2.20)$$

e

$$K_- = \frac{kT}{h} \frac{Z^*}{Z_-} \exp\left(\frac{-\varepsilon_-}{kT}\right) \quad . \quad (2.21)$$

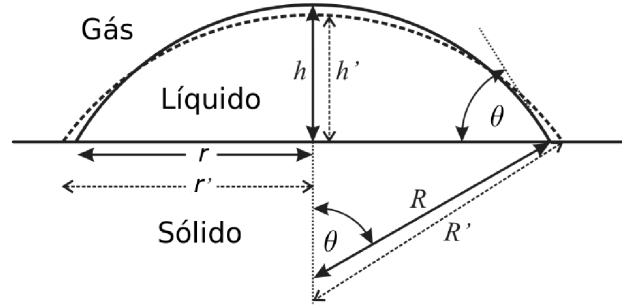
Agora Z^* é a função de partição para estado de ativação medida em unidades de $\frac{(2\pi m kT)^{1/2} l}{h}$. Uma vez que a linha de contato não se move no equilíbrio, a taxa líquida de transição entre os estados, K_{liq} , é nula:

$$K_{liq} = K_+ - K_- = 0 \longrightarrow K_+ = K_- \quad . \quad (2.22)$$

Desta maneira, pelas equações 2.20 e 2.21 temos:

$$\frac{Z_-}{Z_+} = \exp\left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{kT}\right) . \quad (2.23)$$

Figura 2.10: Ilustração do espalhamento de uma gota líquida, considerada como uma calota esférica, com área de contato circular em um substrato sólido plano.



Fonte: Butt et al., 2003 [79]

Vamos considerar que a gota é uma calota esférica, cujo raio da base é r , conforme a Figura 2.10. Por meio da equação de Young-Laplace, obtemos que a diferença de pressão da gota em movimento é:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} , \quad (2.24)$$

onde θ é o ângulo de contato e γ é a tensão superficial que age na interface gás/líquido. No equilíbrio:

$$\Delta p^0 = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta^0}{r} , \quad (2.25)$$

com θ^0 sendo o ângulo de contato de equilíbrio.

A diferença $\Delta p - \Delta p^0$ resulta na medida do trabalho utilizado para mover a linha de contato. Vamos considerar que os fluidos são incompressíveis e que o movimento deles não altera as funções de partição Z_+ e Z_- . O que na realidade ocorre é uma alteração da barreira de energia entre os estados, definida por ε_+ e ε_- , aumentando uma e diminuindo outra, conforme a Figura 2.9. Desta forma, o trabalho realizado por unidade de deslocamento da linha de contato é dado por:

$$W = \gamma(\cos \theta^0 - \cos \theta) . \quad (2.26)$$

Caso o trabalho seja utilizado apenas para aumentar ou diminuir as barreiras de energia, ele pode ser representado por $W = n\delta w$, com n sendo o número de sítios por unidade de área afetados na interface sólido/líquido e δw é o trabalho feito em cada sítio. Se W é positivo, a energia ε_+ entre o estado inicial e o topo da barreira de potencial será reduzida por uma quantidade W/n , enquanto a energia ε_- entre estado final e o topo da barreira de potencial é acrescida da mesma quantidade W/n . Desta forma, a taxa líquida com que as transições entre os estados inicial e final ocorrem durante o movimento da

linha de contato será:

$$\begin{aligned} K_{liq} &= \frac{kT}{h} \left[\frac{Z^*}{Z_+} \exp\left(\frac{W - n\varepsilon_+}{nkT}\right) - \frac{Z^*}{Z_+} \exp\left(\frac{-W - n\varepsilon_-}{nkT}\right) \right] \\ &= K_+ \exp\left(\frac{W}{nkT}\right) - K_- \exp\left(\frac{-W}{nkT}\right) . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Se há um avanço da linha de contato, a energia será $\varepsilon_+ - W/n$. Numa situação oposta, em um recuo da linha de contato, a energia envolvida no processo será $\varepsilon_- + W/n$. Já no caso em que a velocidade de linha de contato é nula, então $K_+ = K_- = K_W^0$. Assim:

$$\varepsilon_+ = \varepsilon_- = \Delta g_S^* . \quad (2.28)$$

Como consequência, temos:

$$k_W^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_S^*}{nkT}\right) , \quad (2.29)$$

com Δg_S^* sendo a densidade de energia por unidade de área correspondente à interação entre o fluido e o substrato. Além disso:

$$K_{liq} = k_W^0 \left[\exp\left(\frac{W}{nkT}\right) - \exp\left(\frac{-W}{nkT}\right) \right] \quad (2.30)$$

$$= 2k_W^0 \sinh\left(\frac{+W}{2nkT}\right) . \quad (2.31)$$

Acima, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. No contexto em que os efeitos da viscosidade do fluido são desconsiderados, a única contribuição para a energia livre de umedecimento ΔG_W é a interação entre as moléculas do fluido e o substrato. Portanto, a energia de umedecimento é $\Delta G_S^* = \Delta G_W^*$. Logo, de acordo com a equação 2.31, a velocidade da linha de contato é dada por:

$$v = \lambda K_{liq} = 2k_W^0 \lambda \sinh\left(\frac{W}{2nkT}\right) , \quad (2.32)$$

onde λ é a distância média entre os sítios adsorvidos. Caso os sítios de adsorção sejam uniformemente distribuídos, $\lambda = \frac{1}{\sqrt{n}}$. Substituindo a equação 2.26 na Equação 2.32, temos:

$$v = 2k_W^0 \lambda \sinh\left[\left(\frac{\gamma}{2nkT}\right) (\cos \theta^0 - \cos \theta)\right] . \quad (2.33)$$

A equação 2.33 descreve bem o fenômeno de umedecimento de fluidos de baixa viscosidade, permitindo a obtenção dos dois parâmetros livres do modelo: o número de sítios por unidade de área n e a densidade de energia por unidade de área $\Delta g_S^* = \frac{\Delta G_S^* \cdot n}{N}$. Porém, tal equação é limitada, pois não considera a viscosidade da fase líquida, que afeta fortemente a dinâmica do ângulo de contato. Como consequência, no estudo do fenômeno de umedecimento de fluidos viscosos, a teoria cinética molecular deve ser modificada, uma vez que as forças dissipativas tendem a induzir uma relaxação mais rápida para o ângulo de contato [107]. Considerando um fluido de viscosidade cinética η_L , é possível escrever a densidade

de energia associada ao umedecimento, ΔG_W^* , como a superposição da contribuição de superfície ΔG_S^* e da contribuição associada à força viscosa ΔG_V^* :

$$\Delta G_W^* = \Delta G_V^* + \Delta G_S^* \quad . \quad (2.34)$$

Caso haja alguma outra forma de dissipação de energia, sua contribuição corresponderá a um termo adicional na Equação 2.34. Segundo a teoria de Eyring para transição entre estados com complexo de ativação e na presença de uma força dissipativa [106], a viscosidade pode ser relacionada a uma densidade de energia de dissipação pela seguinte equação:

$$\eta_L = \frac{h}{\nu_L} \exp \frac{\Delta G_V^*}{NkT} \quad , \quad (2.35)$$

onde ν_L é o volume de uma molécula líquida e N é o número de Avogadro. Substituindo a equação 2.34 na 2.29, temos:

$$k_W^0 = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G_S^*}{NkT} \right) = \frac{kT}{h} \left(\frac{-\Delta g_s^*}{nkT} \right) \quad . \quad (2.36)$$

Definindo

$$k_S^0 = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_s^*}{nkT} \right) \quad , \quad (2.37)$$

vemos que:

$$k_W^0 = \frac{hk_S^0}{\nu_L \eta_L} \quad . \quad (2.38)$$

Substituindo a equação 2.38 na 2.33, obtemos a equação da velocidade da linha de contato dependente da viscosidade:

$$v = \frac{2k_S^0 h \lambda}{\eta_L \nu_L} \operatorname{sen} h \left[\left(\frac{\gamma}{2nkT} \right) (\cos \theta^0 - \cos \theta) \right] \quad . \quad (2.39)$$

A equação 2.39 descreve muito bem as medidas da velocidade de espalhamento de fluidos viscosos sobre substratos sólidos durante o fenômeno de umedecimento. A conexão entre a velocidade da linha de contato e a taxa de variação do ângulo de contato pode ser obtida geometricamente, dependendo do formato apresentado pela gota: formato de calota esférica, formato semi-esférico ou semi-elipsoidal [108].

Considerando uma gota com formato de uma calota esférica, temos que o volume da gota é dado por [109]:

$$V = \frac{\pi}{3} \frac{r^3}{\operatorname{sen}^3 \theta} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad , \quad (2.40)$$

onde r é o raio da base circular da gota e θ é o ângulo de contato, como definido na Figura 2.10. Resolvendo a equação 2.40 para r e negligenciando a possibilidade de evaporação da gota (volume constante), podemos escrever que:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = - \frac{\partial \theta}{\partial t} \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1 - \cos \theta)^2}{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}} \quad . \quad (2.41)$$

Sabendo que a taxa de variação do raio da base da gota se dá pelo deslocamento da linha de contato, temos que $\frac{\partial r}{\partial t} = v$. Igualando as equações 2.39 e 2.41, tem-se que:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -a \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}}{(1 - \cos \theta)^2} \operatorname{senh} [b(\cos \theta^0 - \cos \theta)] \quad , \quad (2.42)$$

onde a e b são constantes definidas como:

$$a = \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{2k_s^0 \lambda}{\eta_L \nu_L} \quad , \quad b = \frac{\gamma}{2nkT} \quad . \quad (2.43)$$

A solução da equação 2.42 permite realizar o ajuste do modelo aos resultados experimentais para o ângulo de contato como função do tempo. Neste caso, há inicialmente quatro parâmetros livres no modelo: a frequência k_s^0 , a distância média entre os sítios λ , a tensão superficial γ e o ângulo de contato de equilíbrio θ^0 . Contudo, a tensão superficial pode ser medida usando uma técnica distinta, tal como o método de gota pendente, reduzindo assim o número de parâmetros livres. Além disso, o ângulo de contato de equilíbrio pode ser obtido a partir da análise da imagem da gota após um longo tempo, de forma que o número de parâmetros livres do modelo se reduz a dois: k_s^0 e $\lambda = 1/\sqrt{n}$. Diversos trabalhos têm demonstrado que a teoria cinética molecular descreve de forma satisfatória o fenômeno de umedecimento, obtendo valores para os parâmetros k_s^0 e $\lambda = 1/\sqrt{n}$ muito próximos aos obtidos usando técnicas experimentais mais avançadas.

Diversas publicações têm comprovado a validade da teoria cinético molecular [110, 111]. Em um artigo recente, Duvivier [112] testou diversas superfícies e fluidos, com as mais diferentes viscosidades. Além disso, ele examinou dados experimentais de vários artigos publicado nos últimos 10 anos. As previsões teóricas estavam em bom acordo com os dados experimentais, corroborando assim para a validade da teoria em questão.

Conexão entre o ângulo de contato de equilíbrio e a densidade de energia

Nesta parte, vamos estabelecer a conexão entre o ângulo de contato de equilíbrio e a densidade de energia [108], feita a partir de uma relação que descreve qualitativamente as mudanças na densidade de energia superficial por meio de alterações no ângulo de contato do fluido. Para estabelecer um vínculo entre as quantidades termodinâmicas e os parâmetros da teoria cinético-molecular, vamos supor que no umedecimento parcial ($\theta^0 > 0$). Desta forma, a densidade de energia superficial é dada por:

$$\Delta g_s^* \sim f(\theta^0) \quad , \quad (2.44)$$

onde $f(\theta)$ é uma função bem comportada, definida como

$$f(\theta^0) \sim Wa^0 = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta^0) \quad . \quad (2.45)$$

Aqui Wa^0 é o trabalho realizado durante a adesão entre o líquido e o sólido. Se a identidade 2.44 é válida, então em uma primeira aproximação podemos expressar a

variação da energia livre superficial por unidade de área (Δg_s^*) como:

$$\Delta g_s^* = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0) \quad , \quad (2.46)$$

e

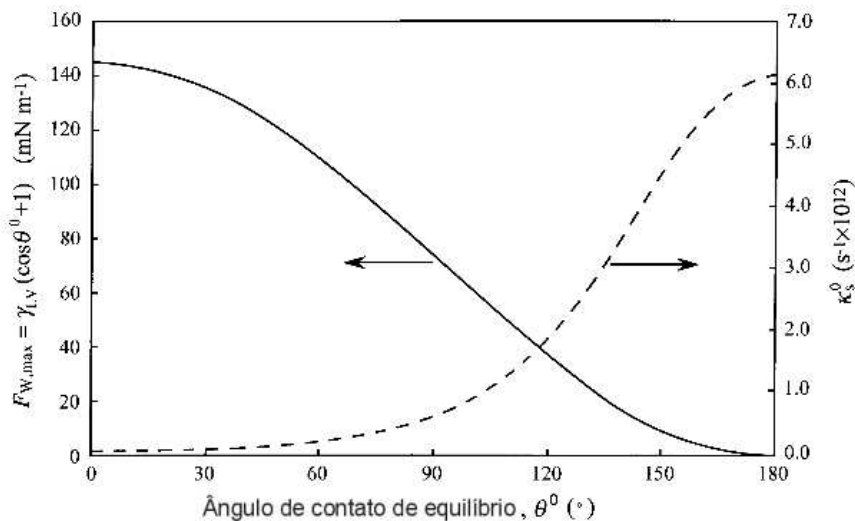
$$k_S^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0)}{nkT}\right) \quad . \quad (2.47)$$

Substituindo este resultado na equação 2.39, obtemos a relação entre a velocidade da linha de contato, v , e o ângulo de contato de equilíbrio θ^0 , contendo apenas um parâmetro livre $\lambda = \frac{1}{\sqrt{n}}$:

$$v = \frac{2kT\lambda}{\eta_L\nu_L} \exp\left[\frac{-\gamma_{LV}(1 + \cos \theta^0)}{nkT}\right] \operatorname{senh}\left[\frac{\gamma_{LV}}{2nkT}(\cos \theta^0 - \cos \theta)\right] \quad (2.48)$$

A utilidade da equação 2.48 depende da validade da equação 2.46. A relação acima apresentada para Δg_s^* e Wa^0 não é óbvia, mas é uma relação qualitativa. Desta forma, a equação 2.48 fornece pelo menos uma análise qualitativa de como o ângulo de contato dinâmico irá ser afetado pelas mudanças nas características de umedecimento do sistema.

Figura 2.11: Força motora da tensão superficial $F_{W,max}$ (—) e frequência cinético-molecular k_S^0 (- - -) para água como função do ângulo de contato de equilíbrio.



Fonte: Blake et al., 2002 [107]

Na Figura 2.11 temos a força motora da tensão superficial e frequência cinético-molecular k_S^0 para água como função do ângulo de contato de equilíbrio. É possível observar que para interações sólido-líquido maiores, ou seja, menores frequências cinético-molecular k_S^0 , menor será o ângulo de contato de equilíbrio. Isso significa que quanto maior for a interação em questão, maior será a tendência do líquido umedecer o substrato sólido. Já a força motora para o umedecimento diminui com aumento do ângulo de contato de equilíbrio. Ou seja, quanto menos o líquido umedecer o substrato sólido, menor será a força que leva ao umedecimento.

Nos capítulos 6 e 7, são utilizados os conhecimentos apresentados neste capítulo para descrever a dinâmica de relaxação do óleo de mamona em superfícies sólidas com filmes de quitosana dopados com diferentes concentrações de nanopartícula de prata. Além disso, veremos como a concentração de nanopartículas de prata, radiação com UV e a luz visível modificam a energia de interação do fluido com o substrato sólido.

3

Difusão de calor e modelo de lente térmica

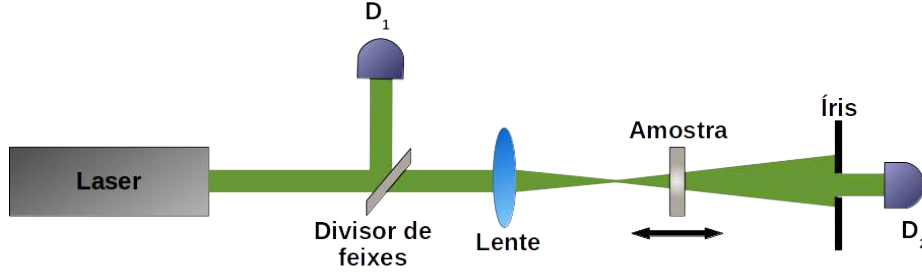
No último capítulo, foi realizada uma breve introdução sobre os conceitos físicos e químicos associados ao fenômeno de molhagem, com ênfase na descrição do modelo microscópico usado para caracterizar a interação de fluidos com um substrato sólido durante o processo de deposição. Embora este seja um tema relevante neste trabalho, um outro fenômeno físico também foi abordado nesta tese: fenômenos fototérmicos em soluções poliméricas contendo nanopartículas. Mais especificamente, serão investigados os efeitos da adição de nanopartículas sobre o coeficiente termo-óptico e a difusividade térmica de soluções de quitosana. Contudo, a caracterização deste tipo de problema requer uma pequena introdução sobre os fenômenos fototérmicos e o modelo teórico usado na descrição deste tipo de problema.

3.1 Técnica de Varredura Z

Ao longo dos anos, diversas técnicas foram utilizadas a fim de mensurar o índice de refração não-linear de amostras diversas. Técnicas experimentais como interferometria não-linear, mistura degenerada de quatro ondas ou de rotação elipsoidal são altamente sensíveis, contudo apresentam aparatos experimentais complexos. Em 1989, Sheik-Bahae e colaboradores propuseram um procedimento simples, preciso e sensível para medir os efeitos associados à distorção de fase de um feixe Gaussiano ao se propagar ao longo de uma amostra [113]. A técnica foi nomeada de Z-Scan ou varredura Z e consiste na medida da distorção espacial do feixe quando a amostra é deslocada ao longo da direção de propagação, em torno do foco de uma lente convergente. Com esta técnica é possível estimar os valores do índice de refração não-linear (n_2) ou do coeficiente de absorção não-linear (β) da amostra, apenas mudando aspectos pontuais do aparato.

Na Figura 3.1, temos uma representação esquemática do aparato experimental empregado na varredura Z. Um feixe de luz Gaussiano proveniente do laser é dividido em dois através de um divisor de feixes. O feixe refletido pelo divisor de feixes tem sua intensidade monitorada pelo detector de referência D_1 , a fim de identificar eventuais variações na intensidade feixe incidente associadas a flutuações da fonte de excitação. O feixe transmitido pelo divisor é então focalizado por uma lente convergente e sua transmitância através de uma abertura finita (S) monitorada pelo detector D_2 , situado em uma posição

Figura 3.1: Representação esquemática do aparato experimental típico usado na técnica de varredura Z. Nesta técnica, a razão entre o sinal dos detectores 2 e 1, ou seja $\frac{D_2}{D_1}$, é gravada como função da posição z da amostra.



Fonte: O autor, 2015.

distante do foco da lente. A amostra é então deslocada em torno do foco, ao longo da direção de propagação do feixe, z . Com a razão entre os sinais dos detectores obtém-se a transmitância normalizada (T_N), eliminando com isso possíveis flutuações na potência do laser e efeitos lineares:

$$T_N(z) = \frac{D_2}{D_1} = \frac{I(z)}{I(\infty)} \quad . \quad (3.1)$$

Ao passo que a amostra é deslocada em torno do foco, ela se comporta como uma lente devido a variação do índice de refração com a intensidade do feixe incidente:

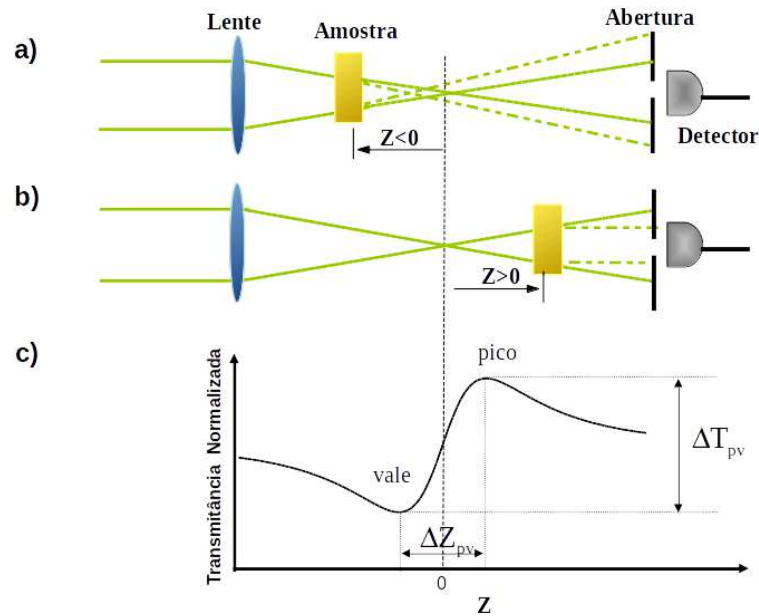
$$n = n_0 + n_2 I \quad . \quad (3.2)$$

Aqui n_0 é a componente linear do índice de refração, enquanto n_2 corresponde ao índice de refração não-linear. É importante salientar que a expressão acima é válida para meios que apresentem centro-simetria [113].

Para entender melhor a fenomenologia associada aos efeitos ópticos não-lineares, vamos tomar como exemplo uma amostra cujo índice de refração não-linear seja positivo ($n_2 > 0$). Iniciando a varredura longe do foco da lente convergente ($z \ll 0$), a intensidade do feixe de excitação é baixa, sendo assim insuficiente para provocar efeitos não-lineares na amostra. Isto faz com que contribuição não-linear para o índice de refração seja desprezível e a transmitância normalizada constante. Ao aproximarmos a amostra do foco ($z \lesssim 0$), a intensidade do feixe de excitação aumenta e os efeitos não-lineares se tornam relevantes. A contribuição não-linear positiva, dá então origem ao fenômeno de autofocalização do feixe incidente ao longo da amostra, que passa a atuar como uma lente convergente. Isso faz com que a transmitância normalizada diminua quando a amostra situa-se na região pré-focal da lente usada no aparato, já que o feixe chega expandido na abertura, conforme é possível observar na Figura 3.2(a). Na região pós-focal ($z \gtrsim 0$), a autofocalização do feixe na amostra fará com que a transmitância medida pelo detector D_2 aumente, uma vez que o feixe chega mais estreito na abertura, como mostra a Figura 3.2(b). Ao afastar a amostra do foco, a transmitância normalizada torna-se novamente constante. Então, ao

analisarmos a transmitância normalizada da amostra como função da posição z obtemos a curva característica da varredura Z para um meio com $n_2 > 0$, onde é possível observar um vale na região pré-focal, seguido por um pico na região pós-focal, como mostrado na Figura 3.2(c). Caso a amostra apresente um índice de refração não-linear negativo ($n_2 < 0$), ocorre o fenômeno de auto-desfocalização do feixe na amostra, com a curva característica da varredura Z apresentando um pico na região pré-focal e um vale na região pós-focal.

Figura 3.2: Representação esquemática do fenômeno de auto-focalização do feixe incidente durante um experimento de varredura Z em uma amostra com índice de refração não-linear positivo ($n_2 > 0$): (a) expansão do feixe na abertura e redução da transmitância quando a amostra situa-se na região pré-focal ($z < 0$); (b) convergência do feixe na abertura e aumento da transmitância quando a amostra situa-se na região pós-focal ($z > 0$). (c) Representação da curva característica para a transmitância normalizada durante a medida de varredura Z em uma amostra com $n_2 > 0$.



Fonte: O autor, 2015.

O índice de refração não-linear é determinado através do ajuste teórico na curva Z obtida experimentalmente através da seguinte equação:

$$T_N = 1 - \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad , \quad (3.3)$$

onde T_N é a transmitância normalizada, $x = \frac{z}{z_c}$ e $\Delta\Phi_0$ a distorção de fase na amostra. Já $z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ é o comprimento de Rayleigh, com w_0 sendo a cintura do feixe e λ sendo o comprimento de onda do feixe de excitação. No ajuste, o parâmetro livre é a distorção do feixe, que é dada por:

$$\Delta\Phi_0 = -\frac{2\pi n_2 L_{eff} I_0}{\lambda} \quad , \quad (3.4)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, enquanto L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, definido como:

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha} . \quad (3.5)$$

A espessura da amostra é dada por L e α é o coeficiente de absorção linear. Este conjunto de equações é suficiente para determinar o coeficiente de refração não-linear de maneira simples a partir das medidas da transmitância normalizada como função da posição da amostra. A seguir será discutida uma variação do experimento de varredura Z que permite investigar contribuições não-lineares que ocorrem em diferentes escalas de tempo.

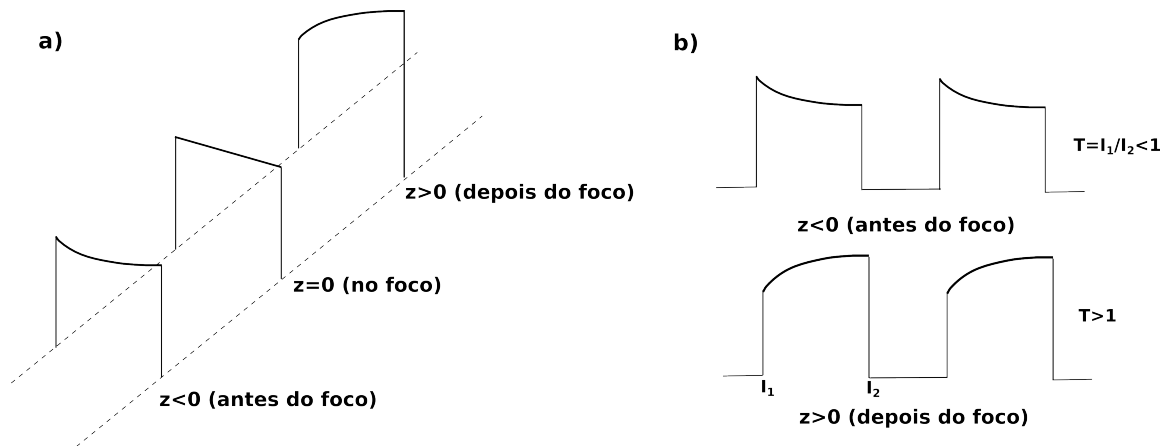
3.1.1 Técnica de Varredura Z resolvida no tempo

Uma das características marcantes da técnica de varredura Z é possibilidade de medir efeitos ópticos não-lineares usando um arranjo experimental simples. Contudo, há a possibilidade da resposta óptica não-linear do meio em estudo ter origem em diferentes fenômenos físicos, o que dificulta bastante a análise dos resultados obtidos. Visando superar estes e outros entraves experimentais, diversas variações da técnica Z-scan foram criadas [114]. Uma das variantes desta técnica é o uso de uma excitação feixe laser pulsada, com o intervalo de excitação sendo controlada por meio do uso de um modulador mecânico, chopper, ou um modulador eletro-óptico. Esta variação é usualmente denominada de técnica de varredura Z resolvida no tempo e se caracteriza por apresenta uma maior sensibilidade e pela possibilidade de eliminação de efeitos parasíticos quando comparada a técnica original.

A fim de obter uma melhor compreensão desta técnica, vamos considerar uma aparato de varredura Z no qual o feixe laser é modulado mecanicamente a partir do uso de um chopper, de forma que a amostra é excitada por pulsos retangulares. O intervalo de excitação é então controlado pela frequência de rotação das hélices do chopper. Imediatamente após o chooper abrir em $t = 0$, não há tempo suficiente para popular os estados excitados nem para elevar a temperatura da amostra devido a absorção. Como resultado a transmitância é puramente linear. Durante o intervalo de excitação, a amostra aquece ou os estados excitados tornam-se populados e os efeitos não-lineares se manifestam. Para um tempo τ maior que o tempo característico de relaxação T_1 , o estado estacionário é alcançado e a transmitância apresenta tanto efeitos lineares como não-lineares. Na Figura 3.3, é exibida a evolução temporal da intensidade do feixe medido pelo detector de campo distante ($z \rightarrow \infty$) e captada por um osciloscópio, para várias posições de uma amostra com resposta não-linear positiva. O sistema (computadorizado) mede as intensidades do feixe em $t = 0$, logo quando o chopper é aberto e em $t = \tau$. Deste modo, calcula a razão de tais intensidades, ou seja, a transmitância normalizada para cada posição da amostra $T_N(z) = \frac{I(z,\tau)}{I(z,0)}$.

Na técnica de varredura Z resolvida no tempo é possível usar pulsos curtos ou longos, de maneira que seja possível investigar uma automodulação de fase do feixe que tenha origem em um fenômeno físico cujo intervalo de saturação varie desde alguns picosegundos, até

Figura 3.3: Evolução temporal da intensidade medida pelo detector no campo distante e assistida por um osciloscópio para uma amostra com resposta óptica não-linear positiva. (a) Representação da variação da intensidade medida pelo detector no campo distante à medida que a amostra é deslocada em torno da posição focal ($z = 0$). (b) Representação da variação da intensidade vista no osciloscópio.



Fonte: O autor, 2015.

dezenas de milissegundos [115]. Quando a automodulação de fase do feixe tem origem em efeitos puramente térmicos, a variação na intensidade do feixe atinge o estado estacionário na escala de milissegundos. Em particular, diz-se que há a formação de uma lente térmica na amostra associada com a conversão da energia absorvida do feixe em calor [116]. Neste caso, a técnica de varredura Z resolvida no tempo permite obter os parâmetros termo-ópticos que caracterizam a amostra de interesse, tais como a taxa de variação térmica do índice de refração e a difusividade térmica [117]. Nas próximas seções, faremos uma breve revisão fenômeno de lente térmica e do modelo usado para descrevê-lo.

3.2 Modelo de Lente Térmica

Em 1964, Gordon et al. [118] introduziram amostras líquidas orgânicas em uma cavidade laser de He-Ne. Observou-se que as amostras, após absorver a luz laser, apresentavam um aquecimento na região iluminada e que o diâmetro do feixe era alterado. O aquecimento fazia com que a amostra induzisse a focalização ou desfocalização do feixe, comportando-se como uma lente. Tal efeito foi nomeado de lente térmica (LT). Este fenômeno também foi observado em experimentos realizados extra-cavidade.

Gordon et al. e Hu et al. [116] formularam uma teoria para descrever tal efeito considerando que as mudanças no índice de refração e temperatura mudam parabolicamente com o raio, comportando-se como uma lente fina e finita. Por isso, o modelo em questão foi denominado como "modelo parabólico". Contudo, tais mudanças não são parabólicas fora da área de excitação. Com isso, apesar de fornecer uma boa aproximação (qualitativa) para o comportamento geral da lente térmica, o modelo só é válido para amostras pouco absorvedoras e finas. Para as demais amostra, o modelo parabólico não é adequado

para descrever o fenômeno de lente térmica. O modelo mais utilizado atualmente foi introduzido por Sheldon et al. [119] e considera as aberrações da lente usando a teoria de difração para encontrar a intensidade no centro do feixe num campo distante após ter atravessado a amostra. Este foi chamado de "modelo aberrante", uma vez que inclui os efeitos de aberração da lente, tornando a análise do fenômeno de lente térmica mais precisa.

Em linha gerais, o fenômeno de lente térmica pode ser descrito como segue. Ao excitar uma amostra com um feixe gaussiano, esta absorve a energia do feixe, produzindo um aquecimento na região iluminada cujo calor se difunde radialmente pela amostra. Em função do aquecimento, surge uma variação no índice de refração com a temperatura, que tende a alterar o caminho percorrido pelo laser. Como consequência, há auto-focalização ou auto-defocalização do feixe na amostra, que se comportará como uma lente. O tempo de formação de tal lente é da ordem de milissegundos, tempo necessário para que o equilíbrio térmico e o estado estacionário sejam estabelecidos. Na maioria dos líquidos, por exemplo, o índice de refração muda com a temperatura devido a uma diminuição da densidade na região iluminada. Com isso, não-linearidades oriundas de efeitos térmicos são geradas e desta forma, com o uso do modelo de lente térmica, podemos obter diversas propriedades termo-ópticas dos materiais, tais como a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT), a condutividade térmica (k), o coeficiente de absorção óptica (α) e a difusividade térmica (D) [120]. Em geral, utilizamos o aparato de lente térmica quando queremos investigar efeitos não-lineares advindos de processos térmicos. Para isso usamos pulsos laser longos ou com alta taxa de repetição [115]. Adiante, iremos abordar o modelo teórico de lente térmica usado em nosso trabalho.

3.2.1 Modelo teórico de Lente Térmica

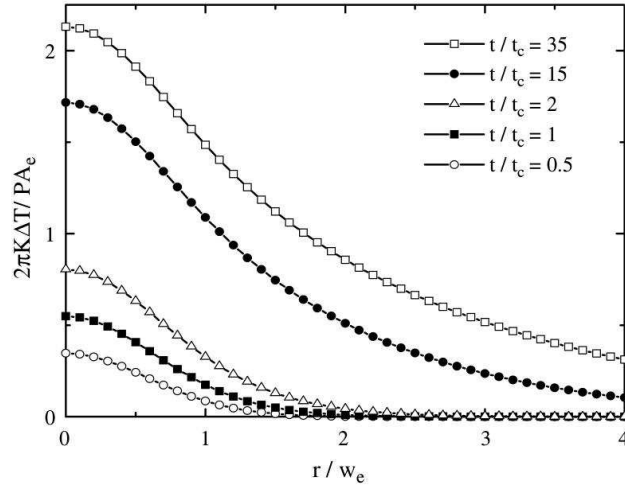
Conforme já citamos, o efeito de lente térmica decorre do aquecimento local da amostra gerado pela absorção de parte da energia do feixe laser gaussiano incidente sobre a mesma, gerando uma lente térmica, cujo tempo característico de formação é dado por [121]:

$$t_c = \frac{w^2(z)}{4D} \quad , \quad (3.6)$$

onde w é a cintura do feixe laser na posição z e D a difusividade térmica da amostra. Na Figura 3.4, temos o perfil de temperatura gerado por um feixe gaussiano no modo fundamental. O calor se difunde radialmente na amostra, de maneira que a variação de temperatura $\Delta T(r, t)$ é mais elevada no centro desta que na borda, possuindo um perfil transversal, como pode ser constatado nesta mesma figura. Além disso, a temperatura, inicialmente, aumenta muito rapidamente com o tempo e tende a atingir um valor estacionário para $t \gg t_c$. Neste caso, $\Delta T(r, t)$ é medida em unidades de $\frac{PA\alpha}{2\pi k}$, com k sendo a condutividade térmica, P a potência de excitação, α o coeficiente de absorção e w o raio do feixe na amostra.

Conforme já comentamos na seção anterior, a inserção do efeito de aberração da lente térmica ao modelo parabólico, torna a descrição teórica mais precisa. Por tal motivo, o modelo de lente aberrante foi escolhido para a descrição teórica de alguns resultados

Figura 3.4: Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ da lente térmica em função do raio do feixe r , para várias frações do de tempo, $\frac{t}{t_c}$, onde t_c é o tempo de formação da lente.



Fonte: Silva, C. J., 2006 [121].

obtidos nesta tese, conforme veremos em capítulos posteriores.

Através da difusão de calor em um meio isotrópico, é possível obter uma expressão para a distribuição radial de temperatura. De posse desta, podemos calcular a variação térmica do índice de refração e, por consequência, a distorção de fase na amostra. Usando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, é possível determinar a expressão para a intensidade do feixe no campo distante após ter passado pela amostra, dependente da posição da amostra z e do tempo transiente t [122, 121]:

$$\frac{I(0) - I(\infty)}{I(\infty)} = -1 + \left\{ 1 - \theta t g^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) + \left[\frac{\theta}{2} t g^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1 + \gamma^2}{9 + \gamma^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (3.7)$$

e

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} t g^{-1} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2) \frac{t_c}{2t}} \right] \right\}^2, \quad (3.8)$$

onde $\gamma = z/z_c$, com $z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ sendo a distância confocal. A diferença de fase induzida pela lente térmica, θ , entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_0$ é dada por:

$$\theta = 2.303 \frac{P_{abs}}{k\lambda} \alpha \left(\frac{-dn}{dT} \right). \quad (3.9)$$

Aqui, k é a condutividade térmica e esta pode ser relacionada a difusividade térmica por $k = \rho c D$ com ρ sendo a densidade na amostra e c o calor específico. Além disso, λ representa o comprimento de onda do feixe incidente, enquanto α corresponde ao coeficiente de absorção linear e $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente termo-óptico da amostra. P_{abs} é a potência absorvida, dada por:

$$P_{abs} = P \frac{(1 - R)[1 - \exp(-\alpha L)]}{[1 - R \cdot \exp(-\alpha L)]} , \quad (3.10)$$

onde L é a espessura da amostra e R é o coeficiente de reflexão que pode ser determinado a partir do valor do índice de refração do material, $R = \left[\frac{(n-1)}{(n+1)} \right]^2$. A equação 3.10 pode ser reescrita como $P_{abs} = P [1 - \exp(-\alpha L)]$ para amostras pouco absorvedoras e com $n < 2$.

A partir da equação 3.7, é possível notar que a posição da amostra na qual há uma resposta máxima é $\sqrt{3}Z_c$. Nesta posição, a mudança total na intensidade no centro do feixe pode ser calculada como [122, 123]:

$$\frac{\Delta I}{I} = -1 + \left[1 - \theta t g^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]^{-1} . \quad (3.11)$$

Como já citamos acima, podemos usar o modelo de lente térmica para interpretar os dados obtidos na técnica de varredura Z resolvida no tempo. No entanto, é importante se assegurar que os efeitos observados são de origem térmica. Um boa maneira de avaliar isto é determinar a separação entre o pico e vale da curva característica de varredura Z, Δz_{PV} . Quando $\Delta z_{PV} \approx 3,4z_c$, podemos assegurar que as distorções observadas no feixe são de origem térmica e o modelo de lente térmica pode ser usado na análise dos dados experimentais.

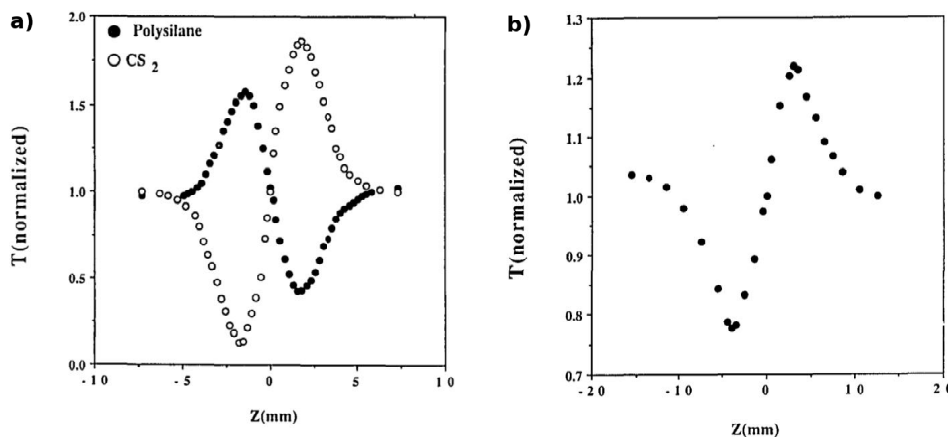
3.2.2 A Técnica de Lente Térmica Aplicada a Polímeros

Devido as notáveis propriedades, os polímeros têm se tornado fortes candidatos a aplicações em fotônica. Os polímeros naturais tem ganhado destaque devido ao baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade e biocompatibilidade. Eles podem atuar como agentes redutores na síntese de alguns materiais e na redução da aglomeração de metais. Além disso, eles podem ser modificados estruturalmente visando aplicações específicas, de forma que é fundamental a caracterização as propriedades termo-ópticas destes sistemas, especialmente quando deseja-se usá-los em dispositivos eletro-ópticos.

Os primeiros estudos acerca das propriedades ópticas não-lineares de polímeros usando a técnica de Z-Scan e Lente térmica surgiram no início da década de 90. Um dos primeiros trabalhos foi publicado em 1991 por Yang et al [124]. Neste estudo, a técnica de Z-scan atuou como uma alternativa para mensurar a susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ da amostra. Outro objetivo era obter o sinal de tal parâmetro já que nenhum estudo anterior houvera analisado em amostras de polímeros do tipo polisilano. Yang realizou a medidas das não-linearidades ópticas em dois comprimentos de onda $532nm$ e $1064nm$. O índice de refração não-linear revelou-se positivo quando a excitação do laser incidente era em $532nm$, devido a ressonância de plasma, conforme pode ser observado na Figura 3.5(a), devido a configuração pico-vale da transmitância normalizada. Ao dobrar o comprimento de onda do laser de excitação para $1064nm$, este índice se torna negativo devido a processos eletrônicos, conforme vemos na Figura 3.5(b), a partir da configuração invertida em relação a situação anterior, onde a curva da transmitância normalizada é representada por um vale seguido de um pico.

Alguns estudos de varredura z resolvida no tempo em polímeros ajudaram a elucidar

Figura 3.5: (a) Curva característica da transmitância normalizada para experimentos de varredura Z , realizados em uma solução de polisilano a $0.5M$ de concentração (círculos preenchidos). Aqui o comprimento de onda da excitação foi de $532nm$. A curva de calibração da amostra teste, CS_2 , também é exibida (círculos abertos). (b) Curva característica da transmitância normalizada para experimentos de varredura Z , realizados em uma solução de polisilano, excitada por um laser comprimento de onda da excitação foi de $1064nm$.

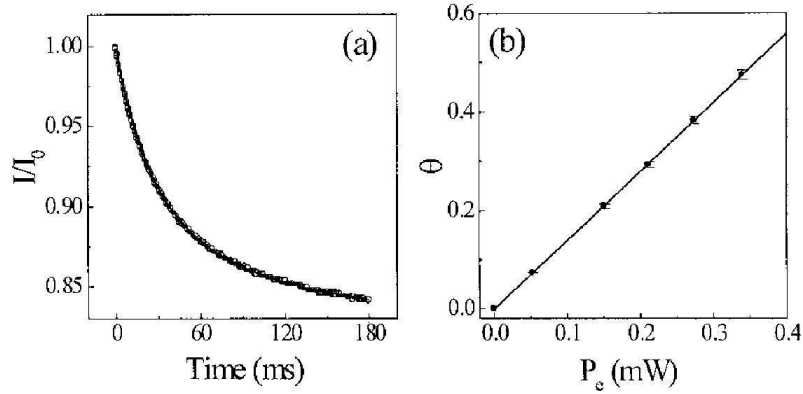


Fonte: Adaptado de Yang, L. et al., 1991 [124].

a dependência do comportamento destes materiais como função da taxa de repetição do feixe laser ou da frequência do chopper. Estudando amostras poliméricas formadas por uma mistura de PVA (poliacetato de vinila) e PANI (polianilina), Pilla e colaboradores [115] mostraram que a separação pico-vale, Δz_{pv} , dependia da frequência do chopper: $\Delta z_{pv} = 1,7z_c$ para frequências altas do chopper, indicando que o fenômeno tinha origem eletrônica; $\Delta z_{pv} = 3,4z_c$ para frequências baixas do chopper, indicando que o processo era de origem térmica. Neste último caso, o modelo de lente térmica foi utilizado na análise dos dados experimentais, obtendo assim valores para a difusividade térmica D , coeficiente termo-óptico $\frac{dn}{dT}$ e o coeficiente de temperatura de mudança do comprimento do caminho óptico $\frac{dS}{dT}$ próximos aos já encontrados na literatura. Na Figura 3.6(a), temos o sinal do transiente de lente térmica da amostra polimérica formada por PVA/PANI. Através do ajuste teórico desta curva, foram obtidos os valores da diferença de fase θ e da difusividade térmica D . Na Figura 3.6(b), observa-se que a diferença de fase aumenta linearmente com a potência, conforme prevê a equação 3.9.

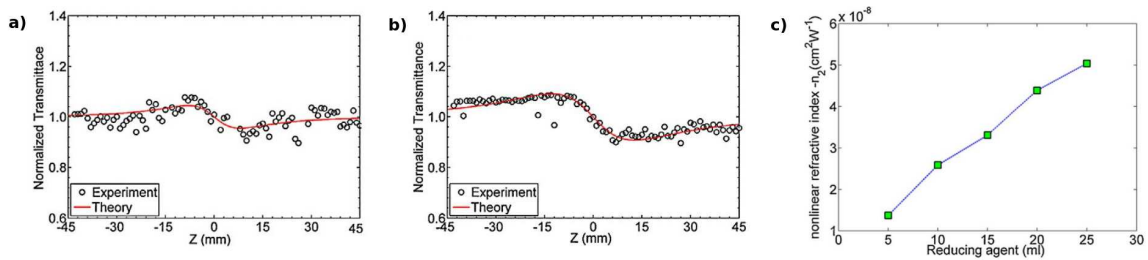
Nos últimos anos, um polímero natural tem ganho destaque, a quitosana. Como já citamos no capítulo 1, trabalhos recentes voltam-se para a compreensão das propriedades físicas e químicas da quitosana dopada com nanopartículas metálicas. Faraji e colaboradores [125] investigaram as propriedades ópticas não-lineares como índice de refração n_2 e coeficiente de absorção α para diversas concentrações de nanopartículas de prata em soluções de quitosana, como mostram as Figuras 3.7(a) e (b). Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o módulo de n_2 tende a aumentar linearmente com o aumento da quantidade de agente redutor, e por consequência, com a diminuição da concentração, como mostra a Figura 3.7(c). Embora este estudo traga informações interessantes sobre

Figura 3.6: (a) Transiente da intensidade do feixe, medida no campo distante, para uma amostra polimérica de PVA/PANI, excitada por laser em para uma potência $\lambda = 820nm$. (b) Diferença de fase, θ , como função da potência do laser incidente.



Fonte:Pilla, V. et al., 2002 [115].

Figura 3.7: Curvas de varredura Z (Z-scan) para a transmitância normalizada de nanopartículas de prata em solução de quitosana usando um laser em $532nm$ sendo a) para $5ml$ de agente redutor N_2H_4 e b) para $20ml$ do mesmo agente. Em c) temos o índice de refração não-linear como função da quantidade de agente redutor.



Fonte: Adaptado de Faraji, N. et al., 2014 [125].

como o índice de refração não-linear depende do agente redutor e da concentração de nanopartículas, não há um estudo sobre como as propriedades termo-ópticas da solução de quitosana dependem da concentração de nanopartículas. Este tipo de informação é relevante, uma vez que soluções ou gel de quitosana contendo nanopartículas de prata são usadas no tratamento de alguns tipos de câncer [126, 127, 128], o que pode abrir a possibilidade de realizar trabalhos voltados ao aquecimento de tecidos cancerosos.

4

Materiais e métodos experimentais

Nos capítulos anteriores, foi realizada uma breve abordagem sobre a fenomenologia dos polímeros, dando uma ênfase especial às propriedades físico-químicas da quitosana. Mais especificamente, foi realizada uma revisão da literatura dedicada à investigação de como as propriedades físicas deste polímero são alteradas a partir da adição de corantes e nanopartículas metálicas. Em sequência, foi apresentada a fenomenologia do fenômeno de molhagem, assim como as principais teorias utilizadas em sua descrição. Em conjunto, tal teoria aliada a descrição de algumas técnicas usadas na caracterização das propriedades termo-ópticas de meios fluidos, que serão apresentadas nos próximos capítulos, formam uma base sólida para descrever e compreender como a presença de nanopartículas modifica as propriedades morfológicas, térmicas e interfaciais de sistemas baseados na quitosana.

Este capítulo é voltado à descrição dos procedimentos experimentais utilizados na execução deste trabalho. Em particular, serão apresentados os métodos para a preparação das amostras investigadas neste trabalho. É importante salientar que todo trabalho foi executado nas dependências do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, usando grande parte da infraestrutura multi-usuária existente nos laboratórios de Líquido Anisotrópicos e Polímeros, Fluidos Complexos e Materiais.

4.1 Materiais

A partir de agora será detalhada a preparação das amostras e procedimentos de limpeza utilizados em nosso trabalho. Boa parte da metodologia da preparação das amostras foi desenvolvida neste trabalho a partir de observações e de testes para verificar qual seria o procedimento mais adequado para obter amostras com alguns pré-requisitos exigidos pelas técnicas experimentais utilizadas. Por exemplo, a técnica de tensiometria óptica requer que os filmes usados como substratos durante o processo de deposição de gotas sejam planos e livres de impurezas que possam mascarar ou introduzir erros nos resultados obtidos. Para reduzir este tipo de problema, os filmes poliméricos a base de quitosana foram formados sobre superfícies vítreas, previamente limpas.

4.1.1 Preparação do gel de quitosana

Na elaboração do gel de quitosana, foi utilizada quitosana em pó com grau de deacetilação de cerca de 85%, massa molecular entre 100.000 e 300.000 e fabricada pela Acros Organics. Para a obtenção de 5 mL de tal gel, foi preparada uma solução de 5,0 mL de água destilada, 72 μL de Ácido Acético, CH_3COOH (Dinâmica) com concentração de 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e adicionado a essa solução 0,05 g de quitosana. A mistura foi então agitada por 48 h até a completa dissolução do biopolímero [129]. Todos os compostos foram usados como recebidos, sem nenhuma purificação adicional.

4.1.2 Preparação da solução de quitosana dopada com nanopartículas de prata

Para obter a solução de quitosana dopada com nanopartículas de prata, medimos a quantidade em porcentagem de massa de nanopartículas de prata (Sigma-Aldrich) e adicionamos a 1,5 mL de solução de quitosana. Foram usadas nanopartículas de prata em pó, com diâmetro médio de 100 nm, tendo PVP como agente estabilizante. Agitamos o conjunto de 3 a 5 horas em banho ultrasônico, uma vez que o tempo de sonicação para obter uma solução homogênea depende da concentração: quanto maior for a concentração de nanopartículas mais tempo será necessário até a completa mistura das nanopartículas de prata na solução de quitosana. A concentração percentual em massa de nanopartículas foi variada de 0 a 1 %.

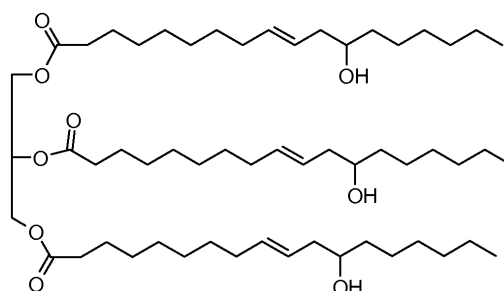
4.1.3 Fluidos testes

Óleo de mamona

O óleo de mamona é um óleo vegetal extraído da mamona, de alta viscosidade 0,96 g/cm^3 e forte odor. É formado principalmente pelo ácido ricinoléico, um ácido graxo importante em diversas aplicações na indústria. Devido a sua alta viscosidade, este fluido tende a se espalhar lentamente quando depositados sobre superfícies de interesse. O óleo de mamona possui moléculas anfífilas, com cauda apolar e cabeça polar, conforme podemos constatar através da estrutura química apresentada na Figura 4.1. O óleo foi cedido pelo Laboratório de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas. Tal óleo foi usado como fluido a ser gotejado em filmes a base de quitosana por não ser capaz de dissolver os filmes investigados nesse trabalho e por não haver estudos dedicados à investigação do fenômeno de adesão de ácidos graxos sobre superfícies poliméricas. Devemos frisar que inicialmente foram realizados testes com glicerol e água, que em geral são utilizados para em tais casos. Contudo, houve a interação dos fluidos com os filme poliméricos, inviabilizando assim o uso destes.

Um outro motivo para tal escolha é que diversos trabalhos na literatura retratam o uso do óleo de mamona como um agente de encapsulamento na síntese de nanopartículas de prata e ouro devido ao grupo carboxílico [130, 131].

Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura química do óleo de mamona, que é constituída por uma cauda apolar e cabeça polar, ou seja, possui moléculas anfifílicas.



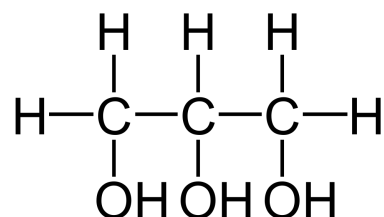
Fonte: Campbell et al. [132], 2012.

Glicerol

O glicerol é um líquido viscoso, sem cor, sem cheiro e com um gosto adocicado. É derivado de matérias primas naturais e petroquímicas. O nome glicerol vem da palavra grega glykys, que significa doce. Frequentemente, há uma referência da glicirina e glicerol como sendo substâncias equivalente. Contudo, a glicirina é a solução comercial do glicerol em água. O Glicerol é uma das substâncias químicas mais versáteis e valiosas, sendo solúvel em água e álcool e ligeiramente solúvel em alguns solventes como o éter e insolúvel em hidrocarbonetos. A densidade do glicerol é de cerca de 1.261 g/cm³ a temperatura ambiente. O glicerol é muito utilizado com ingrediente em cosméticos, produtos de higiene pessoal, formulações farmacêuticas e em produtos do gênero alimentício [133].

Em adição, o glicerol é altamente estável sob condições normais de armazenamento, compatível com vários outros compostos químicos, não irrita a pele, e não prejudica o ambiente. A estrutura química do Glicerol é dada na Figura 4.2:

Figura 4.2: Estrutura química do glicerol.



Fonte: O autor, 2015.

4.1.4 Limpeza de substrato

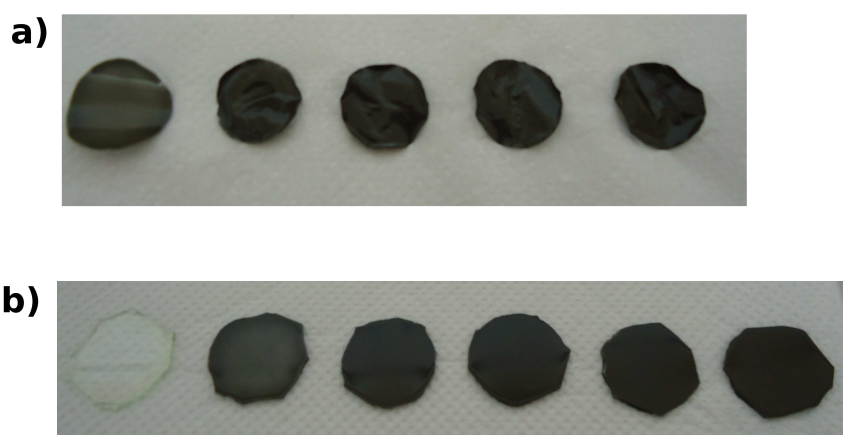
Dois substratos sólidos foram usados como suporte dos filmes de quitosana: vidro soda lime (o mesmo utilizado em vidraças e garrafas), e película polimérica de retroprojeção. Em ambos os casos, os substratos devem ser cortados em formato circular, a fim de

obter filmes mais homogêneos. Para a limpeza dos substratos, foi realizada uma lavagem vigorosa com água e detergente neutro. A secagem dos substratos foi realizada com um secador e os substratos limpos foram armazenados à vácuo.

4.1.5 Preparação dos filmes poliméricos a base de quitosana e prata

Foram produzidos dois tipos de filmes: um depositado sobre um substrato de vidro e outro sobre um substrato polimérico. Neste último, o filme tinha como característica ser destacável, permitindo sua investigação em diferentes técnicas experimentais. Inicialmente, foi realizada a limpeza dos substratos conforme foi descrito na subseção anterior. Os substratos circulares possuíam cerca de 1.5 cm de diâmetro e foram depositados sobre eles 1,0 mL do fluido polimérico de quitosana com nanopartículas de prata. Este volume tende a formar uma grande gota no substrato, de forma que qualquer inclinação tende danificar o processo de deposição do biopolímero. As gotas sobre o substrato circular foram armazenadas por uma semana em ambiente controlado, contendo sílica gel para que ocorresse a completa evaporação do solvente e o filme polimérico a base de quitosana fosse formado. Os filmes resultantes tinha cerca de 10 μm de espessura. Na Figura 4.3 temos as imagens dos filmes livres destacados (a) e sobre superfície de vidro (b), para diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

Figura 4.3: (a) Imagens dos filmes livres destacados para as concentrações em massa de nanopartículas de prata: $c = 0,1\% \text{wt.}$, $c = 0,2\% \text{wt.}$, $c = 0,4\% \text{wt.}$, $c = 0,8\% \text{wt.}$ e $c = 1,0\% \text{wt.}$. A concentração aumenta da esquerda para direita. (b) Filmes depositados sobre superfície vítrea, para diferentes concentrações em massa de nanopartículas de prata: $c = 0\% \text{wt.}$, $c = 0,1\% \text{wt.}$, $c = 0,2\% \text{wt.}$, $c = 0,4\% \text{wt.}$, $c = 0,8\% \text{wt.}$ e $c = 1,0\% \text{wt.}$. Mais uma vez, a concentração aumenta da esquerda para direita.



Fonte: O autor, 2015.

Nos filmes livres (destacáveis) observamos que quanto maior o percentual de nanopartículas de prata, maior era a fragilidade dos filmes, que se tornavam mais quebradiços.

Outro fato interessante é que sobre a superfície de vidro, havia um gradiente radial de concentração nos filmes formados. Mas isto só é visível em baixas concentrações.

4.2 Métodos

A fim de conhecer um maior número de propriedades das nossas amostras, diversas técnicas experimentais foram empregadas neste trabalho. Dentre elas podemos citar a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microscopia de força atômica (AFM), a tensiometria óptica, espectroscopia UV-VIS e infravermelho, bem como a difração de raios X. Com este vasto leque de técnicas foi possível obter uma rica caracterização das amostras.

4.2.1 Espectro de absorção

Nas medidas de espectroscopia na região do espectro do visível e ultravioleta, foi usado um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo MultiSpec 150, com o objetivo de identificar sinais de formação de aglomerados de nanopartículas na matriz de quitosana. Amostras usadas em tais medidas eram fluidos de quitosana dopada com diversas concentrações de nanopartículas de prata.

4.2.2 Espectro de raios X

Estudos de difração de raios X foram realizados através de um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-600. A fonte de radiação foi de Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com a ddp variada de 5 a 70 kV e 30 mA. O ângulo de difração era contido no intervalo de 5 a 70° e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (22°C). Esta investigação foi feita em filmes livres a base de quitosana, contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata.

4.2.3 Microscopia de varredura eletrônica MEV

A morfologia superficial dos filmes poliméricos foi explorada a partir do uso de um microscópio de varredura eletrônica (MEV) Shimadzu Super Scan SSX 550, no modo alto vácuo. As medidas foram efetuadas em filmes livres a base de quitosana.

4.2.4 Microscopia de força atômica AFM

A morfologia dos filmes de compósitos prata-quitosana foi caracterizada por um microscópio de força atômica da Nanonics modelo Multiview 1000TM. Foi usada uma ponteira de silicone (frequência ressonante $f=300\text{kHz}$, constante de mola $k = 35 \text{ N/nm}$, App-Nano), operando no modo "tapping". A área de varredura foi de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, com 512×512 pixels de imagem para determinar a rugosidade na escala nano. A rugosidade

superficial foi caracterizada com o microscópio de força atômica em termos de altura média (Ra), da raiz quadrática média da rugosidade (Rms) e da altura média (Ha) usando WSXM software [134].

4.2.5 Espectroscopia de transformada de Fourier no Infravermelho - FTIR

Com o intuito de estudar as mudanças químicas e estruturais nos filmes a base de quitosana associados com a adição de nanopartículas de prata, o espectro FTIR foi gravado usando um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21, numa região de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . Filmes livres (destacáveis) foram preparados e todos os espectros foram gravados no modo transmissão em intervalos de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Nestas medidas, não foi empregado o KBr (Brometo de Potássio).

4.2.6 Tensiometria Óptica

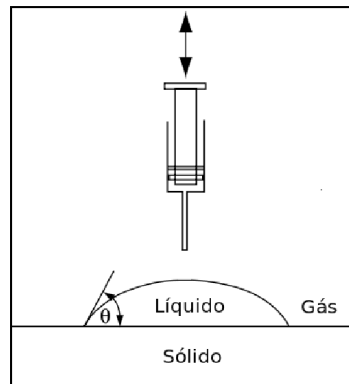
O primeiro método para medir a tensão superficial foi obtido por Tate em 1964, muito semelhante ao método da gota pendante o qual iremos detalhar mais adiante. Após isso, diversos outros métodos foram criados, tais como ascensão capilar, placa de Wilhelmy e a tensiometria óptica [80]. Esta última é a mais utilizada devido à simplicidade do método. A tensiometria óptica analisa o formato da gota líquida a qual deseja-se investigar, quando depositada sobre um substrato sólido ou líquido. Para isso, é utilizado um equipamento chamado goniômetro ou tensiômetro, formado por um câmera para capturar a imagem da gota e um software para realizar o tratamento dos dados.

Através da imagem, o software calcula o perfil da gota e tenta reproduzi-lo com uma curva teórica que melhor se ajusta aos dados experimentais. Esta pode ser calculada pelo software através de três métodos: de Young-Laplace, Polinomial ou Bashforth/Adams. O método é selecionado pelo operador. A escolha do método depende se o ângulo de contato é estático ou dinâmico (ou seja, se a medida é realizada com a gota em repouso ou em movimento), da densidade e da simetria da gota. Em nosso experimento escolhemos o método de Young-Laplace, já que é o mais utilizado e reproduz bem os dados experimentais. Com este equipamento, é possível medir o ângulo de contato, a tensão superficial e volume da gota através de duas técnicas: Gota pendante e medida do ângulo de contato.

Na medida do ângulo de contato, a gota é depositada sobre uma superfície sólida via seringa, conforme a Figura 4.4. O perfil da gota é então fotografado e armazenado no computador. O software calcula as dimensões da gota, traça a tangente do perfil da gota próximo ao ponto de contato das três fases (sólido, líquido e gás) e com isso estima o valor do ângulo de contato θ . Em nossas medidas, tal ângulo refere-se ao de equilíbrio quando a gota está estática e ao de avanço quando a gota está espalhando na superfície.

Na verdade, o software mede os ângulos de contato da esquerda e direita, e a média destes é o ângulo θ . Com o método de Young-Laplace, o software gera uma curva teórica que melhor se ajusta ao perfil da gota, fornecendo assim a tensão superficial, o ângulo de contato e o volume da gota. Entretanto, o substrato sólido deve ser plano e homogêneo [80].

Figura 4.4: Esquema do experimento do ângulo de contato, onde o líquido é adicionado via seringa e o perfil da gota é fotografado.



Fonte: Goodwin [135].

Para realizar tal experimento, alguns cuidados necessitam ser tomados. Caso o líquido utilizado evapore, deve-se colocar a gota em uma câmara contendo uma atmosfera saturada do fluido (pode ser um gás ou um outro líquido que não se misture com o seu fluido teste), já que a maioria dos modelos teóricos que descrevem o fenômeno não contemplam a evaporação. Além disso, a superfície deve estar limpa e lisa, sem contaminantes, não-homogeneidades ou sobressaliências. Estes fatores podem alterar os resultados e causar a histerese do ângulo de contato.

O fenômeno de molhagem na superfície dos filmes a base de quitosana foram investigados pelo uso da técnica de tensiometria óptica. Gotas de óleo de mamona foram depositadas sobre o filme de compósito quitosana-prata e a dinâmica do ângulo de contato foi automaticamente adquirida por meio de um tensiômetro óptico Theta (Attension Instruments). A evolução temporal do ângulo de contato foi determinada a partir da análise digital das imagens da gota de óleo de mamona que foram capturadas no intervalo de 4 ms. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente ($T \approx 22^\circ\text{C}$) e o procedimento foi repetido pelo menos 10 vezes para cada concentração de nanopartículas de prata. Vale frisar novamente que o óleo de mamona foi escolhido por não interagir com as amostras em questão.

Realizamos também medidas de ângulo de contato em filmes a base de quitosana, dopados com nanopartículas de prata e bombeados previamente com luz laser em um aparato experimental a parte. As amostras investigadas foram filmes poliméricos a base de quitosana com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata (100 nm de diâmetro) e depositados sobre uma superfície vítrea, já que a técnica de tensiometria óptica exige uma superfície plana. Um dos lasers utilizados foi o nitrogênio VSL 337ND-S da Spectra Physics, pulsado, de comprimento de onda de 337 nm, 400 μJ de energia por pulso, 7,2 mW de potência, frequência de 0,80645 Hz e duração de 4 ns por pulso. Nesta configuração, uma lente biconvexa de 3,5 cm de foco foi usada, de forma que a distância lente-amostra era de 20,2 cm e a distância laser-lente foi de 11 cm. Em uma outra configuração, usamos o

laser Verdi V6 da Coherent, com comprimento de onda de 532 nm. Uma lente biconvexa de 3,5cm de foco foi usada e foi distância lente-amostra de 14,5 cm. Dois regimes de irradiação foram realizados com o uso do laser Verdi: (i) irradiamos a amostra por um tempo de exposição ao laser fixo de 60 s e variamos a potência do laser; (ii) fixamos a potência do laser em 8,2 mW e variamos o tempo de incidência da luz laser na amostra.

Nos próximos capítulos, serão apresentados os principais resultados obtidos ao longo da pesquisa, onde foram caracterizados os efeitos da adição de nanopartículas de prata sobre as propriedades termo-ópticas, morfológicas e interfaciais da quitosana.

5

Propriedades termo-ópticas de soluções de quitosana e nanopartículas de prata

O estudo do transporte de calor é um problema de longa data. Desde meados de 1950, há uma necessidade de obter sistemas mais eficientes de transferência de calor. Com isso, desde esta época, há um grande número de artigos nesta área. Atualmente, há uma busca pela minimização de impactos ambientais e redução do consumo de energia nos processos industriais. A troca de calor é uma das etapas mais importantes em processos industriais e a elevação na performance deste passa pela otimização da condutividade térmica dos materiais [136]. Os fluidos comuns, como água, usados na indústria, em geral, apresentam baixa condutividade térmica quando comparados aos sólidos. Tentou-se então adicionar partículas com boa condutividade a estes fluidos com diâmetro da ordem de micro e milímetros, porém a aplicabilidade não era viável devido a baixa estabilidade dos fluidos. Em 1995, Choi [137] propôs então a adição de nanopartículas aos fluidos, como metais, da ordem de nanômetros (1 a 100 nm), originando os chamados nanofluidos. Pequenas quantidades de nanopartículas geraram melhoras dramáticas nas propriedades térmicas dos fluidos. Em nanopartículas de cobre em água, o aumento na condutividade é de quase 50 % para concentração volumétrica de 0,3 % de cobre [138]. Os nanofluidos possuem sua aplicabilidade bem variada. Eles podem ser usados em evaporadores e condensadores de ar-condicionados, lubrificantes, fluidos hidráulicos, aquecedores solares, prediais e industriais, sistemas de resfriamento micro-eletrônico, coletores solar, canos de aquecimento, entre outros. Já em reatores nucleares, os nanofluidos são empregados na redução dos picos de temperatura nas paredes resfriadas com a geração de uma distribuição uniforme de temperatura, assegurando sistemas de transferência de calor mais compactos com um menor gasto de energia [139].

Trabalhos recentes investigam a melhoria da transferência de calor com a adição de nanopartículas, com o foco no uso de metais e óxidos metálicos. Os fluidos base mais usados são água, etileno glicol e propileno glicol [138, 140, 141, 142]. Os estudos abordam as propriedades termofísicas de nanofluidos como densidade, calor específico, condutividade térmica, viscosidade e tensão superficial. Há uma atenção maior nas medidas de condutividade térmica. Mostrou-se que diversos fatores podem influenciar a condutividade térmica dos nanofluidos. A diminuição do diâmetro, uma maior assimetria nas dimen-

sões, bem como o aumento na concentração volumétrica das nanopartículas, em geral aumentam a condutividade térmica dos fluidos [138]. A elevação da temperatura acarreta um aumento no movimento Browniano nas nanopartículas, o que acelera o processo de troca de energia, aumentando a condutividade térmica [143, 144]. Os trabalhos relatam ainda uma dificuldade em obter nanofluidos estáveis, com nanopartículas bem dispersas no fluido e não-aglomeradas [138]. A polaridade do solvente também afeta as propriedades dos nanofluidos. Recentemente, Dominguez et al. trabalharam com compostos ternários com dois solventes (dentre eles água e álcool) e nanopartículas de ouro [145]. Neste trabalho, foi demonstrada a influência da polaridade dos solventes e a ocorrência de ciclos térmicos pode ser induzida pela luz branca. Este mesmo autor ainda cita que há uma demanda para investigações do comportamento óptico transmitido com a resposta térmica dos nanofluidos e da contribuição da termodifusão em nanofluidos compostos por misturas de solventes a base de água.

Embora a melhoria do transporte de calor pela adição de nanopartículas já tenha sido amplamente estudada, a fenomenologia do transporte de calor em uma composição ternária não foi abordada. Mesmo em compostos binários, trabalhos que caracterizem as propriedades físicas como as óptica não-linear ou de umedecimento em nanofluidos são escassos. Neste capítulo, vamos estudar as propriedades termo-ópticas de fluidos a base de água, quitosana e nanopartículas de prata. Usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, vamos analisar como adição de nanopartículas de prata afeta a difusividade térmica e o deslocamento de fase do feixe laser incidente.

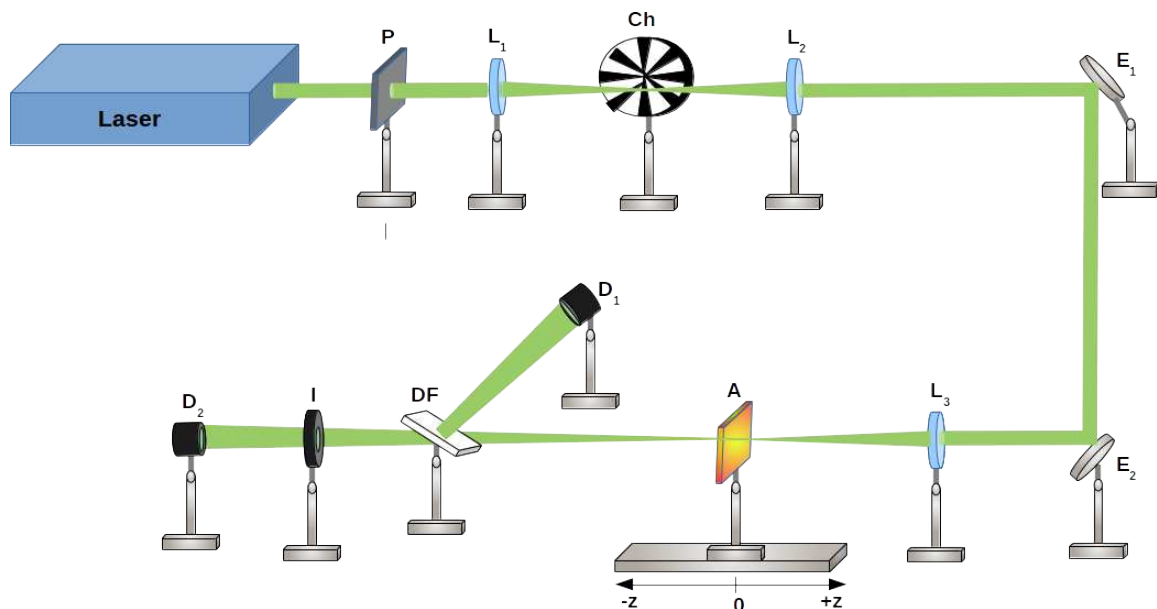
5.1 Aparato experimental

O arranjo experimental utilizado em nossas medidas de varredura Z resolvida no tempo é representado na Figura 5.1. Nossas amostras fluidas poliméricas (A) foram armazenadas em cubetas de quartzo de espessura de 1mm e foram excitadas por um laser Nd:YVO4 Verdi-V6 (Coherent), com comprimento de onda de 532nm e linearmente polarizado na vertical. No laboratório do grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros (GLAP), o feixe laser é multi-usuário e por isso apresenta várias divisões do feixe, usado para excitar diversos experimentos. Afim de garantir a polarização vertical, utilizamos um polarizador (P) Newport, modelo 10LP-VIS-B. Para colimar e reduzir o diâmetro do feixe, montamos um telescópio com lentes (L_1 e L_2) de comprimentos focais distintos ($f_1 = 10$ cm e $f_2 = 5$ cm). O feixe foi modulado mecanicamente utilizando um chopper (Ch) da marca Scitec, com frequência de 7Hz. Este foi situado no foco do nosso telescópio, de forma a garantir um pulso retangular. Espelhos de prata (E_1 e E_2), que absorvem pouco neste comprimento de onda, foram usados para alterar a trajetória do laser e auxiliar no alinhamento do caminho óptico.

Usamos uma lente (L_3) de foco $f = 15$ cm para focalizar o feixe na amostra. A posição da amostra foi controlada por um translador linear ESP301, da Newport. Após a amostra, foi colocado um divisor de feixes para que parte do sinal seja refletido para um detector de referência (D_1) e outra parte para um segundo detector (D_2) situado em campo distante ($z \approx 150$ cm), cujo sinal captado é controlado por uma íris (I), com

diâmetro mínimo de 1 mm. O detector D_1 capta o sinal com as flutuações do laser. Já o D_2 , recebe apenas a parte mais central do feixe, já a íris não permite a passagem de outras partes do feixe. Ao realizar a divisão entre os sinais captados em D_2 e D_1 , eliminamos boa parte das flutuações. Foram usados detectores amplificados da empresa Thorlabs, modelo PDA36A. Para evitar uma possível saturação do sinal medido pelos detectores, foram acoplados aos detectores filtros de densidade neutra. Anteriormente a realização de cada medida, a potência de excitação foi mensurada com um medidor de potência da Newport modelo 1936-C. A aquisição dos dados durante a varredura Z foi feita por um osciloscópio Tektronix, modelo TDS2022B [123].

Figura 5.1: Representação esquemática do arranjo experimental usado na técnica de varredura Z resolvida no tempo, para as medidas de termo-ópticas das amostras de interesse.



Fonte: O autor, 2015.

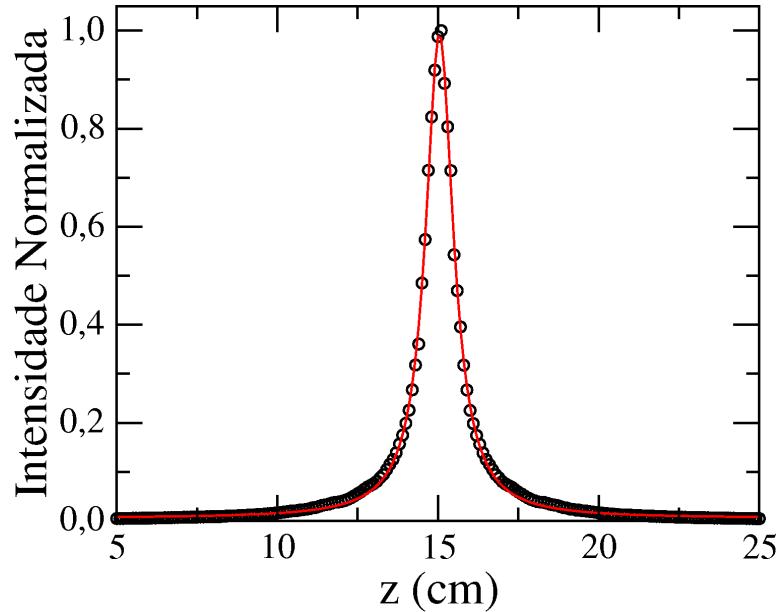
Após a montagem do aparato experimental, é imprescindível realizar medidas de cintura do feixe. Como veremos adiante, sem esta medida não há como obter parâmetros físicos do sistema, tais como a difusividade térmica e o deslocamento de fase do feixe, que são oriundos dos ajustes teóricos.

5.1.1 Medidas da cintura do feixe

Para realizar o ajuste teórico dos dados experimentais, faz-se necessário as medidas do parâmetro confocal e da cintura do feixe. Para isto, usamos um pinhole de $25 \mu\text{m}$ (High-Energy Pinhole Aperture, $25 \pm 2.5 \mu\text{m}$, da empresa Newport, modelo 900PH-25) e um medidor de potência da Newport. O pinhole foi colocado sobre um motor de passo e deslocado ao longo da direção de propagação do feixe. Monitoramos a potência do feixe transmitida pelo pinhole com o medidor de potência para diversas posições, cujo passo

entre cada deslocamento foi de 1 mm. Com isso, obtivemos o gráfico da Figura 5.2 que representa a intensidade transmitida pelo pinhole como função da posição do mesmo.

Figura 5.2: Intensidade normalizada versus a posição do pinhole para um feixe laser com comprimento de onda de 532 nm, focalizado por uma lente de foco $f = 150$ mm. A linha sólida vermelha corresponde ao ajuste dos dados experimentais (círculos pretos) usando a equação 5.1.



Fonte: O autor, 2015.

Os parâmetros desejados foram obtidos através do ajuste teórico do gráfico da Figura 5.2, por meio da seguinte equação:

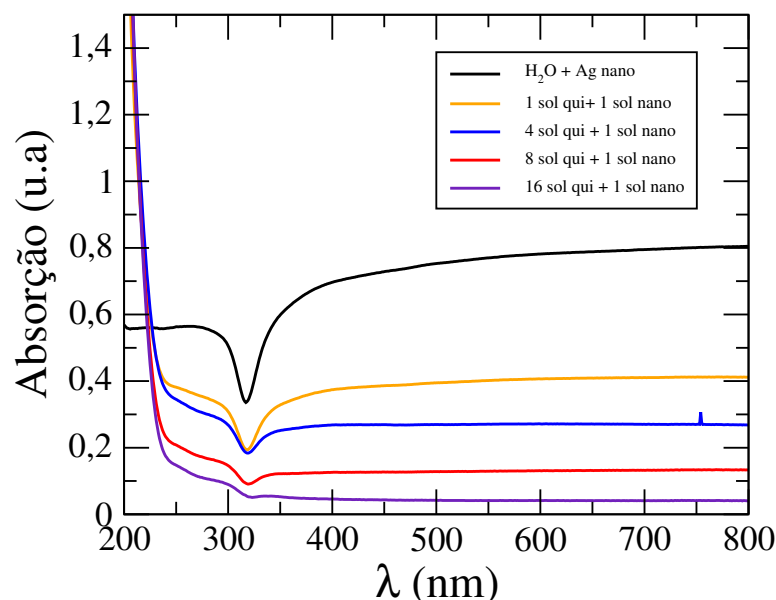
$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.1)$$

onde $I(z)$ é a intensidade do feixe na posição z , I_0 é a intensidade do feixe no foco da lente, z é a posição do pinhole, z_0 é a posição do foco da lente em relação a posição inicial do pinhole e z_c é o parâmetro confocal. Através do ajuste obtivemos $z_c = 10,4 \mu\text{m}$. A partir deste valor, calculamos a cintura do feixe usando:

$$z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (5.2)$$

Assim, o valor da cintura do feixe foi de $w_0 = 41.97 \mu\text{m}$. Uma vez apresentados os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, incluindo a medida da cintura do feixe, na próxima seção serão exibidos os principais resultados obtidos.

Figura 5.3: Espectros de absorção UV de fluidos ternários a base de água, quitosana e nanopartículas de prata. A concentração de nanopartículas de prata foi variada. Não observamos em nossos fluidos os picos correspondentes a absorção de plasma da prata, por conta do forte espalhamento associado com diâmetro das nanopartículas ($d \approx 100$ nm).



Fonte: O autor, 2015.

5.2 Resultados

Nesta parte do nosso trabalho, iremos exibir os resultados para as medidas de absorção e de varredura z resolvida no tempo em amostras ternárias a base de água, quitosana e nanopartículas de prata. No nosso aparato experimental, a frequência do chopper foi de 7 Hz e potência média de excitação foi 3 mW para amostras contendo nanopartículas. Para soluções não-dopadas a base de quitosana, a potência média de excitação foi de 200 mW.

5.2.1 Medidas de absorção

Para melhor compreender os efeitos da radiação laser em nossas amostras, é necessário saber em quais os comprimentos de onda estas absorvem ou exibem a ressonância de plasma. Neste intuito, realizamos medidas de absorção. Os espectros de absorção UV-vis (ultravioleta) para fluidos ternários a base de água, quitosana e nanopartículas de prata são apresentados na Figura 5.3. Diferentes concentrações de nanopartículas de prata foram investigadas. Mais especificamente, foi preparada uma solução com água e nanopartículas de prata, e outra com quitosana e água. As amostras em questão foram obtidas a partir da mistura destas soluções em proporções distintas: a amostra fluida 1 sol qui + 1 sol nano corresponde a uma mistura de 1:1 em volume das soluções de quitosana e de nanopartículas de prata.

Para $\lambda = 312$ nm, é possível observar a ocorrência de um mínimo na absorção dos flui-

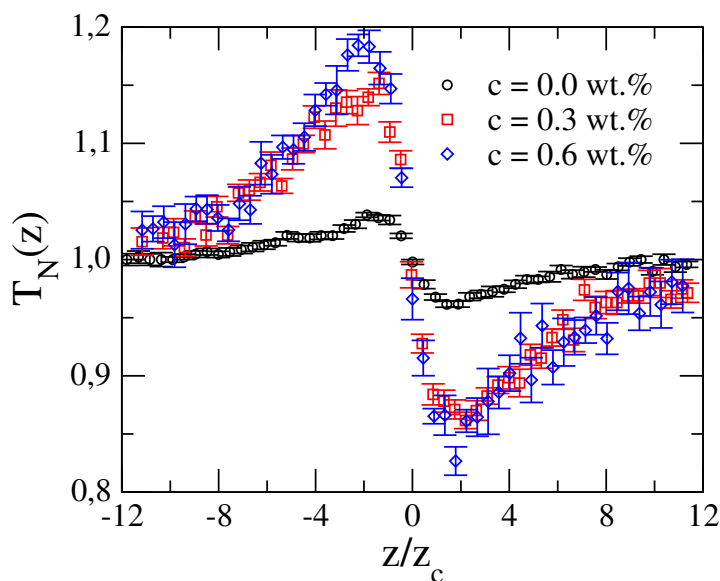
dos, que torna-se mais evidente à medida que a concentração de nanopartículas de prata aumenta. Este comportamento é conhecido na literatura [146], tendo sido associado à redução das partes real e imaginária da função dielétrica das nanopartículas, dependendo da sua dimensão e geometria. A absorção que ocorre abaixo de 320nm é advinda das transições eletrônicas intra-bandas da prata. Devido ao diâmetro de alto valor das nanopartículas de prata usadas em nossos experimentos, cerca de 100 nm, há um forte espalhamento da luz, onde cada nanopartícula atua como um centro espalhador. Por isso vemos linhas suavemente inclinadas, quase que horizontais, para a absorção acima de 400 nm.

Um fato que atrai a nossa atenção é a ausência das típicas bandas de absorção de ressonância de plasma, que ocorrem entre 400 e 700nm. Veremos no próximo capítulo que elas estão presentes nos espectros de absorção de filmes a base de quitosana e prata para concentrações acima de 0,2 %wt. Embora as nanopartículas estivessem bem dispersas nos fluidos a base de quitosana e água, o diâmetro das nanopartículas ($d \approx 100$ nm) dá origem a um forte espalhamento, que tende a mascarar a ressonância de plasma.

5.2.2 Medidas de varredura Z

Nesta seção, vamos examinar as propriedades termo-ópticas de nossas amostras com o auxílio da técnica de varredura Z. Iniciaremos nossa análise pela curva da transmitân-

Figura 5.4: Transmitância normalizada em função da posição Z para fluidos ternários, formados de água, quitosana e nanopartículas de prata. Foram consideradas diferentes concentrações em massa de nanopartículas de prata: $c = 0$ %wt. (círculos pretos), $c = 0,3$ %wt. (quadrado vermelhos) e $c = 0,6$ %wt. (losangos azuis). Note que há um aumento na distância pico-vale da transmitância em $z = 0$ (foco da lente), quando a concentração de nanopartículas de prata é aumentada.

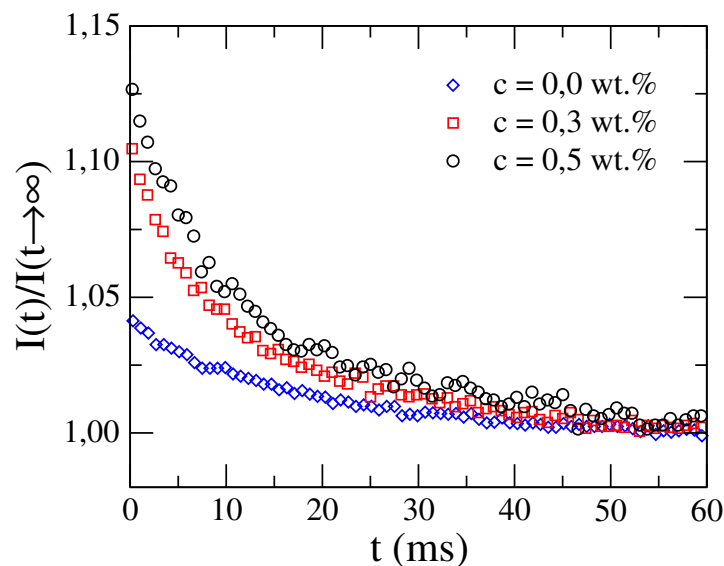


Fonte: O autor, 2015.

cia normalizada como função da posição da amostra. Foram investigadas soluções de quitosana contendo as seguintes concentrações de nanopartículas de prata: $c = 0 \text{ \%wt.}$, $c = 0,3 \text{ \%wt.}$ e $c = 0,6 \text{ \%wt.}$. Como podemos visualizar na Figura 5.4, a dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra revela que as soluções de quitosana exibem um comportamento de uma lente divergente para todas as concentrações de nanopartículas de prata, com um pico na região pré-focal ($z < 0$) e um vale na região pós-focal ($z > 0$). Este comportamento é típico de uma amostra que apresenta um coeficiente termo-óptico, dn/dT , negativo ($\theta > 0$). É importante salientar que cada ponto do gráfico é uma média de 5 medidas de varredura Z. É possível notar ainda que a variação da transmitância em torno de $z = 0$ é sensível à concentração de nanopartículas, onde um aumento significativo na distorção de fase pode ser observado. Vemos também que a separação entre as posições do pico e do vale é $|\Delta z_{pv}| \approx 3,5z_c$, de forma que assegura que o efeito observado é de origem térmica. De fato, não observamos nenhuma distorção da curva característica de uma varredura Z que indique a existência de efeitos associados com uma absorção não-linear [147, 148].

Nossos resultados mostram a existência de uma não-linearidade termicamente induzida, que está associada à variação dos parâmetros ópticos devido a absorção linear no meio, seguida por uma relaxação não-radiativa para o estado fundamental. Parte da energia do feixe laser incidente é absorvida pelas partículas, gerando um aquecimento local seguido por um processo de difusão de calor no meio [149]. Este aquecimento local faz com que haja uma variação radial do índice de refração.

Figura 5.5: Evolução temporal dos transientes de intensidade de fluidos $I(t)/I(t \rightarrow \infty)$ com quitosana (0 % w.t.) (triângulos azuis) e dopados com 0,3 %w.t. (quadrados vermelhos) e 0,5 % w.t. (círculos pretos) de nanopartículas de prata. Vemos que o deslocamento de fase torna-se maior com a adição de nanopartículas de prata e nestas o regime estacionário é atingido mais rapidamente, reduzindo assim o tempo característico de formação da lente térmica.



Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 5.5 mostramos a evolução temporal da intensidade no campo distante para amostras do tipo gel de quitosana pura e dopada com diferentes concentrações de nanopartículas de prata. Os transientes de intensidade foram gravados na posição pós-focal de máxima resposta, com $z = \sqrt{3z_c}$. Em todas as amostras, é observado o decréscimo da transmitância no campo distante com o tempo de exposição, com $\theta > 0$. Este comportamento está associado a auto-desfocalização do feixe, com uma taxa de variação térmica do índice de refração negativa ($dn/dT < 0$). Vemos também que quanto maior a concentração de nanopartículas de prata, maior é a distorção de fase do feixe. Além disso, é notório que o tempo característico para a formação da lente térmica também é sensível à adição de nanopartículas, uma vez que o estado estacionário é atingido mais rapidamente na amostra com maior concentração de nanopartículas. Isto indica que o processo de condução de calor nos fluidos depende de forma significativa da concentração de nanopartículas.

A partir do transiente na intensidade, é possível obter os parâmetros termo-ópticos da amostra usando o modelo de lente aberrante, descrito no capítulo 3. Neste modelo, a variação temporal da intensidade no campo distante é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} t g^{-1} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2) \frac{t_c}{2t}} \right] \right\}^2, \quad (5.3)$$

onde $\gamma = z/z_c$, com $z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ sendo a distância confocal. Neste caso, a distorção de fase do feixe, θ , e o tempo característico de formação da lente, t_c , são obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais para o transiente da intensidade no campo distante.

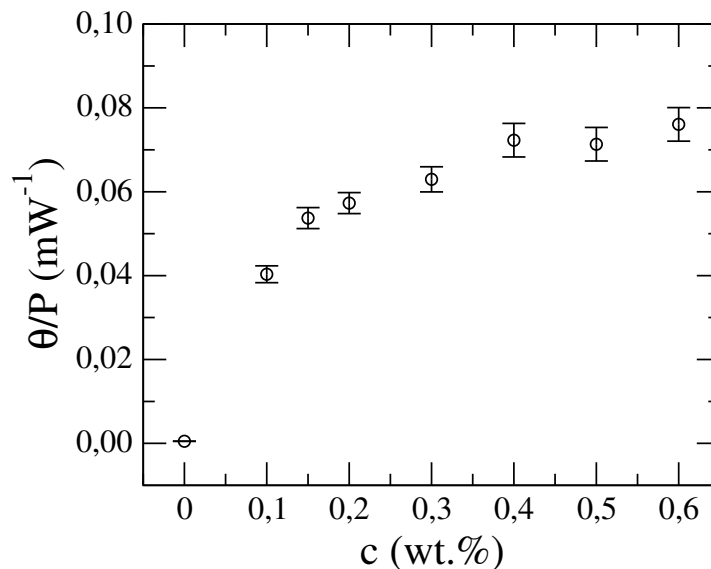
O deslocamento de fase θ de amostras puras e dopadas com diversas concentrações de nanopartículas de prata é exibido na Figura 5.6. O deslocamento de fase foi reescalado pela potência do feixe incidente na intenção de permitir uma melhor análise do processo fototérmico. É possível observar que o deslocamento de fase aumenta à medida que adicionamos nanopartículas de prata. Tal comportamento parece saturar para concentrações acima de $c = 0,6 \text{ \%wt}$.

Para uma melhor compreensão das consequências deste aumento, vamos escrever a equação para o deslocamento de fase θ :

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{k\lambda} \phi \frac{dn}{dT}, \quad (5.4)$$

com $P_{abs} = P_{in} [1 - \exp(-\alpha L)]$ sendo a potência absorvida, P_{in} a potência incidente, L a espessura da amostra e α é coeficiente de absorção linear. ϕ é a fração da energia absorvida pela amostra que é convertida em calor e dn/dT é o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura. De acordo com a equação 5.4, se θ aumenta com a concentração, haverá então uma maior variação do índice de refração com a temperatura, que pode ser acompanhada por um aumento da condutividade térmica k dos fluidos. Certamente, as mudanças induzidas pela temperatura no índice de refração são mais pronunciadas em amostras de maiores concentrações de prata. Embora o comprimento de onda de incidência do laser esteja longe do pico de ressonância plasmônica da prata, o sinal de lente térmica ainda é visto, pois o coeficiente de absorção das nanopartículas de prata neste comprimento de onda não é desprezível e a técnica usada é sensível à pequenas

Figura 5.6: Deslocamento de fase do feixe em unidades da potência laser incidente como função da concentração de nanopartículas de prata. Note que a inserção de nanopartículas de prata eleva o deslocamento de fase.



Fonte: O autor, 2015.

absorções.

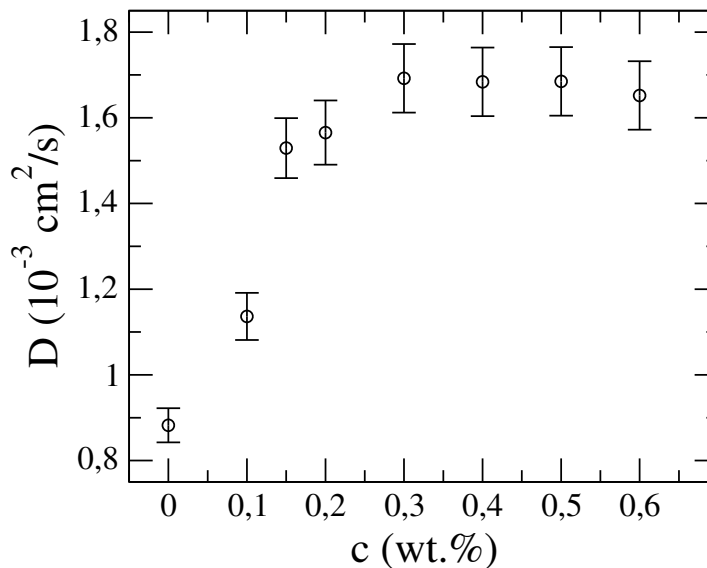
Como vimos, a variação da concentração das nanopartículas afeta o tempo no qual o estado estacionário no sistema é atingido, indicando que o processo de transmissão de calor depende da fração de nanopartículas existente no fluido. O tempo de característico de formação da lente térmica, t_c , está diretamente ligado à difusividade térmica D da amostra, conforme a expressão [121]:

$$t_c = \frac{w^2}{4D} \quad (5.5)$$

onde w é a cintura do feixe na posição z , na qual o transiente na intensidade é medido. Ou seja, se o acréscimo de nanopartículas de prata em nossas amostras diminui o tempo de relaxação, há um aumento na difusividade térmica da amostra. Na Figura 5.7, apresentamos a difusividade térmica efetiva como função da concentração de nanopartículas de prata. A difusividade térmica foi computada usando a equação 3.6, da estimativa do tempo característico para a formação da lente térmica durante a exposição ao laser. Vemos que a difusividade térmica cresce com a elevação da concentração de nanopartículas de prata, atingindo um valor de saturação. Quando o feixe passa através de nossas amostras, os elétrons de condução da prata absorvem parte da radiação e oscilam coletivamente, excitando os plásmos de superfície. Estes relaxam de forma não-radiativa, ou seja, sem a emissão de luz, gerando assim calor. Desta maneira, cada nanopartícula se comporta como um gerador local de calor, de forma que o aumento da concentração tende a elevar a geração e difusão de calor no meio. Entretanto, quando a concentração de nanopartículas cresce acima de um dado valor, pode haver a formação de aglomera-

dos de nanopartículas. Isto faz com que a a superfície de excitação efetiva associada às nanopartículas diminua, reduzindo o processo de geração e transmissão de calor no meio, saturando assim a difusividade térmica.

Figura 5.7: Dependência da difusividade térmica com concentração de nanopartículas de prata. É possível notar que a difusividade cresce com a concentração de nanopartículas, mas atingindo um valor de saturação.



Fonte: O autor, 2015.

Uma outra explicação para a dependência da difusividade térmica com a concentração está associada às propriedades químicas do meio fluido. Em nosso caso, as nanopartículas de prata estão imersas em um gel de quitosana, o qual previne a agregação das nanopartículas atuando como agente estabilizante da prata [150]. Assim, há a possibilidade de ocorrer o encapsulamento das nanopartículas de prata por parte da quitosana, formando uma nanocamada ao redor das nanopartículas. O aumento da difusividade em nossas amostras pode advir do fato de a quitosana formar uma nanocamada ao redor das nanopartículas, aumentando a área superficial. Como a transferência de calor é uma função da área superficial, este aumento da área eleva a eficiência da transferência de calor das nanopartículas para o fluido [151]. Contudo, este mecanismo não é capaz de explicar a saturação da difusividade térmica com a concentração de nanopartículas. Outra provável explicação seria o fato de que com o aumento da concentração de nanopartículas de prata, a separação entre as nanopartículas é menor de tal forma que o fluido entre elas forma uma espécie de camada. Esta facilita a difusão de calor entre as nanopartículas e o meio fluido, diminuindo calor específico da amostra aumentando assim a difusividade térmica da mesma [152]. Mais uma vez, este processo não explica a saturação da difusividade térmica com o aumento da concentração de nanopartículas. É possível ainda, que estes três fatores (aglomeração, solvatação e formação de estruturas auto-organizadas) atuem simultaneamente, resultando no comportamento observado para a difusividade térmica. De toda forma, as propriedades termo-ópticas das amostras investigadas apresentam uma

rica fenomenologia, com aspectos que ainda não são completamente compreendidos.

6

Medidas de caracterização morfológica, estrutural e de molhagem de filmes baseados em quitosana

No último capítulo, vimos que a introdução de nanopartículas de prata no gel de quitosana afeta significativamente as propriedades termo-ópticas deste sistema, onde um aumento no coeficiente termo-óptico e na difusividade térmica foi observado. Muito embora estas propriedades estejam diretamente associadas com a excitação de plásmons superficiais e a geração de calor nas nanopartículas, também podemos esperar que uma rica fenomenologia possa ser observada em filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata. De fato, há a expectativa de que a adição de colóides metálicos desempenhem um papel importante nas propriedades morfológicas e interfaciais de matrizes poliméricas, como a quitosana.

Este capítulo é dedicado à caracterização das propriedades morfológicas, estruturais e de molhagem de filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata. Usando diferentes técnicas experimentais, veremos que a adição de nanopartículas de prata altera de maneira significativa diferentes propriedades dos filmes. Os resultados obtidos podem contribuir para o desenvolvimento destes materiais, especialmente naquelas que explorem a interação de biopolímeros com ácidos graxos.

6.1 Imagens de microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Neste capítulo, investigamos, entre outras coisas, a morfologia superficial dos filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata. Para isso, uma das técnicas usadas foi a microscopia de varredura eletrônica (MEV). Na Figura 6.1, são mostradas imagens de MEV de filmes de quitosana, contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata. O percentual em massa de nanopartículas nos filmes foi variado entre $c = 0\%wt$ e $c = 1,0\%wt$. Os filmes investigados foram depositados por *casting* sobre vidro soda-lime (o mesmo usado em lâminas para microscópio). O processo de fabricação dos filmes está descrito em maiores detalhes no capítulo 4. As imagens de microscopia revelam que há

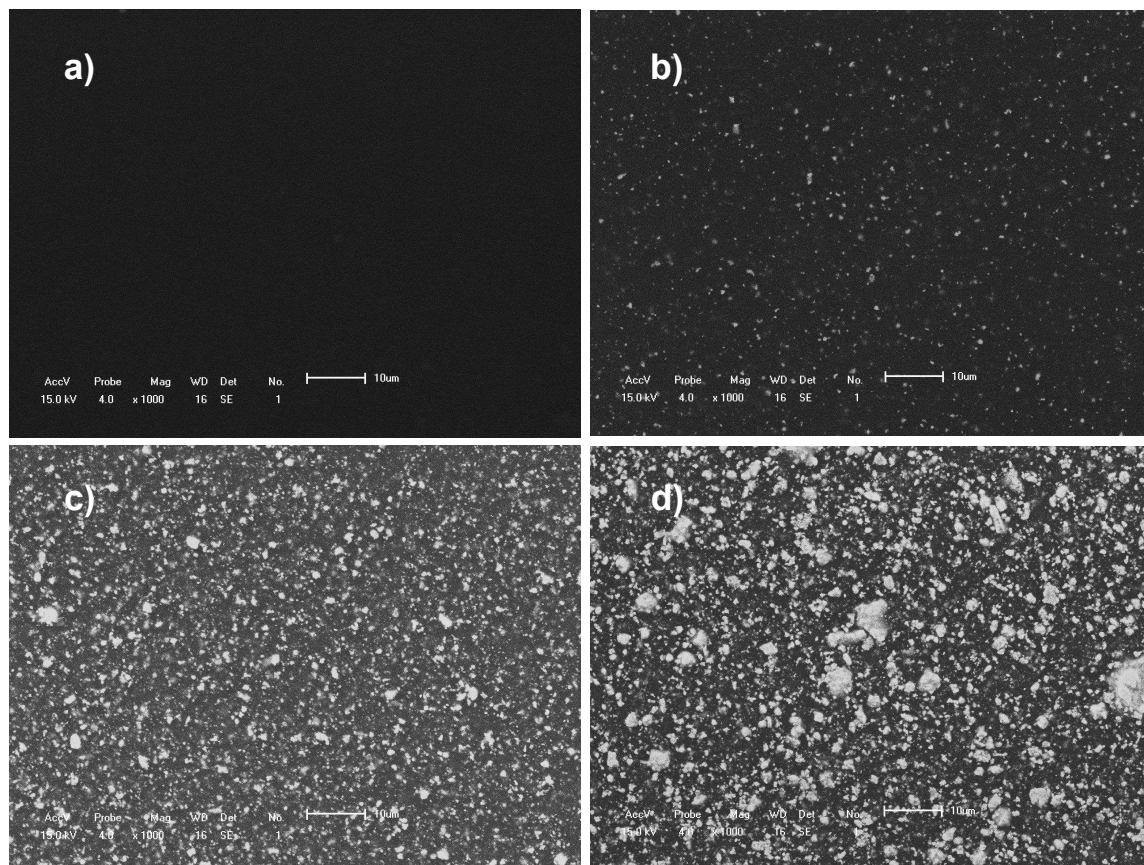
uma mudança gradativa na morfologia superficial dos filmes à medida que a concentração das nanopartículas é aumentada. No filme de quitosana pura, é possível notar que a superfície do filme é lisa e macroscopicamente homogênea, como mostra a Figura 6.1(a). Para $c = 0,1$ %wt., observamos que há a formação de pequenos aglomerados ou grãos de nanopartículas de prata, que são uniformemente distribuídos sobre a superfície do filme, como exibido na Figura 6.1(b). Aumentando um pouco mais a concentração de nanopartículas para $c = 0,2$ %wt., é possível observar o surgimento de algumas aglomerações de prata ao longo da superfície do filme, como mostrado na Figura 6.1(c). Neste ponto, ao tentar esticar manualmente os filmes, nota-se que há uma severa redução da resistência mecânica e na elasticidade. Na Figura 6.1(d), notamos a formação de grandes aglomerações de prata para $c = 0,4$ %wt., onde um acréscimo substancial da rugosidade do filme é esperado. Para maiores concentrações, os aglomerados de prata tornam-se cada vez maiores e como consequência, os filmes perdem a elasticidade e a resistência mecânica, tornando-se quebradiços [153, 154, 155]. A aparência dos filmes se assemelha à do papel celofane, com a mesma rigidez e superfície plana. Os filmes obtidos eram de coloração semi-transparentes e cinza até a concentração de $0,6$ %wt., onde tornavam-se opacos.

6.2 Imagens de microscopia de força atômica (AFM)

A formação dos aglomerados de nanopartículas nos filmes de quitosana tende a ser acompanhada por um aumento na rugosidade. A fim de confirmar tais resultados e obter informações mais precisas acerca da variação da rugosidade dos filmes com a concentração de nanopartículas de prata, foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica. Na Figura 6.2, são mostradas as imagens de AFM de filmes de quitosana, para diferentes concentrações de nanopartículas de prata, c . O percentual de nanopartículas foi variado no intervalo de $0 - 0,8$ %wt. Podemos notar que os filmes de quitosana pura exibem uma superfície homogênea, como mostrado na Figura 6.2(a). Embora os filmes compósitos pareçam macroscopicamente homogêneos, as imagens de AFM revelam que a rugosidade dos filmes aumenta significativamente à medida que a concentração de nanopartículas de prata aumenta, como mostrado nas Figuras 6.2 (b)-(d). Para $c = 0,2$ %wt., observamos mais uma vez a formação de pequenos aglomerados de nanopartículas que são uniformemente distribuídos através da superfície do filme, como apresentado na Figura 6.2(b). O número e o tamanho dos aglomerados de prata tornam-se maiores à medida que a concentração é aumentada para $c = 0,4$ %wt., com a presença de alguns grãos de prata ao longo da superfície do filme, como mostrado na Figura 6.2(c). É possível notar a formação de grandes grãos de prata na superfície do filme para $c = 0,8$ %wt., com um aumento substancial na rugosidade do filme, como mostra a Figura 6.2(d). A análise das imagens de AFM nos fornece vários parâmetros que permitem a caracterização da estrutura morfológica na superfície dos filmes poliméricos.

Na Tabela 6.1, apresentamos a rugosidade média (R_a), a raiz quadrática média (R_{ms}) e a altura média (H_a) dos filmes a base de quitosana. Os dados morfológicos revelam que a introdução de nanopartículas de prata promove uma modificação pronunciada na superfície dos filmes de quitosana, com a rugosidade aumentando em uma ordem de

Figura 6.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de quitosana, contendo diferentes concentrações de nanopartículas de prata: (a) $c = 0,0 \text{ \%wt.}$, (b) $c = 0,1 \text{ \%wt.}$, (c) $c = 0,2 \text{ \%wt.}$, and (d) $c = 0,4 \text{ \%wt.}$. Em todos os casos, a barra de escala corresponde a um comprimento de $10\mu\text{m}$. Podemos notar uma mudança gradativa na morfologia superficial dos filmes à medida que a concentração de nanopartículas é aumentada, com a formação dos aglomerados de prata no limite de altas concentrações.



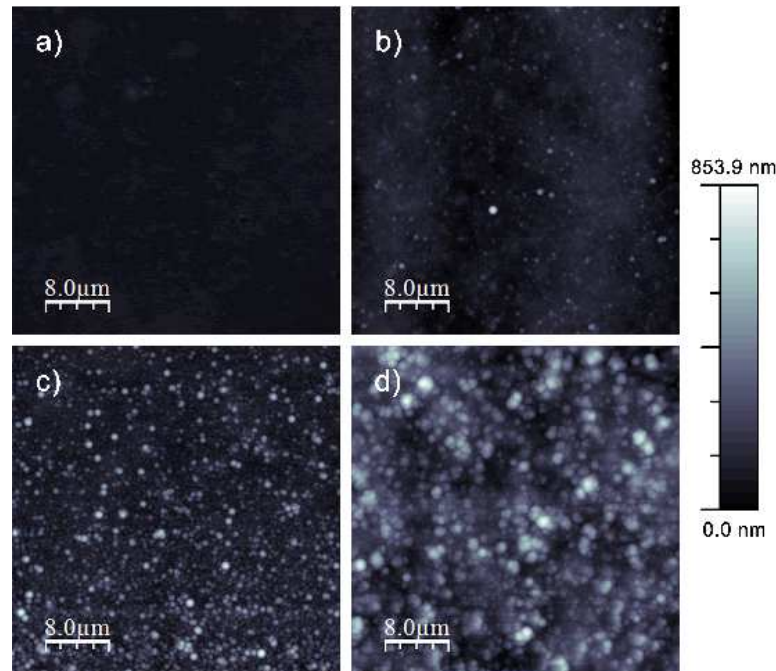
Fonte: O autor, 2015.

magnitude para altas concentrações de nanopartículas de prata.

6.3 Medidas de absorção

Já é conhecido na literatura que a adição de nanopartículas de prata altera as propriedades de absorção de filmes a base de quitosana. Porém, tal alteração é fortemente dependente do método de preparação dos filmes. Conforme já explicitamos no capítulo 4, em nosso método de preparação das amostras, as nanopartículas de prata foram adicionadas ao gel de quitosana e o fluido resultante foi sonificado por algumas horas. O fluido à base de quitosana foi então depositado por *casting* sobre os substratos sólidos. Após uma semana, para a completa secagem do solvente, o filme polimérico foi formado sobre o substrato. Esta preparação se diferencia daquela que é apresentada em artigos na literatura, onde na maior parte deles, as nanopartículas de prata são sintetizadas na solução

Figura 6.2: Imagens de microscopia de força atômica de filmes de quitosana, para diferentes concentrações de nanopartículas de prata: (a) $c = 0.0 \text{ \%wt.}$, (b) $c = 0.2 \text{ \%wt.}$, (c) $c = 0.4 \text{ \%wt.}$, and (d) $c = 0.6 \text{ \%wt.}$. Em todos os casos, a barra de escala corresponde a um comprimento de $8\mu\text{m}$. Podemos notar um crescimento pronunciado na rugosidade do filme à medida que a concentração de nanopartículas de prata é aumentada, devido à formação de grandes aglomerados de prata.



Fonte: O autor, 2015.

de quitosana com o auxílio de outros compostos, como o hidróxido de sódio NaOH, que aceleram a redução de íons de prata (usando $AgNO_3$) para formação de nanopartículas de prata [156, 157].

Nanopartículas de prata, em geral, exibem uma forte banda de absorção entre 350 e 400 nm devido a oscilação coletiva dos elétrons de condução em sua superfície, num fenômeno conhecido como ressonância de plásmom. Tal oscilação pode ocorrer nos modos transversal ou longitudinal, conforme a Figura 6.3. Com o aumento do tamanho das nanopartículas, as bandas de ressonância plasmônicas longitudinais sofrem pequenos deslocamentos para menores comprimentos de onda ("*Blue shift*"), enquanto as transversais deslocam-se para comprimentos de ondas maiores ("*Red shift*"). Quanto maior o tamanho das nanopartículas, maior será o espalhamento de luz gerado e menor a contribuição absorptiva para o coeficiente de extinção ¹ [158, 159]. Outros parâmetros são afetados pelo tamanho das nanopartículas, como o comprimento de onda na qual a ressonância plasmônica ocorrerá e a largura de tais bandas. Alterações no índice de refração do material podem ser monitoradas através das mudanças de tais bandas.

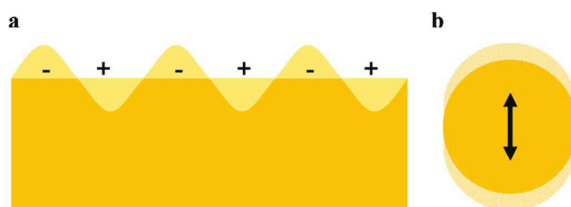
¹O coeficiente de extinção é a capacidade que um mol de substância em absorver luz a um dado comprimento de onda, ou em outras palavras, o quão fortemente uma substância absorve radiação a uma determinada frequência.

Tabela 6.1: Parâmetros morfológicos de filmes de quitosana apresentando diferentes concentrações de nanopartículas de prata: Média aritmética da rugosidade (Ra), raiz quadrática média da rugosidade (Rms) e altura média (Ha). Em cada amostra, a área mapeada foi de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

Concentração (%wt.)	Ra (nm)	Rms (nm)	Ha (nm)
0,0	4,6	6,5	32,6
0,2	19,3	25,3	131,0
0,4	31,4	40,5	201,2
0,8	50,8	67,1	320,7

Fonte: O autor, 2015.

Figura 6.3: Ilustrações de ressonância plasmônica a) longitudinal e b) transversal.



Fonte: Mayer et al. [158], 2011.

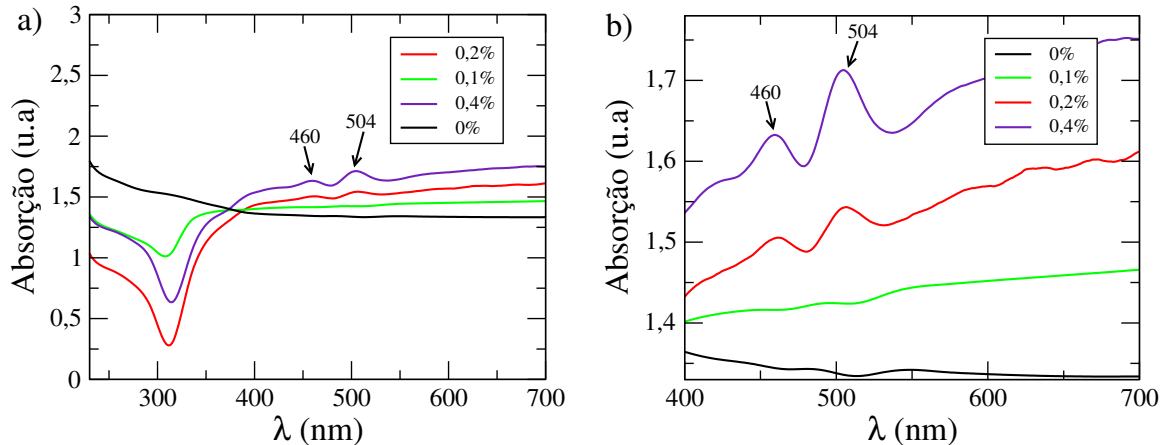
De acordo com a Teoria de Mie, pequenas nanopartículas esféricas podem exibir apenas uma banda de ressonância plasmônica na absorção, enquanto partículas anisométricas² podem exibir mais que uma banda de absorção. Em nanobarras de ouro, por exemplo, há picos de ressonância plasmônica em 520 e 790nm, onde estes correspondem aos modos transvesal e longitudinal da ressonância plasmônica. Com isso, fica claro que a ressonância plasmônica possui uma forte dependência com o formato das partículas [38, 156].

Na Figura 6.4(a), temos os espectros de absorção UV-VIS para filmes de quitosana apresentando diferentes concentrações de nanopartículas, com $c = 0 - 0,4 \text{ \%wt.}$. Para $c > 0,4 \text{ \%wt.}$, os filmes tornam-se opacos, o que impossibilita a aquisição de seu espectro de absorção UV-Vis. Em $\lambda = 312 \text{ nm}$, observamos a ocorrência de um mínimo local no espectro de absorção dos filmes, que surge da redução substancial nas partes real e imaginária da função dielétrica da prata. Esta característica do espectro é inerente da prata e independe da geometria das partículas [146, 160, 159]. Em geral, este mínimo ocorre em 320 nm. A absorção em comprimentos de onda menores é resultante de transições eletrônicas intra-bandas da prata. Um vez que o diâmetro das nanopartículas de prata usadas em nossos experimentos é grande, cerca de 100 nm, há um forte espalhamento da luz, onde cada nanopartícula atua como um centro espalhador. Por isso vemos linhas suavemente inclinadas para a absorção acima de 550 nm.

Analisando a absorção na região do espectro entre 400 e 700 nm, vemos o surgimento de

²Diz se algo é anisométrico quando tem partes assimétricas, com componentes de tamanho desigual. Partículas em formato de barra, por exemplo, possuem dimensões distintas onde o comprimento é maior que a largura e altura.

Figura 6.4: (a) Espectro de absorção UV-VIS de filmes de quitosana contendo diferentes concentrações de nanopartículas: $c = 0,1\%$ wt. (linha preta), $c = 0,1\%$ wt. (linha verde), $c = 0,2\%$ wt. (linha vermelha) e $c = 0,4\%$ wt. (linha roxa). Note que a partir de $c = 0,2\%$ wt., começam a surgir pequenos picos na região do visível. (b) Ampliação sobre a região do espectro na qual a ressonância plasmônica ocorre.



Fonte: O autor, 2015.

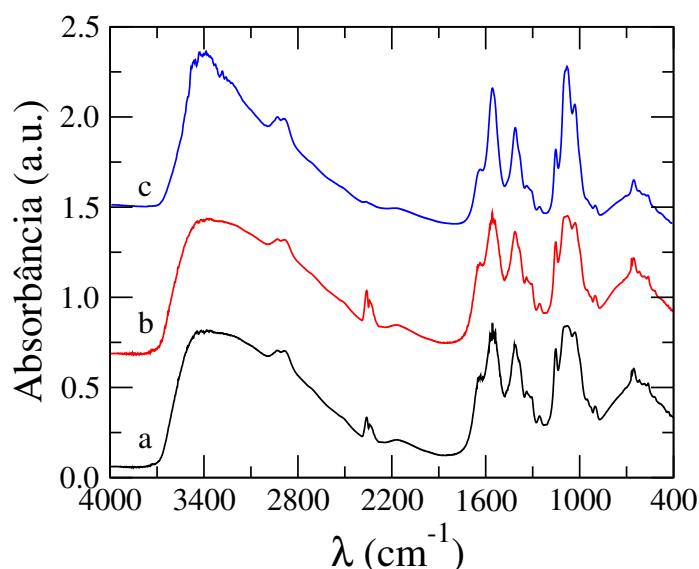
duas bandas de absorção em 462 e 505 nm, quando a concentração é superior $c = 0,2\%$ wt.. Tais bandas são mostradas em maiores detalhes na Figura 6.4(b). É possível observar que elas tornam-se mais definidas à medida que a concentração aumenta. As bandas em discussão não são observadas nos espectros UV dos filmes com concentração de 0,1% em massa de prata, provavelmente pelo fato de que as nanopartículas de prata estão altamente dispersas na matriz polimérica. A presença de duas bandas no nosso espectro indica que o aumento da concentração das nanopartículas de prata gera aglomerados com formas geométricas assimétricas. Esta conclusão pode ser confirmada pela imagem de MEV na Figura 6.1 d), onde vemos formatos irregulares e tamanhos distintos para os aglomerados de prata distribuídos na matriz polimérica.

6.4 Medidas de Espectroscopia de transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Afim de estudar quais as modificações na cadeia polimérica devido à adição de nanopartículas de prata nas amostras de quitosana, os espectros FTIR de filmes de quitosana dopada com nanopartículas de prata foram adquiridos, como mostra a Figura 6.5. Para um filme contendo apenas quitosana, o espectro FTIR contém bandas de absorção típicas em 3440 , 2920 e 2880 cm^{-1} , que representam as vibrações de estiramento dos grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. As bandas de absorção em 3370 e 1556 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento e do tipo *bending* do grupo amina $-\text{NH}_2$. As bandas com picos em 1409 e 1316 cm^{-1} correspondem as vibrações dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{CH}$ no anel piranose,

respectivamente. Já a banda de absorção em 1630 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo -C=O carbonila que é associado a existência de unidades N-acetil devido ao grau de deacetilização que é de 85 %.

Figura 6.5: Espectro de absorção no infravermelho de filmes a base de quitosana para concentrações distintas de nanopartículas de prata: (a) filme de quitosana pura (linha preta), (b) $c = 0,04\text{ \%wt.}$ (linha vermelha) e (c) $c = 0,2\text{ \%wt.}$ (linha azul).



Fonte: O autor, 2015.

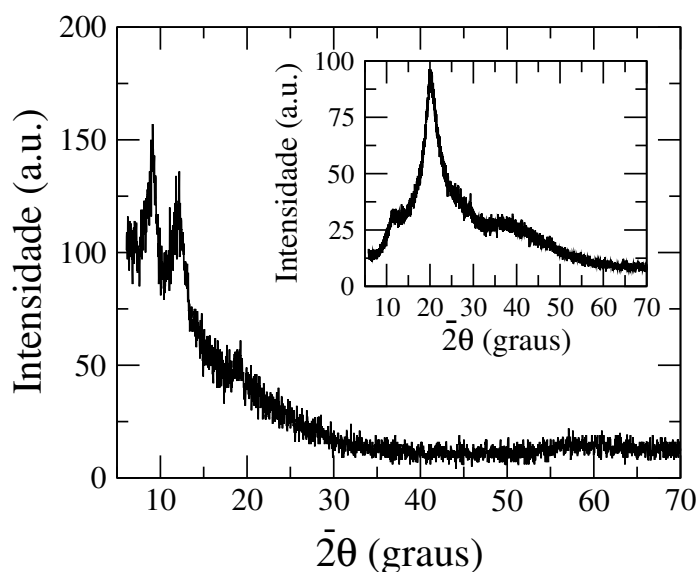
O pico em 1080 cm^{-1} corresponde ao estiramento antissimétrico da ligação glicosídica, C-O-C. Tal espectro FTIR para a quitosana está em bom acordo com a literatura [161]. No que diz respeito aos filmes de compósitos quitosana-prata, podemos notar que o espectro de absorção no infravermelho apresenta uma estrutura bem similar ao espectro do filme de quitosana pura. Certamente, não observamos nenhum deslocamento significativo na posição das bandas de absorção, indicando que ocorre uma baixa interação entre as partículas hóspedes e o hospedeiro polimérico. No entanto, é observado uma redução gradual na razão $\frac{A_{1080}}{A_{3440}}$ à medida que a concentração da prata é aumentada, onde A_{1080} e A_{3440} são respectivamente os valores de absorção associados com o estiramento antissimétrico da ligação glicosídica e com o estiramento do grupo hidroxil. Mas especificamente, observamos uma redução de 15 % na razão $\frac{A_{1080}}{A_{3440}}$ para $c = 0,2\text{ \%wt.}$, que revela que a introdução de nanopartículas de prata afeta a estabilidade da cadeia polimérica da quitosana. Vale lembrar que foi observada uma redução da resistência mecânica dos filmes com a adição da nanopartículas de prata.

6.5 Medidas de Espectroscopia de Raios X

Com objetivo de verificar as possíveis alterações estruturais nos filmes de quitosana devido à inserção de nanopartículas de prata, realizamos medidas de difração de raios X

em filmes livres (destacáveis) a base de quitosana e nanopartículas de prata. O padrão de difração de raios X do filme de quitosana pura é apresentado na Figura 6.6, onde é possível observar 3 picos no intervalo de 2θ , ocorrendo em $9,1^\circ$, $12,2^\circ$ (regiões amorfas) e $19,1^\circ$ (região cristalina). Este padrão de raios X é característico de filmes de quitosana obtidos através da técnica de casting de soluções ácidas de quitosana/ácido acético [162, 163], com espaçamentos d , $9,77 \text{ \AA}$ (100), $7,31 \text{ \AA}$ (001) e $4,69 \text{ \AA}$ ($10\bar{2}$).

Figura 6.6: Padrão de raios X para filmes de quitosana livres (destacáveis). No detalhe, é mostrado o padrão de raios x para o pó de quitosana, que apresenta um grau de deacetilização de 85 %.

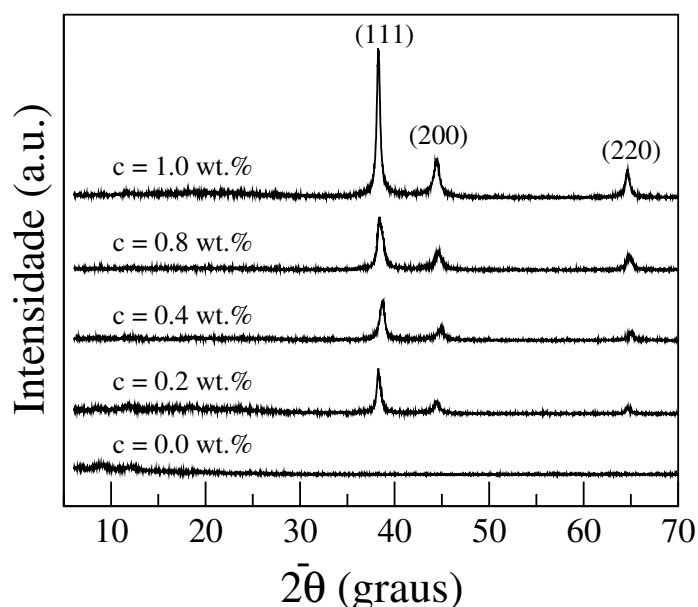


Fonte: O autor, 2015.

Os filmes de quitosana exibem um polimorfismo que depende do método de preparação, onde uma célula unitária ortohômbica é reportada para o casting de soluções quitosana/ácido acético [163]. Tal padrão de raios X contrasta ao que é observado para o pó de quitosana, gráfico mais interno da Figura 6.6, que apresenta picos largos em $11,7^\circ$ e $20,2^\circ$ (região cristalina), revelando a natureza semi-cristalina do pó deste polímero [164].

Na Figura 6.7, mostramos os padrões de raios x para filmes a base de quitosana para diversas concentrações de nanopartículas de prata. Como podemos notar, os picos característicos do padrão de difração de raios X da quitosana são suprimidos à medida que a fração de nanopartículas de prata é aumentada. Em particular, observamos a emergência de três picos no intervalo de 2θ , em $38,9^\circ$, $44,5^\circ$ e $64,7^\circ$. Além disso, notamos que estes picos tornam-se mais evidentes quanto maior for a concentração de nanopartículas de prata, o que pode ser diretamente associado à formação de grãos de prata na superfície do filme. Os presentes resultados indicam a agregação da prata na fase cúbica, onde os índices de Miller (hkl) são mostrados na Figura 6.7.

Figura 6.7: Padrão de raios x de filmes livres de quitosana, contendo diferentes frações de nanopartículas de prata. Note que os picos característico da prata tornam-se mais pronunciados para altas frações de nanopartículas hópedes devido a formação de grãos de prata na superfície do filme.



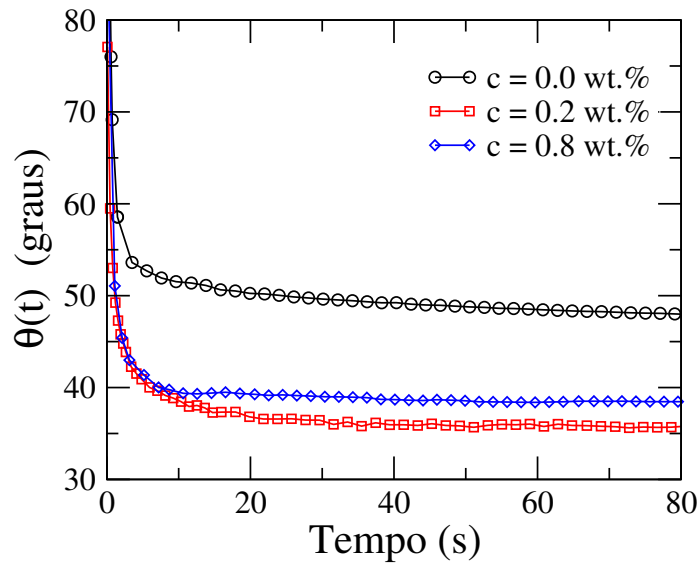
Fonte: O autor, 2015.

6.6 Medidas de Goniometria

Com as técnicas citadas nas seções anteriores, foi possível obter informações morfológicas e estruturais a respeito de nossas amostras. Com o intuito de analisar os efeitos da adição de nanopartículas de prata nas propriedades de molhagem de filmes de quitosana, realizamos medidas de ângulo de contato usando a técnica de tensiometria óptica. Na Figura 6.8 apresentamos a evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana, para diversas concentrações das partículas hópedes. As medidas de ângulo de contato revelam que a dinâmica de ângulo de contato é altamente afetada pela concentração de nanopartículas de prata, que é caracterizada pela dinâmica de relaxação lenta das gotas de óleo de mamona nas superfícies poliméricas. O óleo de mamona possui uma alta viscosidade, aumentando assim o tempo necessário para que o ângulo de contato de equilíbrio seja alcançado. Além disso, observa-se uma redução significativa do valor do ângulo de contato de equilíbrio devido à introdução de partículas hospedeiras no filme de quitosana. Entretanto, tal redução é não-monotônica, uma vez que o ângulo de contato de equilíbrio para $c = 0,8 \text{ } \%wt.$ é maior que o obtido para $c = 0,2 \text{ } \%wt.$ A dinâmica de relaxação do ângulo de contato pode ser analisada a partir da teoria cinético-molecular para o deslocamento da linha de contato durante o fenômeno de molhagem. Neste modelo, a evolução temporal do ângulo de contato é descrita em termos da estatística dinâmica das moléculas líquidas na região da linha de contato de-

nominada como zona de três fases. No capítulo 2, trouxemos a descrição completa desta teoria. Mostramos na equação 2.34 que a energia livre de umedecimento possui duas contribuições, uma superficial e uma viscosa.

Figura 6.8: Evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana, para três concentrações distintas de nanopartículas de prata: filme com quitosana pura (círculos pretos), $c = 0,2 \text{ wt.}\%$ (quadrados vermelhos) e $c = 0,8 \text{ wt.}\%$ (diamantes azuis). Note que o ângulo de contato é afetado pela adição de nanopartículas de prata.



Fonte: O autor, 2015.

É importante frisar que a contribuição viscosa é previamente determinada, uma vez que ela depende da viscosidade do fluido e da temperatura do sistema. Como consequência, a teoria cinético-molecular pode ser usada para obter o número de sítios envolvidos no processo de adsorção das moléculas do fluido, n , e a contribuição superficial para a densidade de energia livre de molhagem, g_s , a partir das medidas da dinâmica do ângulo de contato. Em nossa análise, usamos o óleo de mamona como fluido de prova no intuito de evitar a solubilização dos filmes de quitosana durante a dinâmica do ângulo de contato. n e g_s foram computados a partir dos ajustes dos dados experimentais de 10 medidas do ângulo de contato das gotas do óleo de mamona (densidade $\rho = 0,96 \text{ g/cm}^3$, tensão superficial líquido - vapor $\gamma_l = 38,02 \text{ mJm}^{-2}$ e viscosidade $\eta_l = 0,992 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) na superfície dos filmes de quitosana, para concentrações distintas de nanopartículas de prata.

Para obter os parâmetros desejados, realizamos um ajuste teórico das curvas do ângulo de contato versus tempo. Para isso, usamos a equação:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -a \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{\frac{4}{3}}}{(1 - \cos \theta)^2} \sinh [b(\cos \theta^0 - \cos \theta)] \quad , \quad (6.1)$$

onde a e b são constantes definidas como:

$$\begin{aligned}
 a &= \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{2k_s^0 \lambda}{\eta_L \nu_L} , \\
 b &= \frac{\gamma}{2nkT} .
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Tais equações já foram apresentadas no capítulo 2. Em nossos ajustes, a , b e θ_0 (ângulo de contato de equilíbrio) são parâmetros livres.

Na Figura 6.9, apresentamos os parâmetros de umedecimento obtidos através do ajuste teórico da evolução temporal do ângulo de contato (medida experimental) usando a teoria cinético-molecular. Nestes gráficos, tais parâmetros foram mensurados para diversas concentrações de nanopartículas de prata. É possível observar que na Figura 6.9(a), a contribuição superficial para a energia livre de umedecimento aumenta monotonicamente à medida que a elevamos a concentração de nanopartículas. Tal comportamento pode ser associado com o surgimento de uma interação efetiva entre os aglomerados de prata e o grupo carboxílico presente na estrutura molecular do ácido ricinoléico, que é o componente em maior quantidade no óleo de mamona.

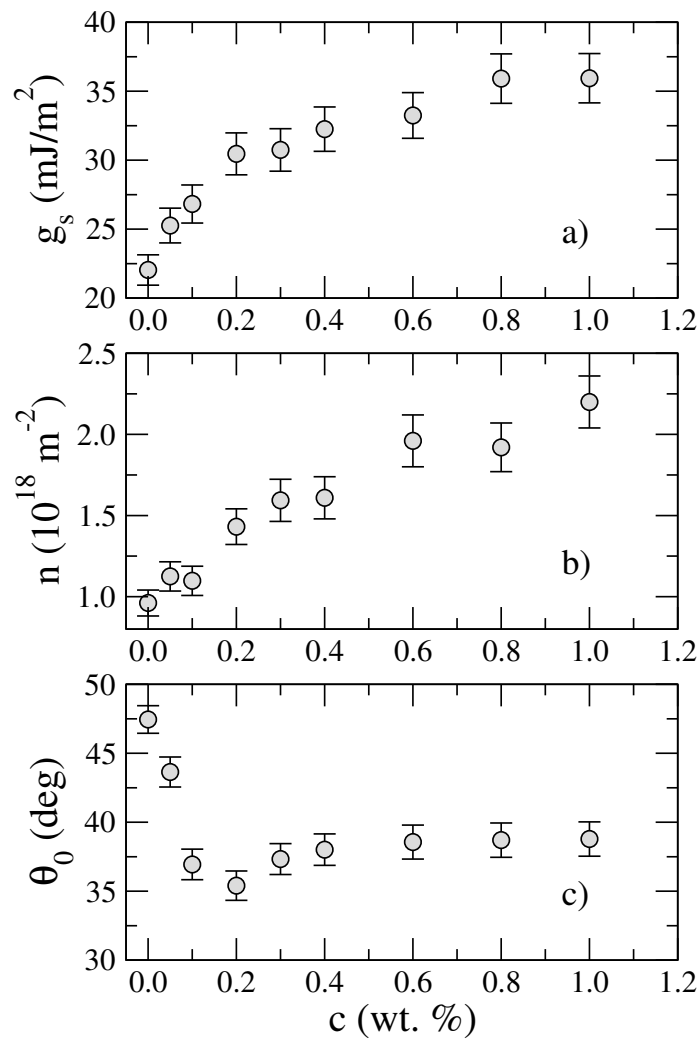
Contudo, observamos que g_s parece convergir para um valor limite em altas concentrações de nanopartículas de prata. De fato, a energia superficial tende a aumentar quando o número de agregados de prata cresce, favorecendo a interação efetiva entre o filme compósito e o óleo de mamona. No entanto, o crescimento da energia é suprimido pelo surgimento de grãos de prata na superfície do filme quando a concentração das partículas hóspedes é aumentada, como apresentado na Figura 6.2. Um cenário similar é observado para a densidade superficial de sítios adsorvidos, n , que cresce com a elevação da fração de prata devido à formação de agregados de prata, como mostrado na Figura 6.9(b). Já que a prata exibe uma interação com o óleo de mamona, é natural que ao aumentar a concentração da prata, mais sítios sejam adsorvidos.

Um comportamento contrastante é observado para o ângulo de contato de equilíbrio, θ_0 , que apresenta uma dependência não-monotônica com a concentração das nanopartículas, como mostrado na Figura 6.9(c). Em particular, notamos que o ângulo de contato de equilíbrio decresce substancialmente quando uma pequena porção de nanopartículas de prata é adicionada nos filmes a base de quitosana. Tal redução reflete o aumento da contribuição superficial para a energia livre de molhagem. Entretanto, a rugosidade superficial do filme aumenta devido à formação de aglomerados de prata, especialmente em altas concentrações pelo surgimento de grandes aglomerados. Como consequência, o ângulo de contato de equilíbrio obtido a partir de uma gota se espalhando numa superfície rugosa tende a ser maior que aquele observado em uma superfície lisa, devido à histerese induzida pela presença de não-homogeneidades no substrato de quitosana [165]. Certamente, a interação entre a elevação do valor da energia superficial e da histerese induzida pela rugosidade superficial gera uma dependência não-monotônica do ângulo de contato de equilíbrio na concentração de nanopartículas de prata.

Estes resultados mostram que a inserção de nanopartículas metálicas pode ser usado para ajustar e controlar a adesão de ácidos graxos em filme de quitosana, como exigido em diferentes aplicações, tais como a imobilização molecular [166, 167] e liberação seletiva

de drogas usadas no combate de tecidos cancerígenos [168]. Os resultados encontrados aqui indicam que as propriedades estruturais e interfaciais da quitosana são sensíveis à adição de nanopartículas de prata, o que pode abrir a possibilidade de desenvolvimento de novas aplicações baseadas nestes materiais.

Figura 6.9: Parâmetros de umedecimento de filmes de quitosana em função da concentrações de nanopartículas de prata. (a) Contribuição superficial para a densidade de energia livre de molhagem g_s . (b) Densidade superficial de sítios adsorvidos n . (c) Ângulo de contato de equilíbrio θ_0 . Tais parâmetros foram obtidos pelo ajuste teórico da evolução temporal do ângulo de contato com o auxílio da teoria cinético-molecular.



Fonte: O autor, 2015.

Medidas de fotodegradação em filmes de quitosana

Nos capítulos anteriores, foram caracterizadas as propriedades morfológicas e de molhagem dos filmes compósitos de quitosana e nanopartícula de prata. Em particular, foram estudados quais os efeitos da adição e da concentração de nanopartículas de prata sobre tais propriedades. Contudo, ainda não sabemos qual o comportamento destes filmes em condições potencialmente extremas. As propriedades da quitosana e seus derivados podem ser modificadas por tratamento mecânico, aquecimento ou irradiação UV e visível. Durante a irradiação UV dos polímeros, em um primeiro momento se formam moléculas excitadas e posteriormente ocorrem processos tais como cisão da cadeia, emarelhamento e oxidação [169]. A quitosana é sensível a vários tipos de degradação como a oxidativa, hidrolítica, térmica, óptica e ultrasônica. Reações fotoquímicas podem ocorrer na superfície [170], a depender do processo utilizado. Assim como a quitosana, as propriedades das nanopartículas de prata também são sensíveis a irradiação na região do UV-VIS por conta da ressonância de plasma [171].

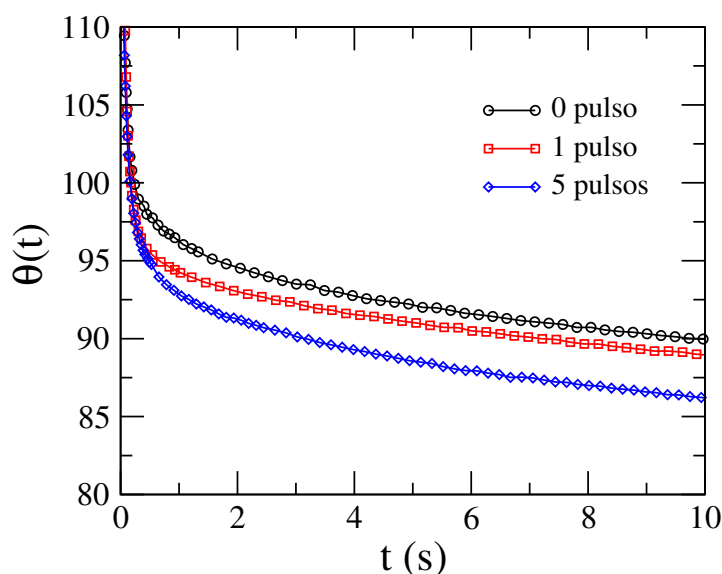
Neste capítulo, temos por objetivo estudar os efeitos da presença da luz ultravioleta (UV) e visível em nossos filmes poliméricos. Tal conhecimento é primordial para inferir acerca de possíveis aplicações destes filmes ou ainda obter filmes com propriedades químicas e estruturais específicas. Afim de monitorar alterações superficiais nos filmes devido à exposição à luz laser, realizamos medidas do ângulo de contato dinâmico de um fluido teste sobre estes filmes. Os resultados obtidos foram analisados usando a teoria cinético-molecular, já foi abordada no capítulo 2. Veremos que as propriedades de molhagem de nossas amostras são consideravelmente afetadas pela presença de luz UV e pouco sensíveis à luz visível em 532 nm.

7.1 Fotodegradação na região UV

Recentemente, diversos trabalhos tem sido dedicados ao estudo das modificações estruturais em sistemas a base de quitosana, induzidas pela irradiação UV [172, 173, 174, 170, 175, 169]. Em filmes de quitosana expostos à lâmpadas UV de baixa intensidade, as medidas do ângulo de contato estático tem revelado um crescimento na energia superficial

com o tempo de exposição [172, 173]. Tal comportamento tem sido associado com o aumento na polaridade dos filmes causado pela quebra das ligações glicosídicas e dos anéis piranose durante o processo de fotooxidação [27]. Um cenário diferente tem sido reportado em filmes expostos a laser pulsado KrF com alta fluência [172, 173]. Em tal regime, as modificações estruturais nos filmes de quitosana foram governadas pelo mecanismo de fotoablação, que é caracterizado pela ejeção de material e formação de estrutura porosa no filme [176, 177].

Figura 7.1: Evolução temporal do ângulo de contato de gotas de glicerol em filmes de quitosana não dopados para diferentes irradiações UV. Notamos uma redução do ângulo de contato de equilíbrio a medida que aumentamos o número de pulsos laser.

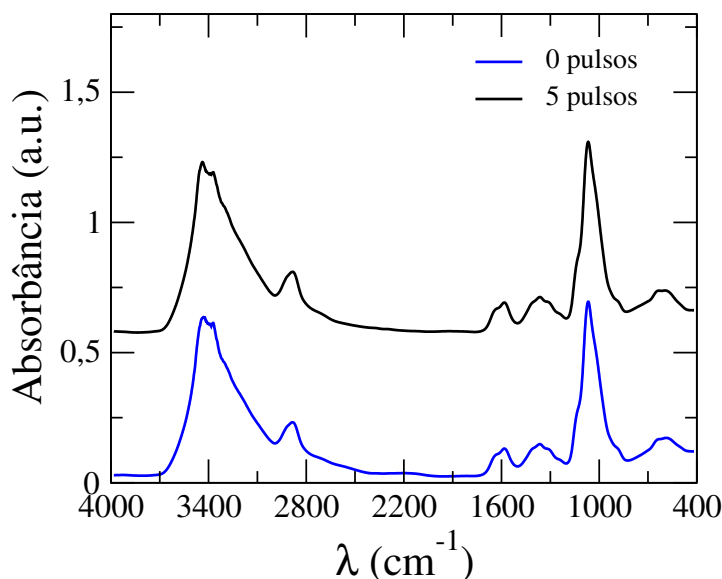


Fonte: O autor, 2015.

Efeitos da radiação UV têm sido investigados em misturas poliméricas contendo quitosana [174, 170, 169], onde uma redução significativa da sensibilidade dos filmes de quitosana pura ao UV com o número de pulsos tem sido observada. Misturas a base de quitosana exibem uma redução nas propriedades mecânicas sob a radiação UV quando comparados com os filmes de quitosana pura [174, 170]. Apesar de os efeitos da irradiação UV nas propriedades físicas dos filmes de quitosana puros e de misturas a base de quitosana terem sido amplamente investigados, a influência da radiação UV em filmes dopados com nanopartículas ainda não foram bem explorados. Nesta seção, vamos estudar as propriedades de molhagem de filmes de quitosana dopados com nanopartículas de prata. Usando um laser de Nitrogênio com uma fluência menor que aquela necessária para o início de um processo de ablação, vamos determinar como a radiação UV modifica a dinâmica de relaxação do ângulo de contato de gotas de glicerol, sobre filmes de quitosana puro, e do óleo de mamona para filmes dopados com nanopartículas de prata. Aplicando a teoria cinético-molecular, descreveremos a evolução temporal do ângulo de contato e estimaremos como a contribuição superficial para a energia livre de molhagem e a densidade superficial de sítios adsorvidos são afetados pela radiação ultravioleta pulsada.

Na Figura 7.1, apresentamos a evolução temporal do ângulo de contato de gotas de glicerol em filmes de quitosana expostos à radiação UV. Foi usado um laser Nitrogênio pulsado, com comprimento de onda de 337 nm e energia de pulso inferior a 100 μJ . Podemos claramente observar que a dinâmica do molhagem é altamente afetada pela irradiação UV dos filmes de quitosana, dependendo do número de pulsos utilizados. Observa-se que o tempo característico para que a gota atinja o ângulo de equilíbrio não é alterado com a elevação do tempo de irradiação. Todavia, há uma redução pronunciada no ângulo de contato de equilíbrio à medida que elevamos o número de pulsos laser, que resulta numa degradação fotoquímica dos filmes. De fato, a dinâmica de molhagem é governada pela interação efetiva na interface gota/filme, que varia à medida que a estrutura química da superfície do filme é modificada. Embora os filmes de quitosana apresentem uma baixa absorção no comprimento de onda do laser de excitação, Figura 1.4, vários trabalhos têm reportado modificações nas propriedades físicas de tais sistemas devido a irradiação UV [173, 178]. Em particular, a irradiação UV leva à fotooxidação da quitosana, com a formação de grupos hidroxila e carboxila na superfície dos filmes. A formação de tais grupos polares induzidas pela irradiação UV é bem estabelecida na literatura e tem sido identificado pelo aumento (decréscimo) da razão entre os picos característicos para a hidroxila (ligação glicosídica) e os grupos amina no espectro de absorção no infravermelho da quitosana [27, 178]. Devido ao aumento da polaridade dos filmes com o número de pulsos UV, haverá uma maior interação o glicerol, que é um composto polar, acarretando numa diminuição do ângulo de contato de equilíbrio.

Figura 7.2: Espectro FTIR de filmes de quitosana pura: Filmes não bombeados com UV (linha azul) e filmes bombeados com 5 pulsos (linha preta).

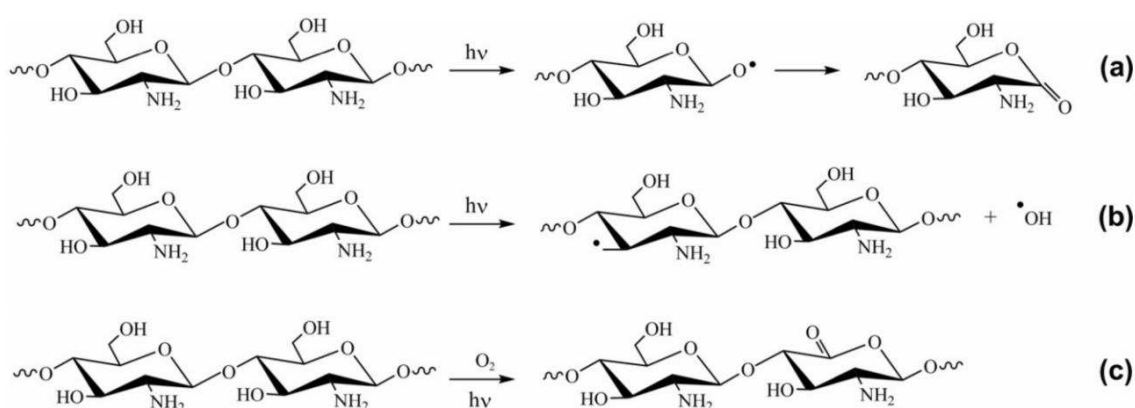


Fonte: O autor, 2015.

Da análise do espectro FTIR dos filmes de quitosana depois da exposição UV na Figura 7.2, observamos um aumento de 10 % na razão entre as absorbâncias A_{3440}/A_{1580} , onde A_{3440} e A_{1580} são respectivamente os valores da absorbância do estiramento do grupo

hidroxila e torção do grupo amina nas bandas de absorção. Por outro lado, não observamos uma alteração significativa na razão entre a absorbância dos grupos amina e glicosídicos nem descolamento dos picos. É importante frisar que o processo de fotodegradação ocorre em toda a porção do filme, principalmente na superfície livre devido à presença de oxigênio, como representado esquematicamente na Figura 7.3. Como uma consequência, ocorre um aumento significativo da interação efetiva na interface gota/filme no fenômeno de molhagem.

Figura 7.3: Principais mecanismos de fotodegradação da quitosana durante a exposição ao UV: (a) ruptura das ligações glicosídicas e formação de grupos carboxílicos na ausência de oxigênio, (b) produção do grupo hidroxila, e (c) formação do grupo carboxílico na presença de oxigênio.



Fonte: O autor, 2012 [161].

Usando a teoria cinético-molecular, obtemos os parâmetros n e g_s das medidas de molhagem dinâmica, uma vez que a contribuição viscosa é previamente determinada. Na Tabela 7.1, listamos os valores médios destes parâmetros que foram computados do ajuste de dez medidas de ângulo de contato de gotas de glicerol ($\rho_l = 1,261 \text{ g/cm}^3$, $\gamma_l = 64 \text{ mJ/m}^2$, $\eta_l = 0,945 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) na superfície dos filmes de quitosana. Notamos que a energia por unidade de área g_s aumenta com o número de pulsos laser, refletindo a fotodegradação da estrutura química e o aumento da polaridade da superfície.

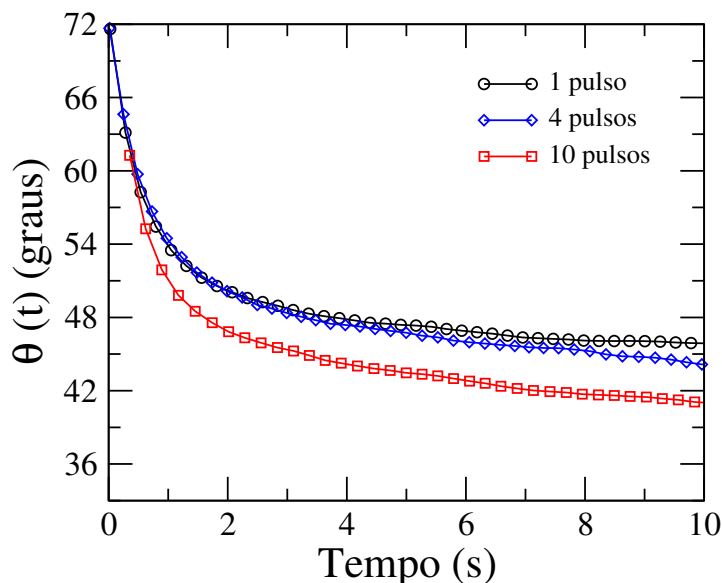
Tabela 7.1: Parâmetros de molhagem dos filmes de quitosana obtidos pelo ajuste da evolução temporal do ângulo de contato com a teoria cinético-molecular.

Número de pulsos	θ_0	n (10^{17} m^{-2})	g_s (mJ/m^2)
0	$86,5^0 \pm 0,5^0$	$3,24 \pm 0,08$	$13,6 \pm 0,6$
1	$84,3^0 \pm 0,6^0$	$3,09 \pm 0,08$	$14,2 \pm 0,4$
5	$81,3^0 \pm 0,3^0$	$4,13 \pm 0,09$	$17,9 \pm 0,9$

Fonte: O autor, 2012 [161].

Conforme já citamos, prata e quitosana são materiais que podem sofrer modificações físicas e químicas na presença da radiação UV. Esperamos então que compósitos formados

Figura 7.4: Evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana dopados com 0,1 %w.t de nanopartículas de prata para vários números (N) de pulsos UV. Notamos uma redução do ângulo de contato de equilíbrio à medida que aumentamos o número de pulsos laser.

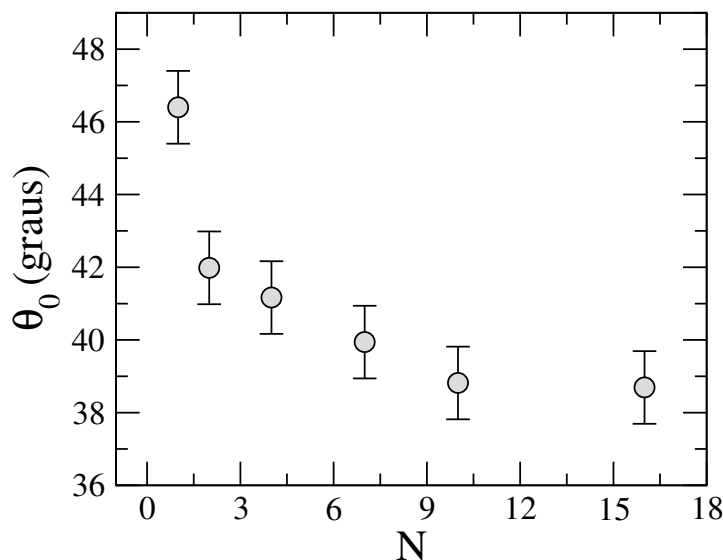


Fonte: O autor, 2015.

por estes dois materiais apresentem uma maior fotosensibilidade. Com o objetivo de avaliar isso, vamos utilizar filmes de quitosana dopados com de nanopartículas de prata, numa concentração de $c = 0,1 \%wt.$. Em nossas análises, usamos o óleo de mamona como fluido de prova, no intuito de prevenir a solubilização dos filmes de quitosana durante a investigação da dinâmica do ângulo de contato. Os parâmetros n e g_s foram obtidos do ajuste de dez medidas das gotas de óleo de mamona ($\rho_l = 0,96 \text{ g/cm}^3$, $\gamma_l = 38,02 \text{ mJ/m}^2$, $\eta_l = 0,992 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) na superfície dos filmes de quitosana.

A respeito dos efeitos da adição de nanopartículas de prata nas propriedades de molhagem dos filmes de quitosana, a Figura 7.4 mostra a evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona depositadas em filmes de quitosana, previamente expostos à radiação ao UV. Mais uma vez foi usando um laser de Nitrogênio, com energia de pulso inferior à necessária para haver ablação dos filmes. É possível observar que o tempo característico para que o ângulo de contato de equilíbrio seja alcançado é sensível ao número pulsos laser, o que não ocorria em filmes de quitosana pura. Além disso, o aumento no número de pulsos laser provoca uma redução significativa no ângulo de contato de equilíbrio. Conforme já vimos no capítulo anterior, a adição de nanopartículas favorece a interação dos filmes de quitosana com o ácido ricinoléico, presente no óleo de mamona. Este processo é favorecido pela exposição UV dos filmes. Neste caso, a degradação dos filmes de quitosana pode gerar sítios polares que interajam diretamente com os grupos químicos do ácido ricinoléico ou aumenta a área livre dos aglomerados de nanopartículas de prata, reduzindo assim o ângulo de contato de equilíbrio. Em outras palavras, esta redução advém do fato que a quitosana que engloba as nanopartículas de prata, se de-

Figura 7.5: Ângulo de contato de equilíbrio de gotas de óleo de mamona como função do número (N) de pulsos UV sobre sobre filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata, com $c = 0,1 \text{ } \%wt.$



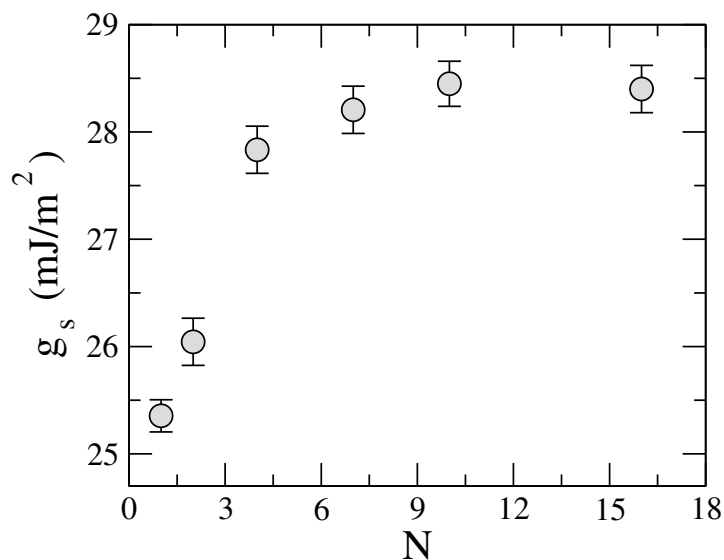
Fonte: O autor, 2015.

teriora perante à exposição ao UV e assim as nanopartículas de prata terão uma maior área de interação com o óleo de mamona. Vale ressaltar que a dinâmica de molhagem é governada pela interação efetiva na interface gota/filme, que varia conforme a estrutura química do filme é modificada, conforme já foi mencionado no capítulo 6.

Enquanto nos filmes puros há um decréscimo de cerca de 5° no ângulo de contato de equilíbrio entre filmes bombeados com 1 e 5 pulsos, nos filmes dopados com apenas 0,1 % em massa de nanopartículas de prata, esse decréscimo é superior a 6° . Logo, podemos afirmar que os filmes dopados com nanopartículas de prata são mais receptivos à fotomodificação, com os filmes dopados sofrendo um maior número de processos degradativos que os filmes de quitosana pura na presença de luz UV, como por exemplo quebra das cadeias e oxidação. Desta maneira, a união de dois compostos sensíveis a luz UV resultou em um composto com um grau maior de sensibilidade a esta radiação.

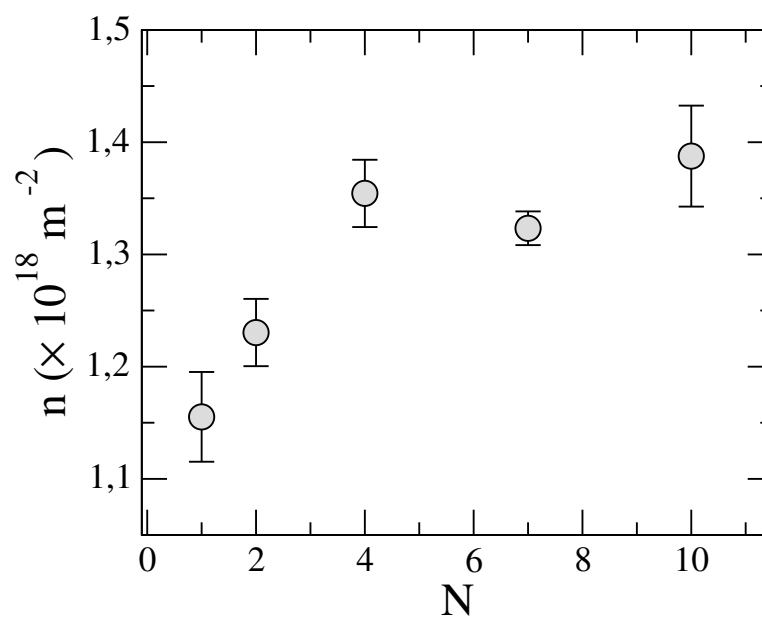
A dinâmica de molhagem é afetada pela irradiação UV nos filmes em questão e depende do número de pulsos. Comparando a dinâmica relativa ao bombeio com 1 e 10 pulsos, vemos que o ângulo de contato de equilíbrio diminui em pouco mais de 17 %, o que representa uma queda de $7,6^\circ$. Em adição, na Figura 7.5 vemos que o ângulo de contato de equilíbrio θ_0 de gotas de óleo de mamona em tais filmes decresce monotonicamente com o número de pulsos UV, revelando um uma mudança na polaridade da superfície dos filmes. Este processo está associado a fotooxidação e a formação de novos grupos polares. Contudo, a sensibilidade de tais filmes à radiação UV é limitada. Acima de 10 pulsos ultravioleta, há uma saturação no valor do ângulo de equilíbrio. Ou seja, acima desta quantidade de pulsos, não foi possível observar modificações significativas na estrutura química deste material. Vale esclarecer que o aumento do número de pulsos não

Figura 7.6: Contribuição superficial para a densidade de energia livre de molhagem, g_s , como função do número de pulsos UV incidentes sobre os filmes de quitosana dopados com nanopartículas de prata, com $c = 0,1 \text{ \%wt}$.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 7.7: Densidade superficial de sítios, n , envolvidos no processo de adsorção como função do número de pulsos UV incidentes sobre os filmes de quitosana contendo nanopartículas de prata, com $c = 0,1 \text{ \%wt}$.



Fonte: O autor, 2015.

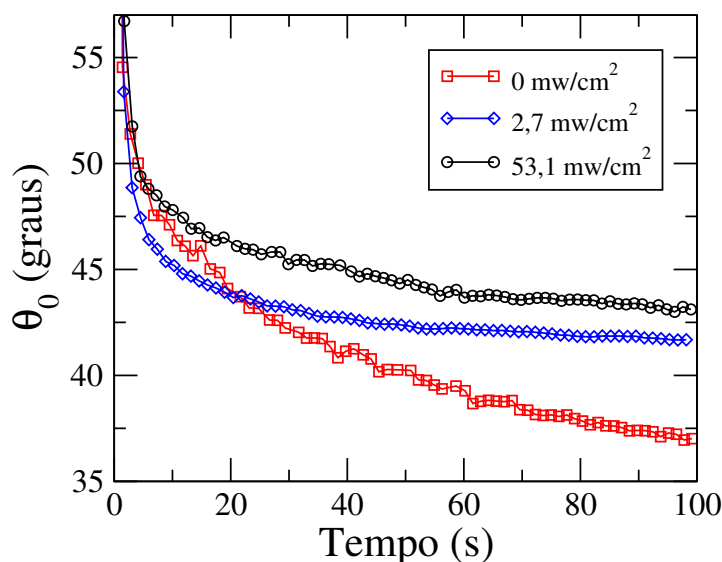
causará ablação nos mesmos, já que a fluência por pulso é de $105 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, bem abaixo do valor mínimo de $1 \text{ J}/\text{cm}^2$ necessário para iniciar tal processo. Essa saturação pode ser verificada na análise da densidade de energia superficial g_s , como veremos mais adiante. A variação do ângulo de contato de equilíbrio com o número de pulsos indica que os parâmetros que caracterizam o fenômeno de molhagem também serão alterados com o número de pulsos. A redução de tal ângulo com a elevação do número de pulsos, revela um aumento na contribuição superficial da energia livre de molhagem. Esta contribuição cresce monotonicamente com o número de pulsos conforme vemos na Figura 7.6, mas converge para um valor constante para um alto número de pulsos UV. Da mesma forma, o número de sítios envolvidos no processo de adsorção, n , também cresce com o número de pulsos, de acordo com a Figura 7.7, refletindo a mudança na estrutura química na superfície do filme devido ao processo de fotooxidação. Como a interação entre os filmes e o óleo de mamona aumenta, é natural que ao incidir mais pulsos UV sobre os filmes, mais sítios são absorvidos, o ângulo de contato de equilíbrio decresce e a energia livre (g_s) aumenta.

7.2 Efeitos da irradiação laser visível em 532nm

O efeito da radiação visível em polímeros vem sendo amplamente estudado. Há uma série de fatores que influenciam na interação da radiação com o polímero, como por exemplo a composição da amostra. Os efeitos dependem fortemente da energia e duração dos pulsos laser. Para pulsos laser com alta energia, é possível despertar interações ópticas não-lineares com o material, que alteram por sua vez, as características do mesmo, como o índice de refração, estrutura ou acarretam o emparelhamento das moléculas. As mudanças sofridas pelos polímeros na presença da radiação visível podem ser usadas em diversas aplicações, tais como a fabricação de guias de onda [179], regeneração de tecidos [180], modulação eletro-óptica [181], dobradores de frequência [182], processamento de sinal óptico [183] e armazenamento de dados [184]. Outra aplicação é o uso de laser no visível para a produção de estruturas em 3D de ordem de nano ou micrometros na superfície de filmes poliméricos. Isso se dá pela incidência de pulsos altamente energéticos que provocam a quebra das cadeias e ejeção de material, ou seja, processo de ablação [185]. A radiação pode ainda ser utilizada na fabricação de microranhuradas nas superfícies poliméricas, que em alguns casos, torna-se superhidrofóbica [186].

A quitosana não apresenta absorção na região visível, apenas na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. Para levantar não-linearidades ópticas nestas amostras, usa-se altas intensidades de luz ou dopantes que absorvam no comprimento de onda de interesse. Como vimos no capítulo 5, as amostras de quitosana dopadas com nanopartículas de prata, quando expostas a luz laser em 532 nm, exibem não-linearidades ópticas de origem térmica. Na literatura, há alguns trabalhos que relatam transformações nas propriedades de molhagem de filmes de quitosana devido a irradiação UV [172, 173, 161]. Contudo, não há citações com relação a irradiação no visível. A seguir, estudaremos os efeitos da radiação laser visível nas propriedades de molhagem de nossas amostras.

Figura 7.8: Evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana dopada com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata. Os filmes irradiados por 60s com um laser contínuo em 532 nm. A evolução temporal da molhagem é apresentada para diferentes intensidades, I , do feixe sobre a amostra. Notamos uma redução do ângulo de contato de equilíbrio à medida que aumentamos o número de pulsos laser.



Fonte: O autor, 2015.

7.2.1 Medidas com a variação da intensidade do feixe incidente na amostra

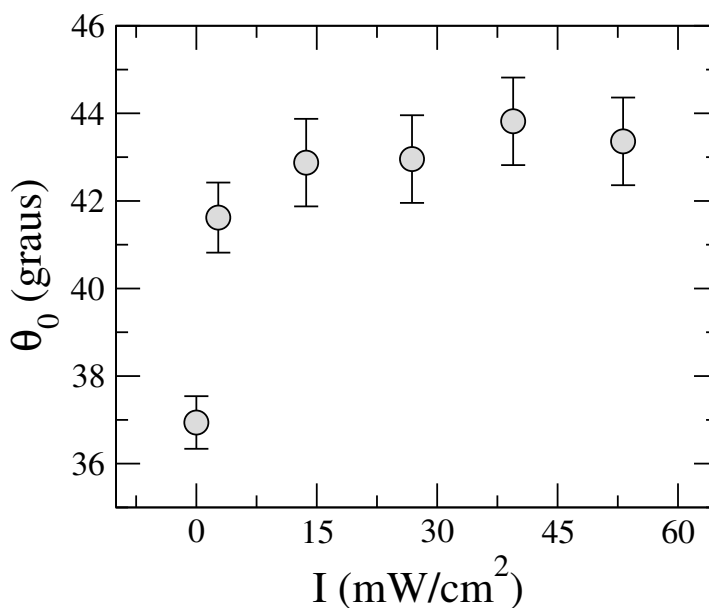
Nesta parte do trabalho, nosso objetivo é investigar prováveis alterações nas propriedades de molhagem de filmes, à base de quitosana e dopados com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata, perante irradiação laser em 532nm. As amostras foram expostas por 60 s, sob diferentes intensidades (ou potências) do feixe. Isto quer dizer que iremos examinar como propriedades de molhagem mudam com a elevação da taxa de aquecimento ou da taxa de energia doada pelo laser. As mudanças estarão sujeitas à maneira como as amostras irão reagir a uma maior energia doada por tempo, ou seja, haverá uma dependência na condutividade térmica dos nossos filmes poliméricos. Para realizar tal investigação, usamos a técnica de tensiometria óptica, onde gotas de óleo de mamona foram depositadas sobre nossos filmes.

Na Figura 7.8, temos a evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana contendo 0,1 % em massa de nanopartículas de prata, previamente expostos à radiação visível. A evolução temporal da molhagem foi investigada para diferentes intensidades, I , do feixe incidente sobre a amostra. Aqui, vemos um fato bem intrigante, o ângulo de contato de equilíbrio das gotas de mamona aumenta com a elevação da intensidade do feixe laser na amostra. Uma observação marcante é que a dinâmica de molhagem é fortemente alterada pela irradiação dos filmes, visto que há uma modificação na inclinação da curva para as diferentes intensidades. Isto indica que há uma modificação no tempo necessário para o que o ângulo de contato de equilíbrio seja

atingido, ou seja, no tempo o qual a gota depositada atinja seu estado estacionário. Tal alteração é notoriamente dependente da intensidade do feixe laser incidente.

O comportamento do ângulo de contato de equilíbrio para filmes irradiados com diversas intensidades pode ser visualizado de uma maneira mais clara na Figura 7.9. Aqui temos o ângulo de contato de equilíbrio das gotas de óleo de mamona sobre filmes à base de quitosana e nanopartículas de prata como função da intensidade do feixe laser em 532 nm. Nesta figura, verificamos que o ângulo de contato aumenta monotonicamente com a intensidade do feixe, atingindo um valor de saturação. Para uma melhor diagnóstico, vamos comparar os ângulo de contato para as intensidades $I = 0 \text{ mw/cm}^2$, $I = 2,7 \text{ mw/cm}^2$ e $I = 53,2 \text{ mw/cm}^2$. Os ângulos de contato são 37° , $41,61^\circ$ e $43,3^\circ$, respectivamente. Com isso, vemos que há uma significativa alteração nos filmes ao serem bombeados, mesmo para baixas intensidades, já que o ângulo de contato aumenta $4,1^\circ$ ao bombearmos os filmes com apenas $I = 2,7 \text{ mw/cm}^2$. Ao submeter os filmes a intensidades maiores, a variação no ângulo de contato é pequena e tende a um valor limite. Portanto, baixas intensidades são suficientes para induzir grandes alterações nas propriedades de molhagem nos filmes em questão, demonstrando desta forma que estes são sensíveis à radiação visível em 532 nm.

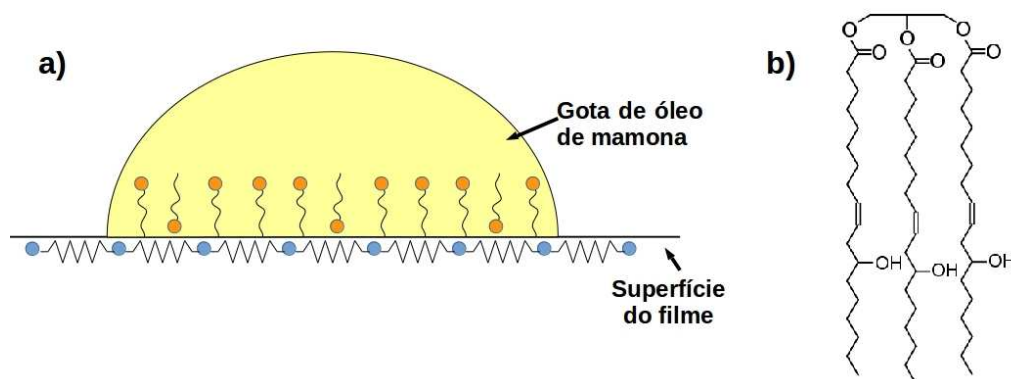
Figura 7.9: Ângulo de contato de equilíbrio de gotas de mamona como função da intensidade, I , do feixe incidente sobre filmes de quitosana contendo 0,1 % em massa de nanopartículas de prata. O comprimento de onda do laser é de 532 nm.



Fonte: O autor, 2015.

Alguns trabalhos mostram que a temperatura afeta a dinâmica de molhagem de fluidos em filmes poliméricos. Morra e colaboradores [187] mostraram que em filmes de polipropileno irradiados por plasma, a elevação da temperatura dos filmes (durante um tratamento térmico) gera um aumento no ângulo de contato de equilíbrio de gotas de água depositadas sobre tais filmes. Porém, acima de determinadas temperaturas, o valor deste

Figura 7.10: Em a) temos a ilustração da interação entre o óleo de mamona e os filmes poliméricos a base de nanopartículas de prata e quitosana. A superfície polimérica irradiada torna-se menos polar, fazendo com que a cauda apolar das moléculas de óleo de mamona fiquem mais próximas a superfície do filme, aumentando com isso o ângulo de contato de equilíbrio. Já em b) temos a ilustração da estrutura química de uma molécula de óleo de mamona.



Fonte: O autor, 2015.

ângulo saturo e não sofre variações consideráveis. O aumento da temperatura gera um rearranjo molecular na superfície dos filmes poliméricos através de movimentos macromoleculares que afastam os grupos polares da camada mais superior do material, tornando os filmes hidrofóbicos. Para o polipropileno, o tempo de rearranjo após a irradiação é de algumas horas, já que a superfície é mais rígida que alguns típicos polímeros móveis como hidrogéis. O tratamento térmico faz com que sejam quebradas as ligações de hidrogênio existentes entre os grupos polares, reduzindo a contribuição por interação e aumentando assim o ângulo de contato. Um processo similar pode ocorrer no filmes de quitosana, com o rearranjo das cadeia polimérica quando a amostra é aquecida devido à exposição laser. Vale lembrar que as nanopartículas de prata agem como geradores de calor local, devido ao decaimento não-radiativo dos plásmons de superfície. Contudo, o processo observado aqui ocorre numa escala de tempo muito inferior àquela observada nos filmes polipropileno. Isto pode estar associado à fraca interação entre as cadeias poliméricas da quitosana.

O aumento do ângulo de contato de equilíbrio de fluidos sobre filmes poliméricos pode possuir outras causas além do rearranjo molecular devido a irradiação. Uma delas é a ablação (ejeção de material). Alguns trabalhos relatam a ablação em filmes poliméricos usando laser em 532nm com alta energia por pulso e área. Esta ablação pode ser controlada e formar ranhuras ou padrões na superfície do material, aumentando a rugosidade do mesmo. Quanto menor o espaçamento entre as ranhuras maior será o ângulo de contato na superfície, podendo gerar superfícies super-hidrofóbicas [186, 187]. Este não parecer ser o nosso caso, devido à baixa intensidade do laser usado.

A causa mais provável para o comportamento da Figura 7.9 é um rearranjo molecular na superfície de nossos filmes. Ao incidirmos o laser na região do visível, a prata absorve apenas parte da energia incidente, já que a radiação exibe um comprimento de onda próximo a aquele no qual ocorre a ressonância plasmônica da prata, que é em torno de 450

nm. As nanopartículas de prata agem então como geradores de calor local, devido ao decaimento não-radiativo dos plásmons de superfície. Em virtude da boa condutividade térmica, as nanopartículas de prata fornecem calor para a quitosana ocasionando a movimentação da cadeia polimérica, que na tentativa de minimizar a energia do sistema, se reconfigura. Neste caso, sugerimos que este rearranjo polimérico muda a polaridade da superfície. Devemos lembrar que o óleo de mamona é formado por moléculas anfifílicas, que apresentam grupo hidrofóbicos e hidrofílicos em sua estrutura. A alteração da polaridade do filme tende neste caso a reduzir a interação polar entre as moléculas do fluido e o substrato, resultando em um ângulo de contato maior de acordo com a Figura 7.10(a).

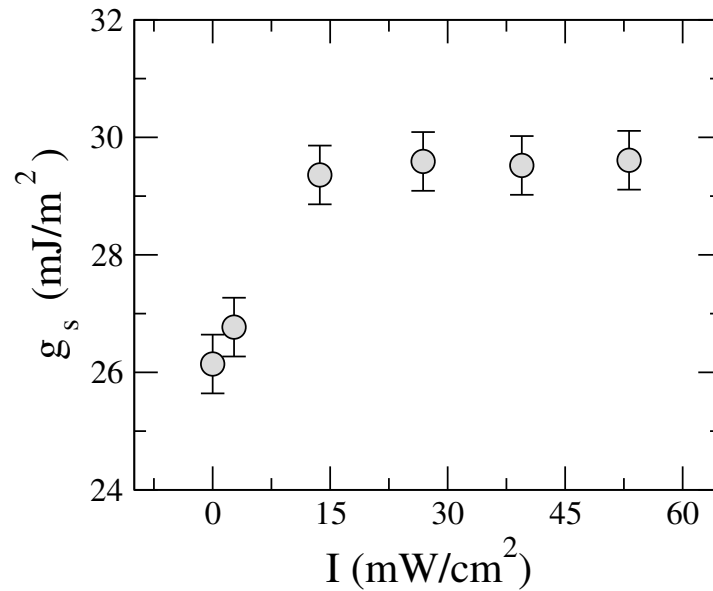
Os valores da contribuição superficial por unidade de área para a energia livre de molhagem g_s de nossas amostras irradiadas com diversas intensidades são exibidos na Figura 7.11. Há um crescimento deste valor a medida que incrementamos a intensidade, de forma que o mesmo atinge um valor de saturação. Embora seja contraintuitivo que g_s aumente em contrapartida da diminuição do ângulo de contato de equilíbrio perante a irradiação laser no visível, este desempenho está associado a complexidade molecular do ácido ricinoléico, componente principal do óleo de mamona. Assim como todos os ácidos graxos, este composto possui um grupo hidrofílico ligado a uma cauda longa hidrofóbica, como vemos na Figura 7.10(b). Ademais, fluidos anfifílicos possuem uma tensão superficial sensível as condições externas por conta da dupla polaridade, dependendo assim da estrutura molecular do fluido ou sólido no qual ele vai interagir. Desta forma, há uma competição entre as contribuições polar e estérica durante o fenômeno de molhagem. Como a superfície tornou-se menos polar devido a irradiação laser, provavelmente a contribuição estérica é maior que a polar.

O número de sítios envolvidos no processo de adsorção, n , é dependente da estrutura química superficial do filme. Como vemos, este parâmetro cresce com a intensidade da excitação laser, atingindo um valor de saturação. A interação entre a luz visível e amostras a base de quitosana ainda é um tópico pouco explorado em pesquisas. Nossos resultados revelaram um comportamento pouco intuitivo para as propriedades de molhagem do óleo de mamona em tais filmes irradiados no visível. Outro resultado importante é que os filmes demonstraram um limiar até o qual as alterações no processo de molhagem devido à irradiação são significativas, que advém de mudanças na superfície ou estrutura química dos filmes. Apesar disso, não foram observados danos macroscópicos nem alteração da coloração dos filmes para toda faixa de intensidade de excitação aplicadas. Isto parece ser um indício de que os filmes são bem resistente à radiação visível em 532nm. Vemos ainda que pelo controle da intensidade do feixe laser, podemos alterar a polaridade da superfície irradiada, tornando nossos filmes mais ou menos polares [188].

7.2.2 Medidas com a variação do tempo de exposição feixe incidente na amostra

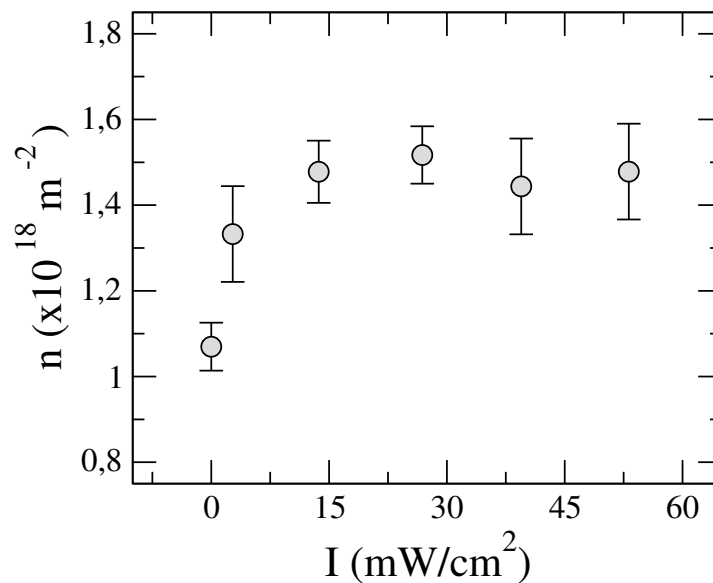
Nesta parte do trabalho efetuaremos uma investigação similar à realizada na seção anterior. Nosso propósito é averiguar as prováveis variações nas propriedades de molhagem de filmes de quitosana dopados com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata devido à irradiação laser em 532 nm. Para isso, usamos a técnica de tensiometria óptica para

Figura 7.11: Contribuição superficial para a densidade de energia livre de molhagem g_s como função da intensidade, I , do feixe laser em 532 nm, incidindo em filmes de quitosana contendo 0,1 % em massa de nanopartículas de prata.



Fonte: O autor, 2015.

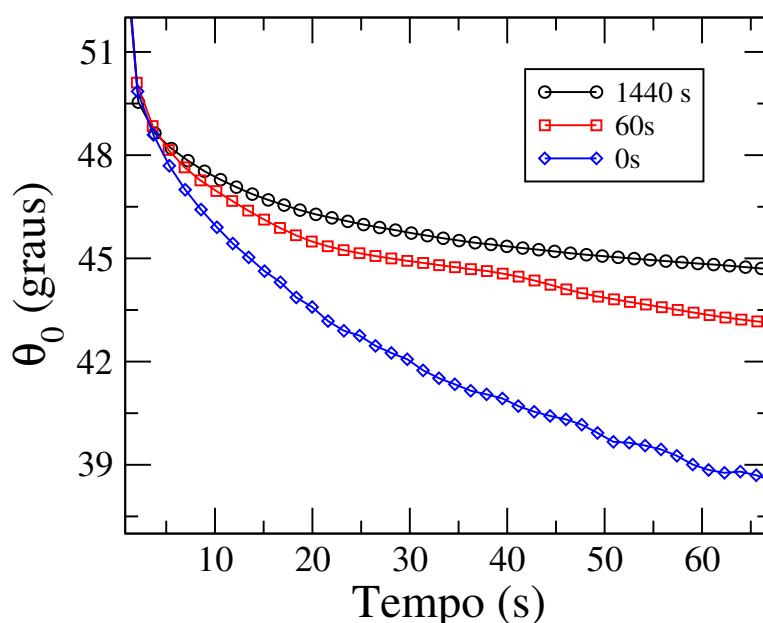
Figura 7.12: Densidade superficial de sítios, n , envolvidos no processo de adsorção como função da intensidade, I , do feixe laser em 532 nm, incidindo em filmes de quitosana contendo 0,1 % em massa de nanopartículas de prata.



Fonte: O autor, 2015.

caracterizar a molhagem de gotas de óleo de mamona sobre nossos filmes. Diferentemente da seção anterior, a potência do feixe laser incidente foi fixada em $P = 2,7 \text{ mW/cm}^2$ e o tempo de exposição da amostra ao laser será variado. Neste caso, a energia dada pelo feixe para amostra será variada, tendo no entanto sempre a mesma taxa. O desempenho da molhagem dos filmes sujeita-se ao calor específico das amostras, isto é, a quantidade de calor que elas são capazes de armazenar.

Figura 7.13: Evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana dopada com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata. Foram considerados vários tempos de irradiação dos filmes: não-irradiados (curva azul), irradiados por 60 segundos (curva vermelha) e filmes irradiados por 1440 segundos (curva preta). A potência de excitação foi fixada em $I = 8,2 \text{ mW}$. Notamos um aumento do ângulo de contato de equilíbrio à medida que aumentamos o tempo de exposição.



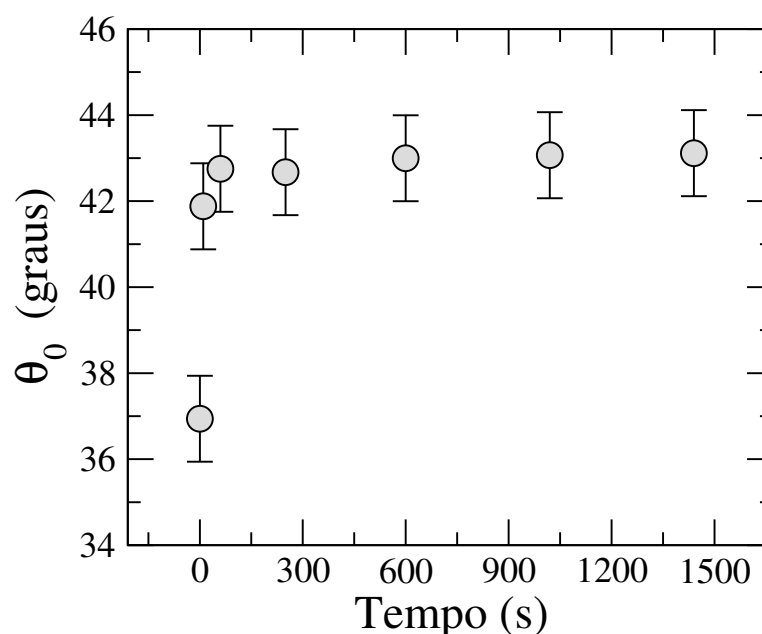
Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 7.13, temos a evolução temporal do ângulo de contato de gotas de óleo de mamona em filmes de quitosana dopada com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata, que foram previamente expostos à radiação visível conforme as condições já citadas acima. Tal evolução é apresentada para diferentes tempos de exposição dos nossos filmes ao feixe incidente. Aqui, observa-se que o ângulo de contato de equilíbrio das gotas de mamona cresce significativamente com o aumento do tempo de exposição dos filmes ao feixe laser. Além do ângulo, a dinâmica de molhagem em si também é afetada, posto que há inclinações distintas das curvas para diferentes tempos de exposição. Em decorrência disso, o tempo necessário para o que o ângulo de contato de equilíbrio seja atingido, ou seja, o tempo para o qual a gota depositada alcance o estado estacionário, também é modificado.

O comportamento do ângulo de contato de equilíbrio das gotas de óleo de mamona sobre filmes irradiados como função do tempo de exposição ao laser é exibido na Figura

7.14. Nesta, o ângulo de contato de equilíbrio aumenta com o tempo de incidência. Nota-se que mudanças expressivas no ângulo só ocorrem para tempos de exposição dos filmes ao laser inferiores a 100 segundos. Após isso, o ângulo de contato exibirá praticamente o mesmo valor, ou seja, atinge a saturação. Para tempos longos, a radiação não consegue provocar alterações adicionais nos filmes. A partir desta informação, concluímos que não é necessário irradiar nossa amostra por um tempo longo para ocasionar mudanças nas propriedades de molhagem. Devido ao fato de que há um incremento alto no valor do ângulo de contato para um tempo de exposição relativamente baixo, inferimos que a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de nossos filmes é baixa. Isto quer dizer que provavelmente o calor específico de nossas amostras é pequeno.

Figura 7.14: Ângulo de contato de equilíbrio de gotas de mamona como função do tempo de incidência do laser em 532 nm sobre filmes a base de quitosana contendo 0,1 % em massa de nanopartículas prata.

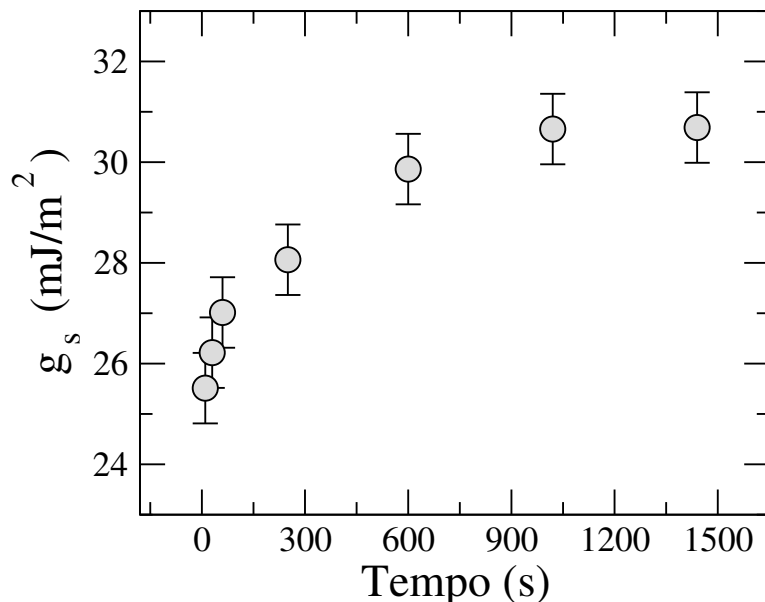


Fonte: O autor, 2015.

Ao analisar filmes bombeados por tempos longos, somos levados a imaginar que a irradiação possa estar causando ablação nos filmes, elevando a rugosidade e o ângulo de contato de equilíbrio destes. Para checar tal possibilidade, basta compararmos o valor da energia do feixe incidente com o de limiar de ablação. Nos filmes de quitosana, em geral, este limiar é de cerca de 1 J/cm^2 [173]. Contudo, a energia do feixe incidente por 100 segundos será da ordem de $0,07 \text{ J/cm}^2$, muito abaixo deste limiar. Com isso, a hipótese de ablação deve ser descartada. A causa mais provável para o comportamento da Figura 7.9 é um rearranjo molecular na superfície de nossos filmes, descrito na seção anterior.

Os valores da contribuição superficial por unidade de área para a energia livre de molhagem, g_s , para filmes irradiados com tempos distintos são mostrados na Figura 7.11. Há um crescimento deste valor à medida que elevamos o tempo de exposição dos filmes ao

Figura 7.15: Contribuição superficial para a densidade energia livre de molhagem, g_s , como função do tempo de incidência do laser em 532 nm sobre filmes de quitosana dopados com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata.



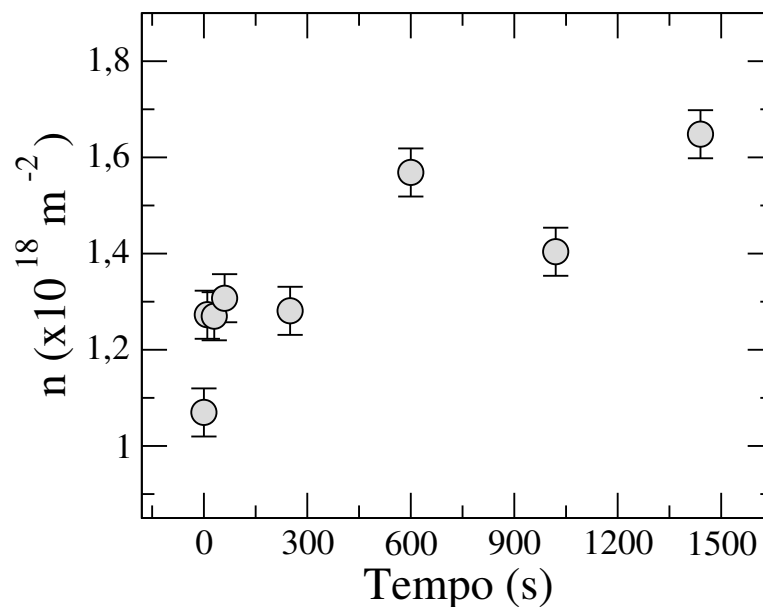
Fonte: O autor, 2015.

laser, de forma que o mesmo atinge um valor de saturação. Embora o ângulo de contato aumente bruscamente com o tempo, g_s varia mais lentamente, de forma mais suave, com o tempo. Da mesma forma que ocorreu nos resultados com a variação da intensidade do feixe incidente, há um aumento de g_s mesmo com o aumento do ângulo de contato de equilíbrio perante a irradiação, o que pode nos parece ser um comportamento contraintuitivo. Como já dissemos anteriormente, estes fatos estão associados a complexidade molecular do ácido ricinoléico, componente principal do óleo de mamona. Além disso, a teoria cinética molecular usada para estimar g_s leva em consideração a evolução temporal do ângulo de contato e não apenas o seu valor de equilíbrio. De fato, se o fluido utilizado é mesmo e não há variação da viscosidade, diferentes taxas de evolução temporal estão associadas à diferentes densidade de energia superficial, já que esta reflete o trabalho necessário para romper a barreira de potencial que separa dois sítios disponíveis para a adsorção do fluido na superfície do filme.

Comparando os resultados para g_s como função da intensidade, Figura 7.11, e do tempo de irradiação, Figura 7.15, vemos que ao expormos os filmes ao mesmo laser de maneiras diferentes, causamos comportamentos distintos porém com a mesma causa. Observe que para a intensidade, a curva de g_s satura mais rapidamente que para o tempo. Apesar disso, as causas são as mesmas: a irradiação laser gera um aquecimento na amostra que dá origem a um rearranjo molecular na superfície dos filmes. Este rearranjo molecular se reflete no aumento do número de sítios disponíveis para adsorção das moléculas do fluido, como mostra a Figura 7.16.

É importante citar que mesmo para tempos longos de exposição ao laser como 1440s,

Figura 7.16: Densidade superficial de sítios, n , envolvidos no processo de adsorção do fluido como função do tempo de incidência do laser em 532 nm, sobre os filmes de quitosana dopados com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata.



Fonte: O autor, 2015.

não houveram modificações visíveis nos filmes, nem alteração da coloração dos mesmos. Isso nos mostra que estes exibem uma boa resistência aos tempos de exposição ao laser em 532 nm. Em resumo, a exposição a luz laser visível em 532nm promove uma degradação foto-termicamente induzida nos filmes em questão. Além disso, a polaridade do filme pode ser controlada com o uso do laser visível através de pequenas variações da intensidade de incidência ou o tempo de exposição, já que os filmes apresentam uma boa condutividade térmica e baixo calor específico.

Considerações Finais e Perspectivas

Nosso trabalho teve por objetivo caracterizar da maneira mais abrangente possível as propriedades físicas de amostras fluidas e em forma de filmes de quitosana, dopadas com nanopartículas de prata. Desta forma, um conjunto variado de medidas foram realizadas, com ênfase no estudo das propriedades termo-ópticas, morfológicas e interfaciais, com a utilização de diversas técnicas experimentais.

Inicialmente, analisamos os efeitos da adição de nanopartículas de prata nas propriedades termo-ópticas de fluidos contituídos por água, quitosana e nanopartículas de prata. Usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, verificamos que as propriedades termo-ópticas de nossos polímeros são afetadas pela adição da prata. A curva característica de varredura Z para a transmitância normalizada exibe um pico na região pré-focal ($z < 0$), seguido por um vale na região pós-focal ($z > 0$), indicando que amostras estudadas apresentam um coeficiente termo-óptico negativo. Ao inserir a prata, verificou-se o sinal de varredura Z é amplificado, sem sinais de efeitos não-lineares absorptivos. Através do transiente de intensidade do feixe, foi possível notar que a adição de nanopartículas de prata reduz o tempo de formação da lente térmica. Como consequência, a adição de nanopartículas favorece a difusão de calor no material, visto que quanto mais nanopartículas, maior será a conversão da energia do feixe laser incidente em calor.

Em seguida, estudamos os efeitos da adição de nanopartículas de prata nas propriedades estruturais e de molhagem em filmes de quitosana. A partir das imagens de AFM, observamos a formação de pequenos aglomerados ou ilhas à medida que a fração de partículas hóspedes era aumentada, resultando na elevação da rugosidade do filme. Além disso, medidas de FTIR revelaram que a introdução de nanopartículas de prata tende a induzir a ruptura das ligações glicosídicas na cadeia da quitosana, levando então a redução da resistência mecânica dos filmes. Analisando os padrões de raios X dos filmes, notamos a supressão dos picos típicos dos filmes de quitosana obtidos via casting, devido à adição de nanopartículas de prata. Em particular, observamos que os picos característicos da agregação da prata na fase cúbica se tornam mais evidentes à medida que grãos de prata são formados na superfície do filme. A respeito da molhagem dinâmica do óleo de mamona nos filmes compósitos de prata e quitosana, nossos resultados mostram que a contribuição superficial para a energia livre de molhagem e a densidade superficial de sítios adsorvidos crescem monotonicamente com aumento da fração de nanopartículas de prata nos filmes.

No entanto, o ângulo de contato de equilíbrio exibiu uma dependência não-monotônica com a concentração de prata, devido à competição entre a rugosidade e os efeitos da energia superficial. Os presentes resultados indicam que as propriedades de molhagem e estruturais da quitosana são sensíveis à adição de nanopartículas de prata, o que abre a possibilidade de novas aplicações baseadas em tais materiais, cujas propriedades podem ser alteradas variando a concentração de prata visando finalidades específicas.

Por fim, analisamos as consequências nas propriedades de molhagem dos nossos filmes perante a exposição a luz visível e ultravioleta. Para tal, utilizamos a técnica de tensiometria óptica para caracterizar o ângulo de contato dinâmico de gotas de óleo de mamona sobre a superfície de filmes de quitosana com 0,1 % em massa de nanopartículas de prata. Os dados foram analisados a luz da teoria cinético-molecular. Nossos resultados revelaram que a luz ultravioleta ocasiona uma degradação devido ao processo de oxidação foto-induzida. Assim, quanto maior o número de pulsos UV, menor será o ângulo de contato e maiores serão a contribuição superficial para a energia livre de molhagem e o número de sítios adsorvidos. Já para filmes expostos a luz visível em $532nm$, foi observada uma mudança em suas propriedades interfaciais associada a um rearranjo molecular das cadeias poliméricas. Isso acarreta um aumento no ângulo de contato estático, na contribuição superficial para a energia livre de molhagem e no número de sítios adsorvidos. Contudo, foi observada uma variação muito pequena em tais parâmetros quando a potência do feixe incidente ou o tempo de exposição do filmes foram alterados, indicando assim que estes parecem ser bem resistentes a este tipo de radiação.

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser relevantes em diversas aplicações, como por exemplo, para o desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos. Este trabalho revela que as propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de amostras baseadas em quitosana e nanopartículas de prata podem ser ajustáveis, tanto variando a concentração das nanopartículas como através da irradiação dos filmes no ultravioleta. Um aspecto que pode e deve ser explorado no futuro é tamanho e a forma das nanopartículas, que neste trabalho foram fixos. Outro ponto que será explorado no futuro é biocompatibilidade das nossas amostras após as modificações foto-induzidas.

Derivação da equação de Young

A derivação da equação de Young será feita para uma gota circular em uma superfície plana. Assumiremos que a variação da energia livre de Gibbs é infinitesimal (dG) durante o espalhamento da gota [79]. No espalhamento da gota, o raio a e a altura h se tornam $a' = a + da$ e $h' = h + dh$, com dh negativo já que a altura da gota diminui. Além disso, consideramos a gota pequena o suficiente para desprezar os efeitos da gravidade. Seja, a gota uma calota esférica, como na Figura A.1.

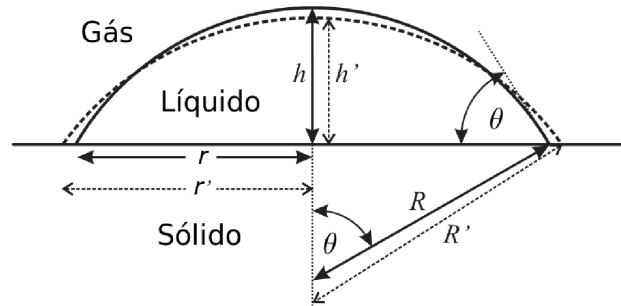


Figura A.1: Ilustração do espalhamento de uma gota líquida com área de contato circular em um substrato sólido plano [79].

A interface sólida/líquido é alterada a partir do momento em que a gota espalha na superfície sólida. Isto gera uma mudança na área da interface:

$$dA_{SL} = 2\pi a da \quad (\text{A.1})$$

Já a variação na energia da superfície é $(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dA_{SL}$. A área da interface líquido-gás também muda. A área da calota esférica é dada por:

$$A_{LV} = \pi(a^2 + h^2) \quad (\text{A.2})$$

Desta forma, a mudança no raio de contato acarretará numa alteração da área da superfície líquida:

$$dA_{LV} = \frac{\partial A_{LV}}{\partial a} da + \frac{\partial A_{LV}}{\partial h} dh = 2\pi a da + 2\pi h dh \quad (\text{A.3})$$

O volume da calota esférica é constante:

$$V = \frac{\pi}{6}(3a^2h + h^3) \quad (\text{A.4})$$

Sabendo que o volume é constante ($dV = 0$), uma pequena variação é:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial a} da + \frac{\partial V}{\partial h} dh = \pi ah da + \frac{\pi}{2}(a^2 + h^2)dh = 0$$

$$\frac{dh}{da} = -\frac{2ah}{a^2 + h^2} \quad (\text{A.5})$$

Utilizando o Teorema de Pitágoras, obtemos:

$$\frac{dh}{da} = -\frac{a}{R} \quad (\text{A.6})$$

Substituindo a equação A.6 na A.3:

$$dA_{LV} = 2\pi a \left(\frac{R-h}{R} \right) da = 2\pi a \cos \theta da \quad (\text{A.7})$$

Com isso, a variação total de energia livre é:

$$dG = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dA_{SL} + \gamma_{LV}dA_{LV} = 2\pi a(\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta)da \quad (\text{A.8})$$

No equilíbrio, $dG = 0$. Assim, derivamos a equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (\text{A.9})$$

Nas medidas experimentais do ângulo de contato, é utilizado ajustes lineares para determinar o valor de γ_{LV} e o da diferença $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$. Embora a equação de Young dependa da interação líquido-sólido, ela não oferece nenhuma informação direta sobre a natureza da interação. Além disso, o valor do ângulo de contato depende das condições iniciais durante a deposição do líquido sobre o substrato, bem como da viscosidade do fluido. Tais efeitos serão discutidos mais adiante.

Formalismo da técnica de varredura Z

Aproximação de um envelope variando lentamente

Nesta seção, vamos derivar as equações presentes no formalismo da técnica de varredura z. Para isso, usaremos a aproximação de um envelope variando lentamente (SVEA). Nela, assumimos que o envelope de um pulso de onda varia lentamente no tempo e no espaço (comparado ao comprimento de onda) ao se propagar. Isto requer que o espectro do sinal seja estreito

Considere uma onda eletromagnética se movendo num meio isotrópico:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{B.1})$$

Suponha que a onda seja plana e monocromática se movendo na direção positiva de z. Desta forma, o campo elétrico será:

$$\vec{E} = \psi(x, y, z) \hat{x} e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{B.2})$$

Substituindo B.2 em B.1 e considerando que a onda só varia na direção z, após alguma álgebra, encontramos:

$$\nabla^2 \psi + 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} - k^2 \psi = -\omega^2 \mu\varepsilon \psi \quad (\text{B.3})$$

Se a amplitude desta onda varia lentamente, $\nabla^2 \psi = 0$ e $\frac{\partial \psi}{\partial z} = 0$. Como consequência, temos:

$$k^2 = \omega^2 \mu\varepsilon \quad (\text{B.4})$$

e o índice de refração fica:

$$n = \frac{k}{k_0} = \sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{\mu_0\varepsilon_0}} \quad (\text{B.5})$$

Admitindo que a variação da amplitude na direção z é muito pequena, desprezamos

$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$ e obtemos a equação de onda paraxial:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + 2ik \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.6})$$

Solução da equação de onda paraxial para um feixe gaussiano

Vamos utilizar um feixe gaussiano e pressupor que a solução para a equação de onda paraxial em B.6 é dada por:

$$\psi = e^{iQ(z)(x^2+y^2)} e^{-iP(z)} \quad (\text{B.7})$$

Acima vemos que a variação da função de onda ocorre apenas na direção transversa a z . Substituindo B.7 em B.6:

$$-2x^2 \left(2Q^2 - k \frac{\partial Q}{\partial z} \right) - 2y^2 \left(2Q^2 - k \frac{\partial Q}{\partial z} \right) - 2 \left(2iQ^2 - k \frac{\partial P}{\partial z} \right) = 0 \quad (\text{B.8})$$

Se a equação acima vale para todos os valores de x e y , temos que:

$$2iQ^2 - k \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.9})$$

e

$$2Q^2 - k \frac{\partial Q}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.10})$$

A equação B.10 é a equação de Riccati. Resolvendo as equações acima, obtemos:

$$Q = \frac{k}{2(iz_0 - z)} \quad (\text{B.11})$$

e

$$P(z) = i \ln(iz_0 - z) \quad (\text{B.12})$$

Substituindo B.12 e B.11 em B.7 e realizando alguns arranjos algébricos, obtemos:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}} e^{-k \frac{(x^2+y^2)(iz-z_0)}{2(z^2+z_0^2)}} e^{itg^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)} \quad (\text{B.13})$$

Vamos nomear algumas variáveis:

$$w(z)^2 = w_0^2 \left(1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2} \right) \right) \quad (\text{B.14})$$

$$R(z)^2 = z \left(1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2} \right) \right) \quad (\text{B.15})$$

$$\phi(z) = tg^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (\text{B.16})$$

onde w é o tamanho do spot laser, R é o raio de curvatura do feixe e ϕ é o deslocamento de fase. Além disso, $r^2 = x^2 + Y^2$ e $w_0^2 = \frac{2z_0}{k} = \frac{z_0\lambda}{\pi}$. Usando estes termos, a função de onda [B.13](#) pode ser reescrita como:

$$\phi = \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w^2(z)}} e^{ik\frac{r^2}{2R(z)}} e^{i\phi(z)} \quad (\text{B.17})$$

Assim, o campo elétrico da equação [B.2](#) fica:

$$E = E_0 \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w^2(z)}} e^{ik\frac{r^2}{2R(z)}} e^{i\phi(z)} \quad (\text{B.18})$$

Intensidade e fase de um feixe gaussiano

Partindo das equações de Maxwell, podemos encontrar a equação de onda contendo o termo de polarização não-linear P_{NL} :

$$\nabla^2 E - \left(\frac{n_0^2}{c}\right)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2} \quad (\text{B.19})$$

Levando em conta a variação lenta da amplitude, a equação [B.19](#) pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - n_0 \frac{\partial}{\partial t}\right) E = \frac{2\pi i k_0}{n_0^2} P_{NL} \quad (\text{B.20})$$

com $k_0 = \frac{2\pi n_0}{\lambda}$. Sabemos que a intensidade do feixe é $I = |E(z)|^2$. Com isso,

$$E(z) = \sqrt{I(z)} e^{i\Delta\phi(z)} \quad (\text{B.21})$$

A polarização não-linear é dada por $P_{NL} = \chi^3 |E|^2 \cdot E$. Substituindo isso e [B.21](#) em [B.20](#), temos:

$$\frac{\partial \sqrt{I}}{\partial z} + \sqrt{I} i \frac{\partial \Delta\phi(z)}{\partial z} = \frac{2\pi i k_0}{n_0^2} \chi^3 |E|^2 \sqrt{I} + \frac{\alpha(I) \sqrt{I}}{2} \quad (\text{B.22})$$

Este último termo foi adicionado fenomenologicamente e corresponde a uma atenuação que leva em conta a absorção do meio. Comparando os termos reais e imaginários dos dois lados da equação [B.22](#), obtemos:

$$\frac{\partial \Delta\phi}{\partial z} = \Delta n \cdot k \quad (\text{B.23})$$

e

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha(I) \cdot I \quad (\text{B.24})$$

Integrando a equação [B.24](#):

$$I(z') = I_0 e^{-\alpha_0 z'} \quad (\text{B.25})$$

O índice de refração de um material é definido como [113]:

$$n = n_0 + \frac{n_2|E|^2}{2} + n_0 + \gamma I \quad (\text{B.26})$$

onde n_0 é o índice de refração linear, n_2 o não-linear que é relacionado a γ pela equação $n_2(esu) = \frac{cn_0}{4\pi}\gamma$. Assim:

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{cn_0}{4\pi} \right) |E|^2 = E_0^2 e^{\frac{-2r^2}{w^2(z)}} \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \frac{cn_0}{4\pi} \right) \quad (\text{B.27})$$

Integrando a equação B.23, obtemos a diferença de fase:

$$\Delta\phi = \gamma k I_0 \left(\frac{1}{\alpha_0} - \frac{e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right) \quad (\text{B.28})$$

O comprimento efetivo na amostra é $L_{eff} = \left(\frac{1-e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right)$ e a variação do índice de refração linear é $\Delta n_0 = \gamma I_0$. Com isso:

$$\Delta\phi_0(t) = \gamma k \Delta n_0(t) L_{eff} \quad (\text{B.29})$$

Substituindo B.28 em B.23, temos:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) e^{\frac{-2r^2}{w^2(z)}} \quad (\text{B.30})$$

$$\text{com } \Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 - \frac{z^2}{z_0^2}}.$$

Absorção não-linear

É conhecido na literatura que o coeficiente de absorção é dado pela seguinte expressão:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I \quad (\text{B.31})$$

onde α é o coeficiente de absorção linear e β o não-linear. Substituindo B.31 em B.24, podemos reescrever a intensidade como função do coeficiente de absorção não-linear:

$$I = \frac{I_0 e^{-\alpha L}}{1 + \beta L_{eff} I_0} = \frac{I_0 e^{-\alpha L}}{1 + q} \quad (\text{B.32})$$

com $q(z, r, t) = \beta I_0 L_{eff}$. Da mesma maneira, Substituindo B.31 em B.23, reescrevemos a diferença de fase como função da diferença de fase:

$$\Delta\phi = \frac{\gamma k}{\beta} \ln(1 + \beta I_0 L_{eff}) \quad (\text{B.33})$$

ou

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\gamma k}{\beta} \ln(1 + q(z, r, t)) \quad (\text{B.34})$$

Campo elétrico complexo

Nesta seção, vamos calcular o campo elétrico na superfície de saída de uma amostra. Sabemos que $I = |E|^2$. Usando a equação B.32, obtemos a seguinte expressão para o campo elétrico:

$$E_e = \frac{E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi}}{\sqrt{1+q}} \quad (\text{B.35})$$

Na equação acima, o termo com a variação de fase foi incluso manualmente na expressão. Substituindo o valor de $\Delta\phi$ de B.33 e expandindo a equação em série de Taylor para $|q| \ll 1$, é possível expressar o campo elétrico como uma soma infinita de feixes gaussianos:

$$E_e = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^m}{m!} \left[\Pi_{m=0} \left(ik \frac{\gamma}{\beta} - \frac{1}{2} - n + 1 \right) \right] \quad (\text{B.36})$$

Integrando radialmente a intensidade da equação B.32, podemos obter a potência $P(z, t) = \int I 2\pi r dr$ e obtemos:

$$P(z, t) = P_i(t)e^{(-\alpha L)} \frac{\ln(1+q_0(z, t))}{q_0(t)} \quad (\text{B.37})$$

sendo $P_i = \frac{w_0^2 \pi I_0}{2}$ e $\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \frac{1}{\beta L I_0} = \frac{1}{q_0}$

Transmitância Normalizada

Nesta seção, vamos partir mostrar o cálculo da Transmitância normalizada [189].

O campo elétrico complexo saindo da amostra e que possui uma distorção de fase é dado por:

$$E_e = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (\text{B.38})$$

Vamos usar o método da decomposição gaussiana e decompor o campo elétrico na saída da amostra em um conjunto de feixes gaussianos através de uma expansão em série de Taylor do termo de fase não-linear $e^{i\Delta\phi(z, r, t)}$

O campo elétrico complexo saindo da amostra e que possui uma distorção de fase é dado por:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-\frac{2mr^2}{w^2(z)}} \quad (\text{B.39})$$

Considerando que $E(z, r, t) = E(z, r=0, t)e^{-\frac{r^2}{w^2(z)}}$ e substituindo B.39 em B.38, temos:

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} e^{\left(\frac{-r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + iQ_m\right)} \quad (\text{B.40})$$

Na equação acima, inserimos dois termos na exponencial. Estes correspondem a curvatura inicial do feixe focalizado. Sendo d a distância de propagação no espaço livre do

meio até o plano de abertura e $g = 1 + \frac{d}{R(z)}$, os parâmetros da equação B.40 são expressos como:

$$w_{m0}^2 = \frac{w_z^2}{2m+1} \quad (\text{B.41})$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2} \quad (\text{B.42})$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}} \right) \quad (\text{B.43})$$

$$\theta_m = tg^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right) \quad (\text{B.44})$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right) \quad (\text{B.45})$$

A transmitância normalizada pode ser calculada como:

$$T = \frac{1}{S} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{m+n+1} G_{mn} \left\{ \cos \left(c_{mn} \frac{\pi}{2} \right) - e^{b_m Y_a^2} \cos \left(c_{mn} \frac{\pi}{2} + d_{mn} Y_a^2 \right) \right\} \quad (\text{B.46})$$

com

$$G_{mn} = \frac{1 - \text{sen} \delta \text{sen} 2\phi [\Delta \phi_0(z, t)]^{m+n}}{2} \frac{1}{m!n!} \quad (\text{B.47})$$

$$b_{mn} = (1+x^2) \frac{2m+1}{x^2 + (2m+1)^2} + \frac{2n+1}{x^2 + (2n+1)^2} \quad (\text{B.48})$$

$$d_{mn} = \frac{4x(1+x^2)(m-n)(m+n+1)}{[x^2 + (2m+1)^2][x^2 + (2n+1)^2]} \quad (\text{B.49})$$

onde $c_{mn} = m - n$, $S = (1 - e^{-2Y_a^2})$, $Y_a = \frac{r_a}{Dw_0}$ é o raio de abertura, $x = \frac{z}{z_0}$ é a posição da amostra e $D = \frac{d}{z_0}$ é a distância da amostra ao plano de abertura.

Usando a regra de L'Hôpital, a transmitância normalizada para uma abertura parcialmente fechada é, em uma primeira aproximação:

$$T = 1 - \frac{4x \Delta \phi_0}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)} \quad (\text{B.50})$$

Anexos **A**

Artigos Publicados e Submetidos



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



Effects of UV irradiation on the wettability of chitosan films containing dansyl derivatives

A.P.P. Praxedes^a, A.J.C. da Silva^b, R.C. da Silva^b, R.P.A. Lima^a, J. Tonholo^b, A.S. Ribeiro^b, I.N. de Oliveira^{a,*}

^aInstituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió-AL, Brazil

^bInstituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió-AL, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 December 2011

Accepted 23 February 2012

Available online 10 March 2012

Keywords:

Chitosan

Dansyl

UV irradiation

Wetting phenomena

ABSTRACT

The morphological and wetting properties of chitosan films containing dansyl derivatives have been investigated. By means of dynamic contact angle measurements, we study the modification of surface properties of chitosan-based films due to UV irradiation. The results were analyzed in the light of the molecular-kinetic theory which describes the wetting phenomena in terms of the statistical dynamics for the displacement of liquid molecules in a solid substrate. Our results show that the immobilization of dansyl groups in the chitosan backbone leads to a pronounced enhancement of the UV sensitivity of polymeric films.

© 2012 Elsevier Inc. Open access under the Elsevier OA license.

1. Introduction

Physicochemical properties of natural polymers have attracted a remarkable interest in the recent years due to their potential application in the designing of new devices [1–3]. Because of their biocompatibility, films and membranes based on natural polymers have also been widely used in medical and pharmaceutical applications, such as biosensors [2], drug delivery vehicles [4–6], water and waste treatment [7], and biomimetic materials [8,9]. In this context, polymeric systems derived from polysaccharides have played an important role due to its excellent capability of being structurally modified, leading to the adjustment of their properties for specific purposes [10]. As a consequence, the comprehension of processes concerning the surface modifications of such systems has become an important step in the development of new technological applications.

Chitosan is a pseudo-natural polymer obtained from the deacetylation of chitin (poly-N-acetyl-D-glucosamine) which is a polysaccharide present in the exoskeleton of crustaceans and insects, fungal biomass and mollusk shells [10,11]. In particular, chitosan is derived from the partial or full replacement of a N-acetyl group in the chitin by an amine group, with the acetylation degree (DA) varying from null to an unity [11]. Although chitosan presents a chemical structure similar to that of cellulose, the amine and hydroxyl groups in its polymeric chain act as potential sites where intermolecular interactions or modifications in the chemical functionality take place. These features of chitosan have been widely

explored in different processes, such as metal complexation [10,12], enzyme immobilization [13], controlled drug releasing [5,14] and sorption phenomena [10,15,16]. Further, chitosan constitutes an ideal setup to produce functional films due to its excellent adhesive properties on solid substrates and high surface energy [17–20]. A prominent example is the preparation of sensing fluorescent films from the immobilization of dansyl derivatives in a chitosan matrix [21,22]. Such films have been characterized by the observation of a dual fluorescence associated with the existence of a twisted intramolecular charge transfer phenomenon [21].

Recently, several works have been devoted to the study of structural modifications in chitosan-based systems induced by UV irradiation [23–28]. In chitosan films exposed to low-intensity UV lamps, measurements of the static contact angle have revealed an enhancement in the surface energy with the exposure time [23]. Such a behavior has been associated with the increasing of the surface polarity of films caused by the scission of glycosidic bonds and pyranose rings during the photo-oxidation process [29]. A different scenario has been reported in films exposed to a pulsed KrF laser presenting a high fluence [23,24]. In such a regime, structural modifications in chitosan films were demonstrated to be governed by the photo-ablation mechanism which is characterized by the material ejection and the formation of a foam structure in the film [30,31]. UV effects has also been investigated on polymeric blends containing chitosan [25,26,28], where a significant reduction of UV sensitivity has been observed. However, chitosan-based blends exhibit a lowering of the mechanical properties upon UV irradiation when compared with pure chitosan films [25,26,28].

Although the effects of UV irradiation on the physical properties of pure chitosan films and chitosan-based polymeric blends

* Corresponding author.

E-mail address: italo@fis.ufal.br (I.N. de Oliveira).

have been widely investigated, the influence of the UV radiation on chitosan films doped with dyes or fluorophore compounds has not been explored yet. In this work, we study the wetting properties of chitosan films containing dansyl derivatives, in special dansyl chloride and dansylglycine. Using a pulsed Nitrogen laser presenting a lower fluence than the ablation threshold, we determine how the UV irradiation modifies the relaxation dynamics of the contact angle of glycerol drops on the films. By applying the molecular-kinetic theory to describe the time evolution of the contact angle, we estimate how the surface contribution to the wetting free energy and the surface density of adsorption sites are affected by the pulsed UV laser. Our results show that the addition of fluorophore compounds plays an important role in the photomodification of surface properties of chitosan films.

2. Material and methods

2.1. Sample preparation

Chitosan (85% DA) was obtained from Acros and dansyl derivatives were purchased from Sigma-Aldrich. Polymeric solutions were prepared by mixing in a 1:1 (v/v) ratio dansyl chloride or dansylglycine solutions (0.58 mol L^{-1}) in acetonitrile and chitosan 1.0% w/v in 0.25 mol L^{-1} acetic acid. Polymer films were obtained by casting the solutions of chitosan, chitosan-dansyl chloride or chitosan-dansylglycine onto soda lime glass plates that were previously treated with the RCA protocol [32,33]. After solvent evaporation, the samples were dried under air at room temperature.

2.2. Atomic force microscopy

Atomic force microscopy (AFM) images were acquired using a Shimadzu SPM-9500J3 microscope with a scanner of $125 \mu\text{m}$ on the x - y plane and $8 \mu\text{m}$ along the z axis. The instrument was operated in the contact mode and was controlled by SPM Manager software (version 2.11). The cantilevers were needles of Si_3N_4 ($200 \mu\text{m}$ length; Olympus) with a resonance frequency of 24 kHz and a spring constant of 0.15 N m^{-1} .

2.3. UV irradiation and contact angle measurements

The chitosan-based films were irradiated in the air at constant temperature (25°C), by using a pulsed Nitrogen laser (NL-100 Stanford Research Systems) whose wavelength was 337 nm and pulse width was 3.5 ns . The pulse energy was adjusted to be lower than $100 \mu\text{J}$ and the repetition rate was set in 1 Hz in order to avoid thermal effects. A single convergent lens ($f = 50 \text{ mm}$) was used to expand the beam size, leading to an homogeneous irradiation of chitosan films placed at 35 cm from the focal point. At this configuration, the laser fluence is lower than the ablation threshold for chitosan samples, which is estimated to be of the order of 1.0 J cm^{-2} [24].

The wetting phenomena on the surface of chitosan films were investigated by using the sessile drop method. Glycerol drops were deposited on the chitosan films and the dynamic contact angles were automatically acquired by means of an optical goniometer CAM 101 (KSV Instruments). In particular, the time evolution of the contact angle was determined from the digital analysis of glycerol drop images which were captured in intervals of 16 ms . All measurements were performed at a constant temperature (25°C) and the procedure was repeated at least ten times.

2.4. FTIR spectroscopy

In order to study the chemical and structural changes in chitosan films associated with the UV irradiation and the addition of dansyl derivatives, FTIR spectra were recorded using a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer at the wavenumber range region between 4000 and 400 cm^{-1} . Free-standing chitosan-based films were prepared and all infrared spectra were recorded in the transmission mode at 4 cm^{-1} intervals and 20 scans.

3. Result and discussion

The surfaces of all polymeric films were mapped and their morphological parameters were acquired by atomic force microscopy (AFM) with the aim of observing the differences in the film surface associated with the interaction between dansyl derivatives and chitosan. Representative two- and three-dimensional AFM images of chitosan, dansyl chloride-chitosan and dansylglycine-chitosan films are shown in Fig. 1.

According to Fig. 1a, the chitosan film presents a flat homogeneous surface exhibiting a very low dispersion in the roughness profile. In Fig. 1b, we can observe that the dansyl chloride-chitosan films display a non-homogeneous surface with some roughness, which can be associated with the chemical reaction between dansyl chloride and the amino groups of chitosan. In particular, dansyl chloride-chitosan films exhibit an expressive fluorescence in the region of 475 nm , which is directly associated with the formation of a sulfonamide group in such systems [21,22], as schematically represented in Fig. 2.

A distinct scenario can be observed in the AFM images of dansylglycine-chitosan films, as shown in Fig. 1c. Dansylglycine-chitosan films present rough surfaces where a random dispersion of grains can be identified. The presence of such grains can be explained from the distinct interactions between the chloride and glycine groups with the chitosan. While an effective chemical reaction occurs between the dansyl chloride and the chitosan, the main mechanism of interaction between dansylglycine and chitosan is the formation of hydrogen bonds. In particular, the carboxylic group of the dansylglycine tends to form a weak hydrogen bond with amine groups of the chitosan [34,35]. In fact, such mechanism of interaction has been explored in the fabrication of nanocomposite films based on chitosan and organometallic compounds [36,37], as well as in the design of nano-chitosan blends as sensing materials for glycine [38]. Similar to the organometallic-chitosan composites, the formation of hydrogen bonds is weaker than the intermolecular interaction between dansylglycine molecules, giving rise to the dansylglycine clusters in the chitosan films. In this case, dansylglycine-chitosan films can be considered as a polymeric composite.

The analysis of AFM images provides several parameters that allow the characterization of the morphological structure at the surface of polymeric films. In Table 1, we present the arithmetic mean roughness (R_a), the root mean square roughness (R_{ms}), and the surface area of the chitosan, dansyl chloride-chitosan, and dansylglycine-chitosan films. These data show that the morphological parameters exhibit a strong dependence on the chemical structure of the dansyl derivative used to prepare the films, reflecting the effective interaction between dansyl derivatives and chitosan. A substantial enhancement in the average roughness is observed in chitosan films containing dansyl derivatives. However, dansylglycine-chitosan films present a surface area similar to that of chitosan films. Further, one can also notice that the dansyl chloride-chitosan films exhibit a large surface area when compared with that observed in the other films.

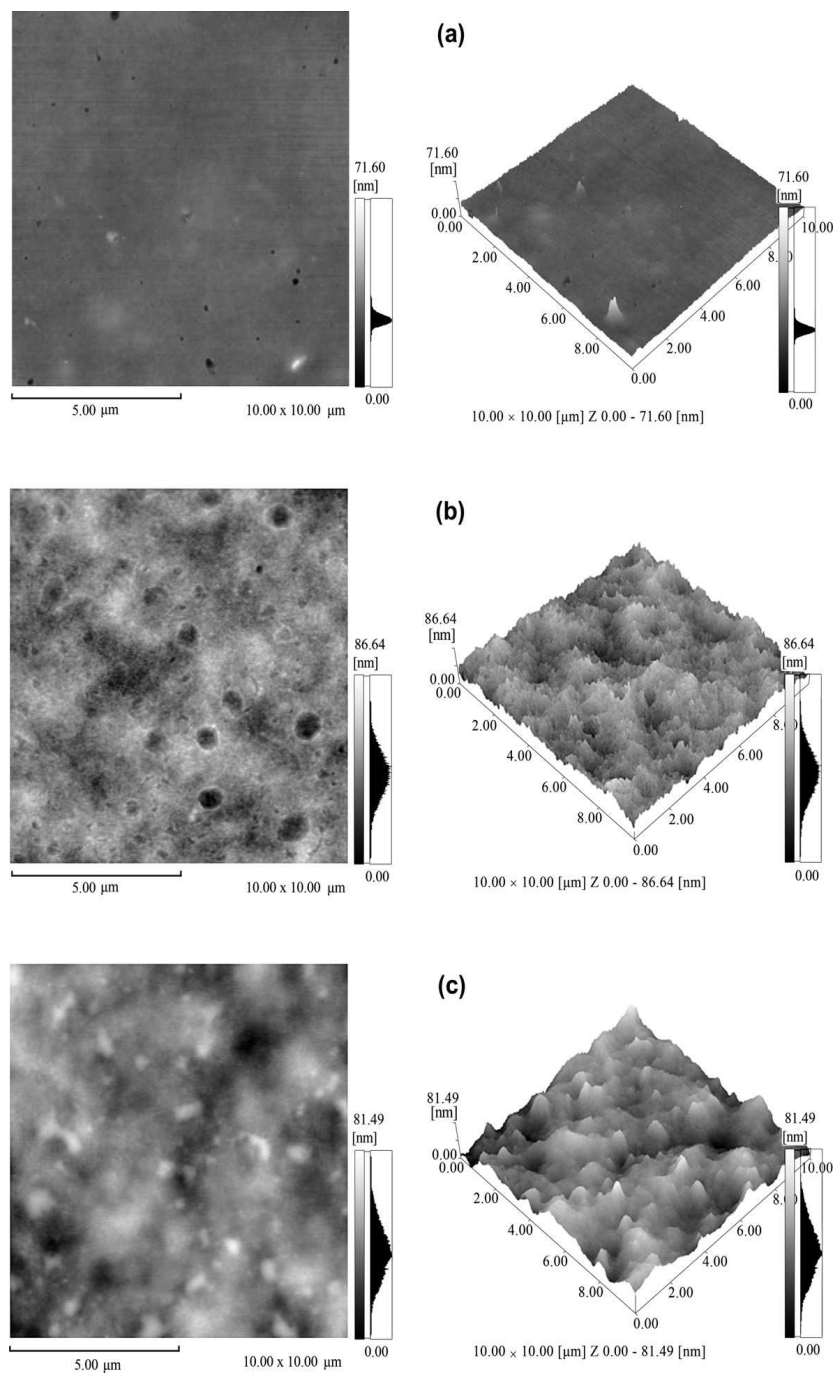


Fig. 1. Representative two- and three dimensional AFM images of polymeric films based on chitosan: (a) chitosan film, (b) dansyl chloride-chitosan film, and (c) dansylglycine-chitosan film. Notice that the morphological structure of the film surfaces depends on the dansyl derivative used.

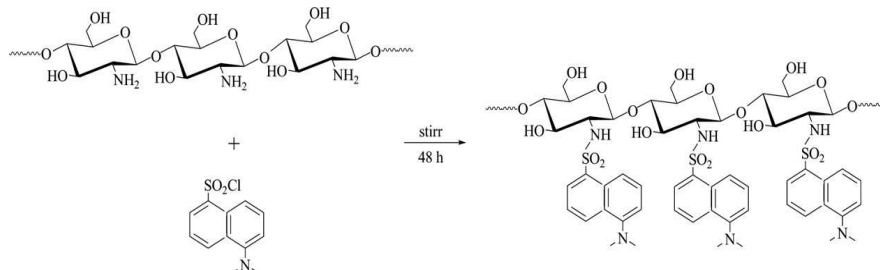


Fig. 2. Schematic representation of the reaction between dansyl chloride and chitosan.

Table 1

Morphological parameters of polymeric films: arithmetic mean roughness (Ra), root mean square roughness (Rms) and surface area of chitosan, dansyl chloride-chitosan and dansylglycine-chitosan films. In each sample, the mapped area was $10 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Film	Ra (nm)	Rms (nm)	Surface area (μm^2)
Chitosan	1.506	2.172	100.137
Dansyl chloride-chitosan	8.539	10.693	100.952
Dansylglycine-chitosan	9.80	11.888	100.228

In order to clarify the structural modifications on the polymeric chain due to addition of dansyl derivatives in chitosan samples, the FTIR spectra of chitosan and dansylglycine-chitosan films are presented in Fig. 3. For the chitosan film, FTIR spectrum exhibits the typical absorption bands at 3440 , 2920 and 2880 cm^{-1} , which represent respectively the stretching vibrations of $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, and $-\text{CH}_3$ groups. The absorption bands at 3370 and 1580 cm^{-1} are characteristic of stretching and bending vibrations of $-\text{NH}_2$ amine group. The band peaks at 1409 and 1316 cm^{-1} correspond to the vibrations of $-\text{OH}$ and $-\text{CH}$ groups in the pyranose ring. The absorption band at 1630 cm^{-1} is attributed to the stretching of $-\text{C}=\text{O}$ carbonyl group which is associated to the existence of N-acetyl units due to the degree of deacetylation around 85%. The strong peak at 1080 cm^{-1} corresponds to the antisymmetric stretching of $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ glycosidic linkage. Such IR spectrum for chitosan is good agreement with previous reports [23,36,37,39]. Concerning the dansylglycine-chitosan films, we observe that the IR absorption spectra present a quite similar structure to that observed in chitosan films. In particular, no significant wavenumber

shift was observed for the most absorption bands. However, one can notice pronounced modifications in the absorption bands of the stretching vibrations of the $-\text{OH}$ group and the bending of vibrations of the $-\text{NH}_2$ group. More specifically, the stretching band of $-\text{OH}$ group is shift from 3440 to 3368 cm^{-1} while the bending band of the $-\text{NH}_2$ group becomes more intense, with a shift from 1580 to 1546 cm^{-1} . Further, we can observe a shift from 3370 to 3290 cm^{-1} in the absorption band associated with the stretching of the $-\text{NH}_2$ group. The present data indicate the existence of hydrogen bond interactions between dansylglycine molecules and chitosan polymeric chain.

In Fig. 4, we present the time evolution of the contact angle of glycerol drops on chitosan films for distinct UV exposures. We can clearly observe that the dynamic of wetting is highly affected by the UV irradiation of chitosan films, depending on the number of laser pulses used. We notice a pronounced reduction in the equilibrium contact angle as the number of laser pulses is raised, which results from the photochemical degradation of the films. In fact, the dynamic of wetting is governed by the effective interaction on the drop/film interface, which varies as the chemical structure on the film surface is modified. Although chitosan films present a low absorption on the wavelength of the laser excitation [29], several works have reported modifications in the physical properties of such systems due to the UV irradiation [24,39]. In particular, the UV irradiation leads to the photo-oxidation of the chitosan, with the formation of hydroxyl and carbonyl groups at the film surface. The formation of such polar groups induced by UV radiation is well established in the current literature and it has been identified by the increase (decrease) of the ratio between the characteristics peaks for hydroxyl (glycosidic) and amine groups in the

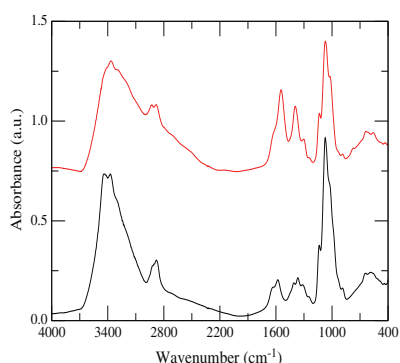


Fig. 3. FTIR spectra of chitosan-based films: chitosan film (black line) and dansylglycine-chitosan film (red line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

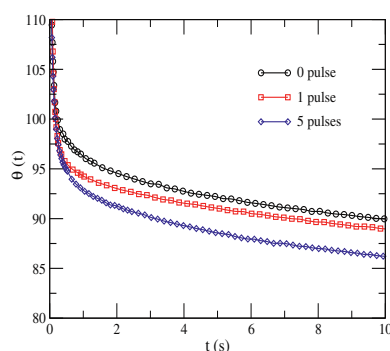


Fig. 4. Time evolution of the contact angle of glycerol drops on chitosan films for different UV irradiations. One can notice a reduction of the equilibrium contact angle as the number of laser pulses is increased.

IR absorption spectrum of chitosan [29,39]. From the analysis of FTIR spectra of chitosan films after UV exposure (not shown), we observed an increase around 10% in the ratio A_{3440}/A_{1580} , where A_{3440} and A_{1580} are respectively the absorbance values of hydroxyl-stretching and amine-bending absorption bands. On the other hand, we cannot observe a significant alteration in the ratio between the absorbance of glycosidic and amine groups. It is important to stress that photodegradation process occurs along the entire films, mainly on the free surface of the film due to the oxygen presence, as schematically represented in the Fig. 5. As a consequence, a pronounced enhancement of the effective interaction at the interface drop/film takes place in wetting phenomena.

The time evolution of the contact angle can be analyzed in the light of the molecular-kinetic theory for the displacement of the contact line during the wetting phenomenon [40–42]. In such an approach, the relaxation of the contact angle is governed by the statistical dynamics of the liquid molecules in a region around the contact line, denominated as the three-phases zone. Using the Eyring activated-rate theory for the transport of non-volatile liquids [43], the time evolution of a drop with a spherical cap shape is given by:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -f(\theta) \left(\frac{2k_s h}{\eta_l v_l \sqrt{n}} \right) \sinh \left[\frac{\gamma_{lv}}{2nk_B T} (\cos \theta_0 - \cos \theta) \right], \quad (1)$$

with

$$f(\theta) = - \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{(1/3)} \frac{(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{4/3}}{(1 - \cos \theta)^2}. \quad (2)$$

Here, θ represents the dynamic contact angle, θ_0 is the equilibrium contact angle, and $f(\theta)$ is a function which depends on the geometric shape of the drop. η_l is the fluid viscosity, γ_{lv} is the surface tension, and T is the temperature of the system. h and k_B are respectively the Planck's and Boltzmann's constants. v_l is the volume of the unity of flow, defined as $v_l = M_l / N_A \rho_l$, where N_A is the Avogadro's number, ρ_l and M_l represent the mass density and the molar mass of the fluid, respectively. In Eq. (1), the parameter n corresponds to the surface density of adsorption sites involved in the wetting phenomenon, while k_s is the frequency of molecular displacements. k_s is associated with the surface contribution g_s (per unit of area) for the activation free energy (per unit of area) of wetting g_w :

$$k_s = \frac{k_B T}{h} \exp \left(- \frac{g_s}{nk_B T} \right). \quad (3)$$

The activation free energy of wetting is defined as the sum of the surface energy contribution and the viscous energy contribution g_w :

$$g_w = g_s + g_v, \quad (4)$$

where the viscous contribution is defined from

$$\eta_l = \frac{h}{v_l} \exp(g_v / nk_B T). \quad (5)$$

According to the molecular-kinetic theory, we can obtain n and g_s parameters from dynamic wetting measurements, once the viscous contribution can be previously determined. In Table 2, we list the mean values of these parameters which were computed from the fits of ten measurements of glycerol sessile drops ($\rho_l = 1.261 \text{ g/cm}^3$, $\gamma_l = 64.0 \text{ mJ/m}^2$, $\eta_l = 0.945 \text{ Pa s}$) on the surface of chitosan films. We notice that the surface energy per unity of area increases with the number of laser pulses, reflecting the photodegradation of chitosan chemical structure and the enhancement of the surface polarity.

Let us now consider the role played by the dansyl derivatives in the wettability of chitosan. In Fig. 6, we show the dynamic contact angle of glycerol drops deposited on the dansyl chloride-chitosan films. In non-irradiated films, we notice that the equilibrium contact angle is about 5° lower than in non-irradiated chitosan films. Such a reduction is mainly associated with the insertion of dansyl groups in the chemical structure of the chitosan polymeric chain, as schematically represented in Fig. 2. In fact, dansyl chloride introduces new adsorption sites on the film surface which reflects the enhancement of the surface area observed in AFM images. Concerning the UV irradiation, we can observe a pronounced reduction of the equilibrium contact angle as the number of pulses is increased, with a total reduction of almost 8° for five laser pulses. The parameters obtained from molecular-kinetic theory show that the increase of the surface contribution for the wetting free energy is accomplished by the raising of the surface density of adsorption

Table 2
Wetting parameters of chitosan films obtained by fitting the time evolution of the contact angle with the molecular-kinetic theory.

Pulse numbers	θ_0	n (10^{17} m^{-2})	g_s (mJ/m^2)
0	$86.5^\circ \pm 0.5^\circ$	3.24 ± 0.08	13.6 ± 0.6
1	$84.3^\circ \pm 0.6^\circ$	3.09 ± 0.08	14.2 ± 0.4
5	$81.3^\circ \pm 0.3^\circ$	4.13 ± 0.09	17.9 ± 0.9

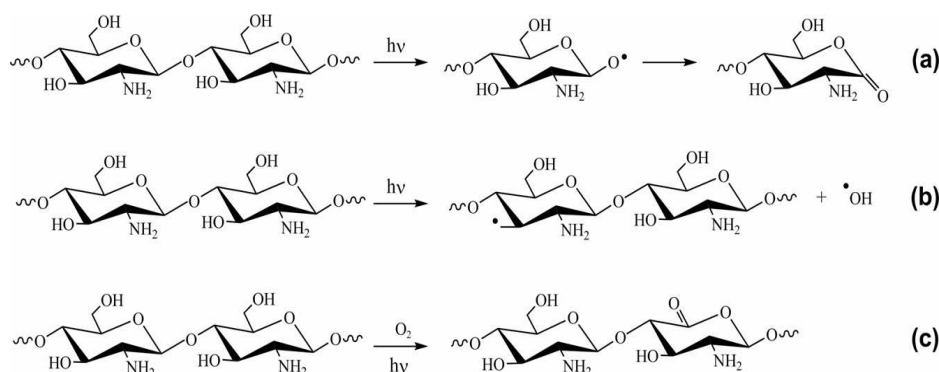


Fig. 5. Main mechanisms of photodegradation of the chitosan during the UV exposure: (a) rupture of glycosidic linkage and formation of a carboxylic groups in the absence of oxygen, (b) production of hydroxyl group, and (c) formation of a carboxylic group in the presence of oxygen.

260

A.P.P. Praxedes et al./Journal of Colloid and Interface Science 376 (2012) 255–261

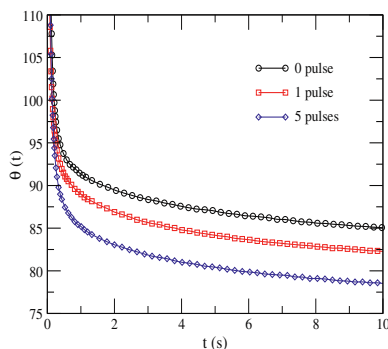


Fig. 6. Dynamic contact angle of glycerol drops on the surface of dansyl chloride-chitosan films previously irradiated by a pulsed UV laser. We observe that the modification of chitosan by the insertion of dansyl chloride reduces the UV stability of the chitosan films.

Table 3

Wetting parameters of dansyl chloride-chitosan films obtained by fitting the time evolution of the contact angle with the molecular-kinetic theory.

Pulse numbers	θ_0	n (10^{17} m^{-2})	g_s (mJ/m^2)
0	$81.3^\circ \pm 0.4^\circ$	3.58 ± 0.01	14.8 ± 0.7
1	$78.8^\circ \pm 0.6^\circ$	3.71 ± 0.01	16.7 ± 0.7
5	$73.7^\circ \pm 0.9^\circ$	4.60 ± 0.09	19.5 ± 0.7

sites involved in the wetting phenomenon. These results are summarized in Table 3. Although a fraction of UV radiation is converted in the fluorescence process presented by the dansyl group, the decrease of the contact angle reveals a significant enhancement in the surface polarity of the film due to the photodegradation. These results indicate that the immobilization of dansyl groups on the chitosan backbone reduces the photostability of the films. Concerning the analysis of photodegradation from FTIR spectra, it was hindered in dansyl chloride-chitosan films due to the loss of the reference peak at 1580 cm^{-1} , which corresponds to the bending vibrations of the amine group. Indeed, the amine group gives rise to the sulfonamide group as a result of its reaction with the sulfonyl chloride group of the dansyl derivative, as represented in Fig. 2.

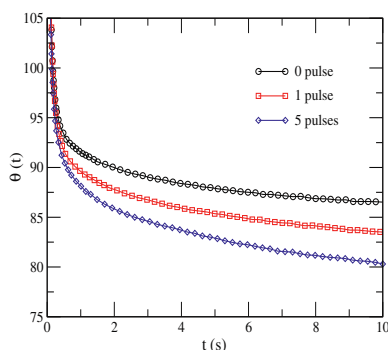


Fig. 7. Time evolution of contact angle of glycerol sessile drops on dansylglycine-chitosan films for distinct UV irradiations.

Table 4

Wetting parameters of dansylglycine-chitosan films obtained by fitting the time evolution of the contact angle with the molecular-kinetic theory.

Pulse numbers	θ_0	n (10^{17} m^{-2})	g_s (mJ/m^2)
0	$84.4^\circ \pm 0.9^\circ$	3.27 ± 0.09	13.3 ± 0.3
1	$79.0^\circ \pm 0.9^\circ$	3.11 ± 0.09	13.9 ± 0.4
5	$75.9^\circ \pm 0.5^\circ$	4.36 ± 0.09	17.9 ± 0.3

The effects of the UV irradiation on the wetting dynamics of glycerol drops on dansylglycine-chitosan films are presented in Fig. 7. In non-irradiated films, we notice that the equilibrium contact angle is slightly lower than that observed on chitosan films. Contrasting with the dansyl chloride, the addition of dansylglycine does not modify the wetting properties of chitosan films, as one can note from the parameters obtained from molecular kinetic theory (see Table 4). Differing from the dansyl chloride, dansylglycine molecules are not immobilized on the chitosan chain and the resultant structure corresponds to a composite with the same wetting properties of pure chitosan films. Such results are in agreement with AFM images, which show that the introduction of the dansylglycine slightly modifies the surface area of chitosan films. In irradiated dansylglycine-chitosan films, a pronounced reduction of the equilibrium contact angle can be observed as the number of pulses is raised. However, the values obtained for the density of adsorption sites and the surface contribution for the wetting free energy are similar to that computed for glycerol sessile drops on undoped chitosan films. The FTIR measurements in dansylglycine-chitosan films revealed a decrease around 10% in the ratio A_{1080}/A_{1546} upon UV exposure (not shown). Here, A_{1080} and A_{1546} correspond to the absorbance of the glycosidic-stretching and amine-bending absorption bands, respectively. This result suggests that the addition of dansylglycine contributes to the rupture of glycosidic bonds of the chitosan backbone.

The study of wettability of chitosan films reveals that the addition of dansyl derivatives may increase the photodegradation process. In particular, we observe that the photodegradation becomes more pronounced when the guest compound is immobilized on the chitosan backbone. Recent works have reported the sensitivity of chitosan to the modification of its polymeric chain due to the introduction of additives, such as camphorquinone [44], 1-naphtylacetic acid [45], and benzophenone [46]. In all cases, the chain scission takes place in a sequence of steps that involves the rupture of glycosidic bonds, formation of hydroxyl radicals, and the eventual loss of immobilized groups. Our results shows that the immobilization of dansyl-chloride favors the UV photodegradation rather than the addition of dansylglycine. Although the dansyl chloride may exhibit a dual fluorescence associated with the excitation of twisted intramolecular charge-transfer and non-charge transfer states, the former process is not expected to occur when the molecules are attached to the polymeric chain [47,48]. In fact, the chain contraction due to the effective attraction of polymer segments tends to suppress the twisting of the dansyl group and such a process cannot be directly associated with the enhancement of the photodegradation observed on dansyl chloride-chitosan films. However, the energy absorbed by dansyl group during the UV exposure can be transmitted to chitosan thus leading to a more efficient photodegradation.

4. Conclusion

In summary we studied the effects of the UV exposure on the wettability of chitosan films containing dansyl derivatives, in special dansyl chloride and dansylglycine. From AFM images we observed that the introduction of dansyl chloride affects the surface

morphology of the films, with a reasonable increase of the surface area of the chitosan-based films. In fact, the dansyl chloride is immobilized on the polymeric backbone which results in the enhancement of the number of adsorption sites involved on the wetting phenomena. From the dynamic wetting of glycerol drops, we notice that the insertion of dansyl groups on the polymeric chain leads to the increase of the photodegradation of chitosan films during the UV exposure. On the other hand, the addition of the dansylglycine in chitosan films gives rise to a polymeric composite with similar morphological and wetting properties of pure chitosan samples. The present results indicate that wetting properties of the chitosan may be suitably modified by the immobilization of fluorophores on the polymeric chain, which becomes more sensitive to the UV irradiation.

Acknowledgments

We are grateful to M. L. Lyra for useful discussions. This work was partially supported by CAPES, INCT-FCx CNPq/MCT, and FINEP (Brazilian Research Agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency).

References

- [1] N.S. Allen (Ed.), *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2010.
- [2] B. Adhikari, S. Majumdar, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 699.
- [3] E.M. Heckman, J.G. Grote, F.K. Hopkins, P.P. Yaney, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 181116.
- [4] J. Panyam, V. Labhasetwar, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 55 (2003) 329–347.
- [5] J.K. Oh, R. Drumright, D.J. Siegart, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 448.
- [6] N.S. Rejinold, M. Muthunayanan, V.V. Divyarani, P.R. Sreerexha, K.P. Chennazhi, S.V. Nair, H. Tamura, R. Jayakumar, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 39.
- [7] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38.
- [8] Z.Y. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, N.A. Kotov, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3203.
- [9] H. Shin, S. Jo, A.G. Mikos, *Biomaterial* 24 (2003) 4353.
- [10] M.N.V.R. Kumar, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1.
- [11] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603.
- [12] M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1523.
- [13] B. Krajewska, *Enzym. Microb. Technol.* 35 (2004) 126.
- [14] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1345.
- [15] L. Jin, R.B. Bai, *Langmuir* 18 (2002) 9765.
- [16] Y. Wu, C. Cheng, J. Yao, X. Chen, Z. Shao, *Langmuir* 27 (2010) 2804.
- [17] A.G. Cunha, S.C.M. Frenandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini, *Biomacromolecules* 9 (2008) 610.
- [18] D.S. dos Santos Jr., P.J.G. Goulet, P.W. Pieczonka, O.N. Oliveira Jr., R. F. Aroca, *Langmuir* 20 (2004) 10273.
- [19] W. Yuan, H. Dong, C.M. Li, X. Cui, L. Yu, Z. Lu, Q. Zhou, *Langmuir* 23 (2007) 13406.
- [20] S. Channasanon, W. Graisuwan, S. Kiatkamjornwong, V.P. Hoven, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 331.
- [21] L. Ding, Y. Fang, L. Jiang, L. Gao, X. Yin, *Thin Solid Films* 478 (2005) 318.
- [22] A.J.C. da Silva, J.G. Silva Jr., S. Alves Jr., J. Tonholo, A.S. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 1808.
- [23] A. Sionkowska, H. Kaczmarek, M. Wisniewski, J. Skopinska, S. Lazare, V. Tokarev, *Surf. Sci.* 600 (2006) 3775.
- [24] S. Lazare, V. Tokarev, A. Sionkowska, M. Wisniewski, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 465.
- [25] A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, S. Vicini, E. Marsano, *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 261.
- [26] A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, G.F. Poggi, E. Marsano, C.A. Maxwell, T.J. Wess, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 3026.
- [27] N. Cheng, X. Cao, *J. Colloid Interface Sci.* 361 (2011) 71.
- [28] A. Sionkowska, J. Skopinska-Wisniewska, A. Planecka, J. Kozłowska, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2486.
- [29] A.L. Andrady, A. Torikai, T. Kobatake, *J. Appl. Polym. Sci.* 62 (1996) 1465.
- [30] E. Sutcliffe, R. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 3315.
- [31] H. Schmidt, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther, J. Troec, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5458.
- [32] J.S. Kim, M. Granstrom, R.H. Friend, N. Johansson, W.R. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast, F. Cacialli, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6859.
- [33] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S.Y. Yoo, *Thin Solid Films* 445 (2003) 342.
- [34] G. Crini, P.M. Badot, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399.
- [35] Z. Jiang, Y. Yu, H. Wu, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 876.
- [36] C. Liu, H. Wu, Y. Yang, L. Zhu, Y. Teng, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 1106.
- [37] R. Li, C. Liu, J. Ma, Y. Yang, H. Wu, *Polym. Bull.* 67 (2011) 77.
- [38] M. Ibrahim, A.A. Mahmoud, O. Osman, A. Refaat, E.S.M. El-Sayed, *Spectrochim. Acta A* 77 (2010) 802.
- [39] J.M. Wasikiewicz, F. Yoshii, N. Nagasawa, R.A. Wach, H. Mitomo, *Radiat. Phys. Chem.* 73 (2005) 287.
- [40] M.J. de Ruijter, J. De Coninck, T.D. Blake, A. Clarke, A. Rankin, *Langmuir* 13 (1997) 7293.
- [41] T.D. Blake, J. De Coninck, *Adv. Colloid Interface Sci.* 96 (2002) 21.
- [42] T.D. Blake, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 1.
- [43] J.F. Kincaid, H. Eyring, A.E. Stearn, *Chem. Rev.* 28 (1941) 301.
- [44] A. Sionkowska, A. Planecka, J. Kozłowska, *Los P. Skopinska-Wisniewska, Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 900.
- [45] M. Nowakowska, L. Moczek, K. Szczubialka, *Biomacromolecules* 9 (2008) 1631.
- [46] M.A. Diab, A.Z. El-Sonbati, D.M.D. Bader, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 1057.
- [47] A. Bajorek, J. Paćzkowski, *Macromolecules* 31 (1998) 86.
- [48] S. Tazuke, R.K. Guo, R. Hayashi, *Macromolecules* 21 (1988) 1046.

<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1572>

Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Quitosana e Argilo Minerai

Ana Paula Santos de Melo Fiori, Victor Parizio Gabiraba
Instituto Federal de Alagoas, Campus Marechal Deodoro

Ana Paula Perdigão Praxedes
Instituto Federal de Alagoas, Campus Palmeira dos Índios

Marcelo Ramon da Silva Nunes, Tatiane L. Balliano, Rosanny Christhinny da Silva, Josealdo Tonholo,
Adriana Santos Ribeiro
Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C Simões

Resumo: Neste trabalho foram preparados nanocompósitos baseados em quitosana e diferentes tipos de argilas usando polietileno glicol (PEG) como plastificante. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA/DTG), e por análise mecânica (ensaio de tração) com o objetivo de avaliar as interações entre a quitosana e a argila. Os filmes de nanocompósitos preparados usando Bentonita sódica (Ben) apresentaram um aumento de 81,2% no valor da tensão máxima de ruptura e uma redução de 16,0% no módulo de elasticidade (Young) em relação aos filmes de quitosana com PEG (QuiPEG), evidenciando que a introdução da argila na matriz polimérica resultou em um filme mais flexível e resistente, cujo alongamento na ruptura foi 93,6% maior que o apresentado pelo filme de QuiPEG.

Palavras-chave: *Argila organofílica, filmes de nanocompósitos, biopolímero.*

Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Chitosan and Clay Minerals

Abstract: In this work nanocomposites based on chitosan and different clays were prepared using polyethyleneglycol (PEG) as plasticizer. The samples obtained were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and by mechanical characterization (tensile test) with the aim of investigating the interactions between chitosan and clay. The nanocomposite films prepared using sodium bentonite (Ben) showed an increase of 81.2% in the maximum tensile stress values and a decrease of 16.0% in the Young's modulus when compared to the chitosan with PEG (QuiPEG) films, evidencing that the introduction of the clay into the polymer matrix provided a more flexible and resistant film, whose elongation at break was 93.6% higher than for the QuiPEG film.

Keywords: *Organophilic clay, nanocomposite films, biopolymer.*

Introdução

Nos últimos 30 anos a produção e o uso de matérias plásticas (polímeros) para fabricação de embalagens vem crescendo aceleradamente, principalmente devido à segurança e conveniência de sua utilização, aliados ao baixo preço e às suas boas qualidades estéticas. Entretanto, esse aumento significativo causa um impacto enorme em relação à quantidade de material descartado no meio ambiente, pois geralmente estas embalagens plásticas são produzidas a partir de poliolefinas (polietileno, polipropileno, etc) resultando em resíduos não degradáveis^{1,2}.

Os biopolímeros podem ser uma alternativa interessante para uso em aplicações onde a biodegradabilidade e/ou a utilização de recursos naturais possam agregar valor ao produto final, particularmente, onde materiais plásticos baseados em derivados de petróleo são usados para aplicações com um tempo de vida curto, tais como

embalagens. Desta forma, percebe-se que há uma grande necessidade no desenvolvimento de materiais poliméricos ambientalmente corretos, que não envolvam a utilização de materiais tóxicos ou nocivos na sua fabricação e que possam se degradar no meio ambiente, reduzindo os danos ambientais causados pela tecnologia atual. Por estas razões, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis com propriedades diferenciadas tem se tornado um grande desafio para pesquisadores e engenheiros na área de desenvolvimento de novos materiais.

Os nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse tanto da academia como da indústria, visto que estes apresentam propriedades físico-químicas diferentes entre os seus micro- e macro-compósitos. Em comparação com os polímeros puros, os nanocompósitos poliméricos apresentam uma série de propriedades diferenciadas,

Autor para correspondência: *Adriana Santos Ribeiro, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus A. C Simões, Av. Lourival Melo Mota, s/n, Tabuleiro do Martins, CEP 57072-970, Maceió, AL, Brasil, e-mail: aribeiro@qui.ufal.br*

tais como propriedades de barreira, aumento do módulo de elasticidade e da força de tração, retardância a chama, resistência à corrosão, etc^[5].

Os biopolímeros com reforços em escala nanométrica são promissores para diversas aplicações. Vários nanoreforços (nanocargas) estão sendo desenvolvidos atualmente, mas o tipo mais utilizado na preparação de nanocompósitos consiste nos silicatos em camadas. Isto se deve a sua disponibilidade, baixo custo e pelo fato de ser sustentável^[1]. Os nanocompósitos polímero-silicatos em camada podem ser preparados usando argilo minerais não modificadas, geralmente do tipo Montmorilonita (Bentonita) do grupo das esmectitas^[4,5], ou ainda a partir de argilo minerais cuja superfície é modificada pela troca dos íons Na^+ presentes entre as lamelas do silicato, por cátions orgânicos, como por exemplo sais quaternários de amônio^[6], originando um argilo mineral mais compatível com polímeros^[7,8]. Além disso, a intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede^[9]. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) do silicato mineral, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica^[10]. Sendo assim, a modificação da argila a partir da introdução de cátions baseados em sais orgânicos é uma alternativa interessante quando se deseja aumentar o espaçamento basal entre as lamelas da argila e proporcionar uma maior interação argila-polímero^[11].

Dentre os biopolímeros que podem ser utilizados para preparar nanocompósitos baseados em silicatos lamelares, tais como amido^[2], alginato^[12], xiloglucano^[13], e poli(ácido láctico)^[14], a quitosana vem sendo bastante investigada^[7,15-17] por ser um biopolímero natural encontrado em exoesqueletos de crustáceos, que se dissolve facilmente em ácidos orgânicos diluídos e que tem capacidade de formar filmes, fibras ou géis. Segundo Lavorgna *et al.*^[18], uma variedade de estratégias têm sido exploradas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de embalagens baseados em biopolímeros como a quitosana, incluindo a adição de plastificantes^[19], a preparação de misturas que utilizam outros polímeros biodegradáveis^[20], além da preparação de nanocompósitos^[1].

Como a quitosana forma filmes quebradiços e com baixa resistência mecânica, a adição de um plastificante é importante no sentido de melhorar suas propriedades mecânicas e permitir a sua utilização como filme para embalagens. De acordo com Suyatma *et al.*^[21], que investigaram o efeito dos plastificantes glicerol, etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol nas propriedades mecânicas e de superfície de filmes de quitosana, o uso de plastificante melhora a ductilidade da quitosana. Foi reportado também que glicerol e polietilenoglicol foram os plastificantes que forneceram os melhores resultados em relação à eficiência de plastificação e estabilidade à estocagem dos filmes de quitosana. Entretanto, Rodríguez-Núñez *et al.*^[22] observaram que os filmes de quitosana preparados usando glicerol como agente plastificante apresentam coloração amarelada quando comparados aos filmes de quitosana pura, o que pode

comprometer a qualidade estética dos filmes em relação à sua aplicação como embalagem.

Apesar de um grande número de trabalhos relacionados à preparação e à utilização de filmes de nanocompósitos de quitosana e argilo minerais serem citados na literatura, há poucos dados reportados descrevendo o efeito combinado de ambos argilo minerais e plastificantes no comportamento dos filmes de quitosana. Diante desse contexto, neste trabalho apresenta-se uma proposta de preparação de filmes de nanocompósitos de quitosana com diferentes argilas modificadas, utilizando polietilenoglicol como plastificante, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas destes materiais.

Experimental

Materiais

Quitosana (grau de desacetilação de 70%, Acros Organics), ácido acético (CH_3COOH , Cromaline), polietilenoglicol (PEG, MM = 6000 g mol⁻¹, Vetec), Cloisite® 30B (Southern Clay Products Inc.), Nanomer I24 e Bentonita sódica (Southern Clay Products) foram usados como fornecidos. As argilas foram gentilmente cedidas pela Braskem S/A.

Métodos

O teste de intumescimento de Foster foi realizado segundo o método descrito por Pereira^[23] e consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 200 mg de argila a 25 mL de CH_3COOH (0,25 mol L⁻¹) contido em um proveta graduada de 50 mL. Em seguida o material foi agitado com o auxílio de um bastão de vidro por cinco minutos. A variação de volume na proveta foi medido após 24 h e 48 h.

A solução de quitosana foi preparada a partir da dissolução de 500 mg de quitosana em 50 mL de solução de CH_3COOH 0,25 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 h até completa dissolução da quitosana. As amostras de quitosana com plastificante foram preparadas a partir da adição de 25 mg de PEG (5% m/m) à solução de quitosana.

Os nanocompósitos foram preparados adicionando-se, sob agitação magnética, 25 mg de argila Nanomer I24 ou Bentonita sódica (5% m/m) a 50 mL de solução de CH_3COOH 0,25 mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h com o propósito de intumescer a argila. Após esse período foram adicionados 500 mg de quitosana e 25 mg de PEG (5% m/m). A mistura permaneceu sob agitação magnética por mais 24 h a 25°C.

Os filmes foram preparados a partir da deposição das soluções de cada amostra (50 mL) sobre uma superfície de poliéster com dimensões de 5 × 7 cm. As amostras permaneceram por 5 dias em um dessecador em temperatura ambiente (25 °C) até completa evaporação do solvente. Todas as amostras foram preparadas em quintuplicata.

Os espectros de FTIR foram registrados utilizando espectrofotômetro Bruker IFS66. Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK a com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA no intervalo de

Fiori, A. P. S. M. et al. - Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais

20 entre 3° e 20°. As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em um equipamento Shimadzu Thermoanalyser TA-60, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min⁻¹. A massa média das amostras foi de aproximadamente 6,0 mg.

Para medida de espessura seguiu-se as recomendações da norma ASTM D6988-08^[24], método "C". Utilizou-se um Micrometro Externo Digital, IP40, 0-25mm, com precisão 0,001mm, fabricado pela Digimess, sendo coletados dados em cinco pontos diferentes da amostra.

As medidas de resistência à tração e percentual de alongamento foram realizadas utilizando amostras dos filmes dimensões de 0,7 × 5,6 cm em uma máquina de ensaios - estática - servo-elétrica Autograph AG-X Plus Shimadzu, 100 KN/800 Kg. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de 25 °C, seguindo as recomendações da norma ASTM D882-10^[25].

Resultados e Discussão

Medidas de intumescimento das argilas

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, foi observado que o maior percentual de intumescimento das argilas foi apresentado pela argila Nanomer I24 (I24) uma vez que a variação de volume após 48 horas aumentou cerca de 2400%.

De modo geral, as argilas hidrofílicas intumescem somente em meios polares, enquanto as argilas modificadas

(organofílicas) intumescem em meios apolares ou pouco polares^[26]. A Bentonita sódica (Ben), cujo cátion intercalado é o sódio, apresenta maior intumescimento em solventes polares. A argila I24, apesar de ser uma argila modificada cujas lamelas são intercaladas por cátions quaternários de amônio contendo um substituinte com cadeia alquílica (apolar) e um ácido carboxílico (polar) na extremidade (Figura 1a), apresentou um alto grau de intumescimento em solução de CH₃COOH. Este comportamento pode ser atribuído a presença do grupamento ácido carboxílico no cátion intercalante, uma vez que o mesmo pode interagir com o solvente através de interações do tipo ion-ion e ion-dipolo. Além disso, pode haver também interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupamento carboxílico e o ácido acético, ambos não-ionizados, sem contar as interações do tipo ligação de hidrogênio com a água.

A argila Cloisite® 30B (30B), além de apresentar cátions quaternários de amônio entre suas lamelas, possui grupos alquílicos (apolares e volumosos) ligados ao nitrogênio (Figura 1b), assim, esse arranjo estrutural, confere a essa argila uma menor interação com solventes polares, desfavorecendo o intumescimento em solução de CH₃COOH. Sendo assim, de acordo com os resultados apresentados nos ensaios de intumescimento das argilas em meio de CH₃COOH, a argila 30B não foi utilizada na preparação dos nanocompósitos.

Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR da amostra de quitosana (Qui) (Figura 2a) e da amostra de quitosana com PEG (QuiPEG, Figura 2b) apresentaram comportamento similar, exceto pelo deslocamento da banda em 1597 cm⁻¹ (δ_{NH_2}) da quitosana para 1558 cm⁻¹ na amostra de QuiPEG. A banda em torno de 2870 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-H da quitosana^[27,28], e as bandas em 1151 cm⁻¹ ($\nu_{\text{assim C-O-C}}$)

Tabela 1. Porcentagem de intumescimento das argilas em solução de CH₃COOH (0,25 mol L⁻¹).

% Intumescimento	30B	I24	Ben
24 h	0%	1400%	150%
48 h	50%	2400%	250%

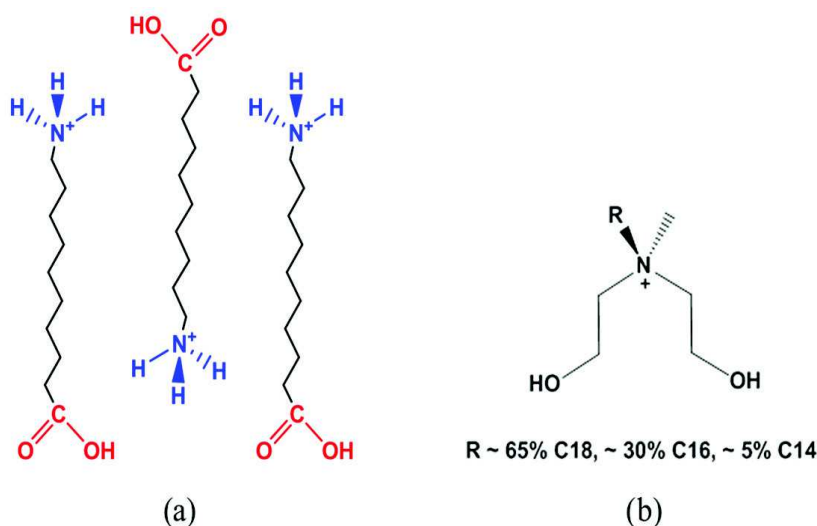


Figura 1. Cátions intercalados nas lamelas das argilas a) I24 e b) 30B.

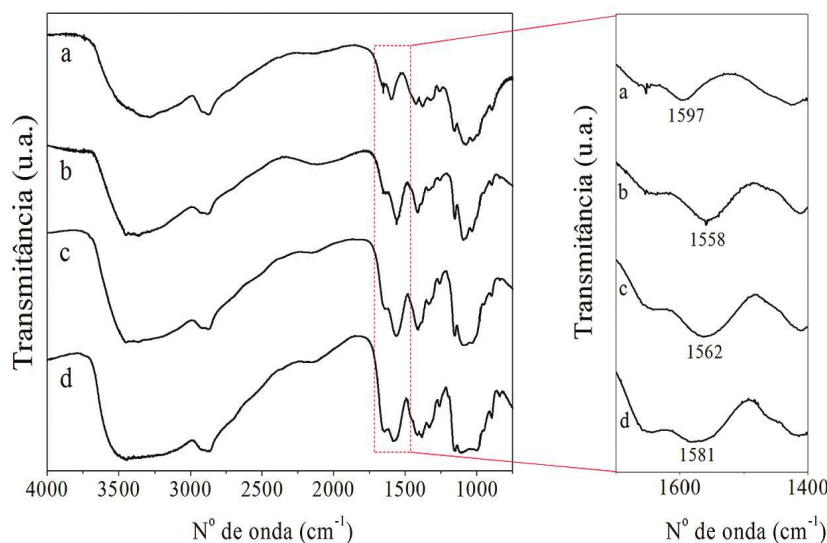


Figura 2. Espectros de FTIR das amostras de a) Qui, b) QuiPEG, c) QuiBen e d) QuiI24.

e 1070 cm^{-1} (vibração do esqueleto envolvendo ν_{C-O}) são características da estrutura do sacarídeo^[29,30].

Na região entre 1700 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} é possível observar que a banda correspondente a amida da quitosana é deslocada para baixas frequências nas duas amostras contendo as argilas. A banda correspondente ao NH_2 desloca para 1562 cm^{-1} na amostra de Quitosana / Ben / PEG (QuiBen, Figura 2c) e para 1581 cm^{-1} na amostra de Quitosana / I24 / PEG (QuiI24, Figura 2d). Este deslocamento pode ser atribuído às ligações de hidrogênio entre a argila e os grupamentos amida da quitosana que facilita a intercalação das cadeias de quitosana nas lamelas da argila^[18]. Além disso, a presença do PEG nas amostras também contribui para este deslocamento, uma vez que as moléculas de PEG também formam ligações de hidrogênio com os grupos amina da quitosana. Este mesmo comportamento foi observado por Lavorgna *et al.*^[18] nos resultados de FTIR de amostras de quitosana com glicerol como plastificante.

Estabilidade térmica

A estabilidade térmica das amostras obtidas foi investigada por análise termogravimétrica (TGA e DTG). O termograma apresentado na Figura 3a mostra que Qui, apresenta uma pequena perda de massa entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $200\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída principalmente a perda de água ($\sim 5\%$). Uma redução de massa significativa entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$, corresponde à degradação e desacetilação da quitosana^[31] com cerca de 55% em massa de resíduo sólido. Em relação às curvas para as amostras QuiBen e QuiI24, três patamares são evidenciados, sendo o primeiro atribuído a perda de água (em torno de 13% em massa para ambas as amostras), o segundo à degradação da quitosana (cerca de 45% em massa de resíduo sólido), e o terceiro patamar está

relacionado a presença de PEG^[32]. Foi observado uma maior porcentagem de água nas amostras de nanocompósitos em relação à quitosana pura. Este comportamento pode estar relacionado à presença de moléculas de água adsorvidas na argila durante o processo de intumescimento.

As curvas relacionadas as amostras de QuiBen, e QuiI24 mostram que não há diferenças significativas entre as mesmas. Entretanto, a análise da Figura 3 e da Tabela 2 mostra que o mecanismo de degradação da amostra de Qui é diferente quando comparado às amostras de QuiBen e QuiI24. É possível observar que a temperatura inicial de decomposição, bem como a temperatura a 50% de perda de massa da Qui desloca sistematicamente para temperaturas menores quando o PEG é adicionado (amostras de QuiBen e QuiI24). Portanto, as amostras contendo PEG e argila se decompõem mais rapidamente, sendo menos estáveis que a amostra de Qui.

A maioria dos trabalhos relacionados à preparação e caracterização de nanocompósitos de quitosana e argila reportados na literatura mostra que a formação de um nanocompósito melhora as propriedades térmicas do material, aumentando a sua temperatura de degradação^[31]. Entretanto, o comportamento apresentado pelas amostras investigadas foi oposto ao esperado, onde foi observado que a degradação das amostras de QuiBen e QuiI24 ocorreu mais facilmente que no caso da Qui.

Apesar da presença da argila na amostra contribuir para a sua estabilidade térmica, a presença de PEG faz com que a temperatura de degradação da amostra diminua, conforme observado por Hassouna *et al.* em amostras de poli(ácido láctico) contendo PEG como plastificante^[32] e por Suyatma *et al.* que investigaram o efeito de uma série de plastificantes, entre eles o PEG, nas propriedades mecânicas e térmicas de filmes de quitosana^[21].

Fiori, A. P. S. M. et al. - Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais

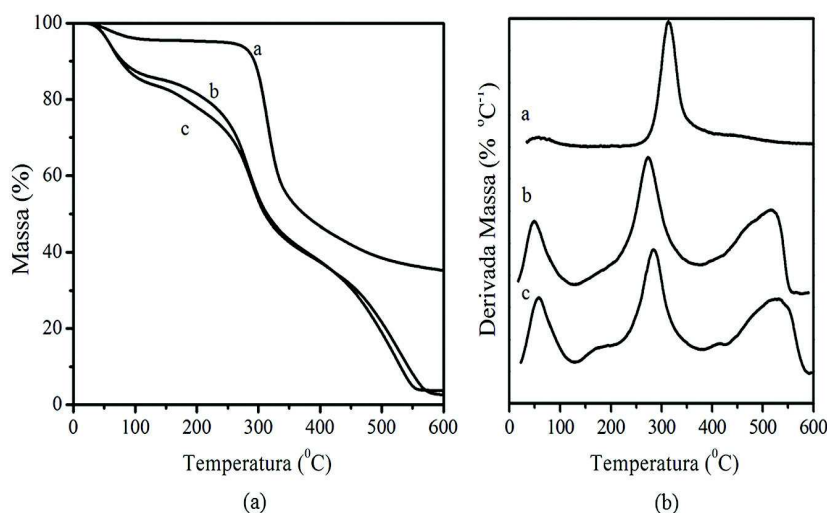


Figura 3. Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de a) Qui, b) Qui24 e c) QuiBen.

Tabela 2. Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da quitosana e de seus nanocompósitos em fluxo de N_2 .

Amostra	Temperatura a 20% de perda de massa (°C)	Temperatura a 50% de perda de massa (°C)
Qui	308	374
QuiBen	213	313
Qui24	180	310

Diferentes propostas podem ser discutidas no sentido de explicar o efeito catalítico do PEG na degradação das amostras de nanocompósitos: (i) a presença de plastificante na amostra faz com que ocorra uma diminuição na estabilidade térmica devido a sua ação de intercalar-se em torno do polímero rompendo as interações polímero-polímero e (ii) os produtos de degradação do PEG, tais como CO_2 , H_2 e H_2O ^[33], gerados quando sua temperatura inicial de degradação é alcançada (280 °C)^[32] podem promover a degradação da quitosana.

De acordo com a literatura, os resultados apresentados nas análises termogravimétricas de filmes de quitosana em fluxo de ar mostram a presença de outra etapa de degradação entre 450-700 °C, atribuída à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa de degradação^[31]. Nas amostras de QuiBen e Qui24 foi possível observar uma etapa de degradação em uma faixa de temperatura similar (450-600 °C), entretanto, esta análise foi realizada em fluxo de nitrogênio. Sugere-se que a presença dos voláteis oriundos da degradação do PEG podem contribuir para iniciar a segunda etapa de degradação da quitosana.

Difração de raios x

A Figura 4 mostra os resultados de DRX das amostras de QuiBen, Qui24 e de suas respectivas argilas. A argila Nanomer I24 apresenta um pico em $2\theta = 7,0^\circ$ que corresponde ao seu plano cristalino d(001), com uma distância interplanar de 1,26 nm, enquanto a Bentonita sódica apresenta um pico em $2\theta = 6,3^\circ$ (1,40 nm). Nas amostras de QuiBen e Qui24 esses picos são deslocados para $2\theta = 4,5^\circ$, o que significa um aumento da distância entre as lamelas para 1,96 nm, indicando a formação de nanocompósito intercalado^[34]. Como a intensidade do pico em $2\theta = 4,5^\circ$ presente no difratograma da amostra de

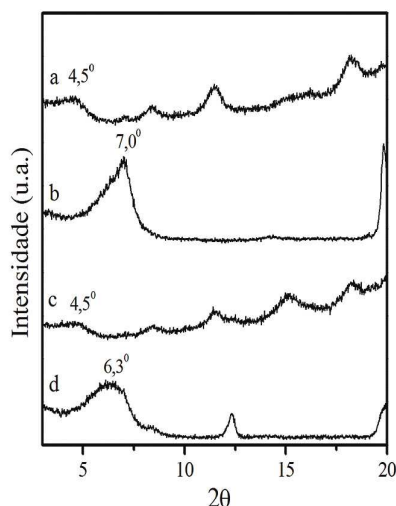


Figura 4. Resultados de DRX das amostras de a) Qui24, b) argila Nanomer I24, c) QuiBen e d) argila Bentonita sódica.

Tabela 3. Propriedades mecânicas das amostras de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen.

Amostra	Espessura		Força Máxima (N)	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
	(mm)	CV (%)				
Qui	24,1 ± 6,5	27,3	2,0 ± 0,6	12,0 ± 4,8	2,1 ± 0,5	576,9 ± 42
QuiPEG	21,8 ± 2,8	12,8	2,5 ± 0,3	16,6 ± 3,6	4,1 ± 0,6	411,0 ± 58
QuiI24	24,1 ± 7,4	30,7	2,8 ± 1,0	17,3 ± 5,9	4,4 ± 1,8	403,7 ± 38
QuiBen	19,1 ± 2,4	12,7	4,0 ± 0,8	30,2 ± 4,2	7,9 ± 0,7	343,4 ± 25

QuiBen é menor em relação a amostra de QuiI24, sugere-se que o nanocompósito QuiBen seja do tipo intercalado desordenado.

Propriedades mecânicas

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios de medida de espessura e tração dos filmes obtidos. Comparando-se os valores médios de espessura obtidos na análise dos filmes de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen observa-se uma pequena variação entre eles (coeficiente de variação, CV = 7,3%), sugerindo que a introdução da argila na matriz polimérica não interfere significativamente na espessura dos filmes.

Relacionando os resultados com os apresentados na literatura, constatou-se que os mesmos são semelhantes aos observados por Thakhiev *et al.*^[35], que estudou efeitos dos métodos de secagem e da concentração de plastificante nas propriedades mecânicas de filmes comestíveis de quitosana. Neste caso foram observados resultados na ordem de $15 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$ para espessura média dos filmes produzidos. Tais resultados também podem ser comparados aos relatados por Khan *et al.*^[36], e por Fernandes *et al.*^[37] que obtiveram valores de espessura da ordem de 20-30 μm , em filmes transparentes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose.

Resistência à tração e percentual de alongamento

O filme de QuiPEG apresentou um aumento de 38% em relação a tensão máxima de ruptura, 95% de aumento na deformação e redução de 28,75% no módulo de elasticidade (Young) quando comparado à Qui, sendo portanto mais flexível que o filme de Qui. Os filmes de QuiBen apresentaram um aumento de 81,2% na tensão máxima de ruptura e uma redução de 16,0% no módulo de elasticidade em relação a QuiPEG, evidenciando que a introdução da argila na matriz polimérica resultou em um filme mais resistente, cujo alongamento na ruptura foi 93,6% maior que o apresentado pelo filme de QuiPEG. Os filmes de QuiI24 apresentaram aumento na tensão máxima de 4,2% e de 8,0% na deformação máxima e alongamento na ruptura, além de uma redução no módulo de elasticidade de 2,0% em relação ao filme de QuiPEG.

A Figura 5 mostra o comportamento das curvas tensão-deformação das amostras de Qui, QuiPEG, QuiI24 e QuiBen. Para o filme de Qui observa-se que a região correspondente ao comportamento elástico do material é finalizada em 12,03 MPa, onde a ruptura ocorre após atingir o limite de elasticidade. Este é um comportamento típico de um material frágil e quebradiço como os filmes de quitosana, que geralmente apresentam baixo alongamento

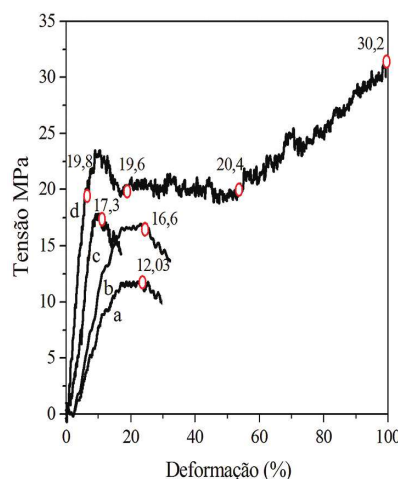


Figura 5. Curvas de Tensão-Deformação das amostras de a) Qui, b) QuiPEG, c) QuiI24 e d) QuiBen.

na ruptura^[21]. Os filmes de QuiPEG e de QuiI24 mostram comportamento similar ao de Qui, com formação de um material frágil e quebradiço, cuja região correspondente ao comportamento elástico do material é finalizada em 16,6 e 17,3 MPa, respectivamente.

No caso do filme de QuiBen pode ser observado que na primeira região da curva de tensão-deformação o esforço tende a ser proporcional a deformação unitária (região elástica) até a tensão de 19,8 MPa (limite elástico). O ponto de rendimento está localizado entre 19,6 MPa e 20,4 MPa, região em que se inicia a diminuição central na seção transversal ao longo do comprimento do filme, denominado ponto de estiramento. A tensão nominal cai após o ponto de rendimento, mantendo-se constante até atingir uma faixa de 53% de deformação, com posterior aumento da tensão até o final da curva (encruamento) e completa ruptura em 30,2 MPa. Desta forma, o filme de QuiBen pode ser considerado um material dúctil que apresenta patamar de escoamento. Esta característica pode ser atribuída a uma maior interação entre a quitosana e a Bentonita sódica resultando em uma maior orientação das cadeias poliméricas da quitosana e, portanto, em um material com maior resistência mecânica que os demais investigados. Xu *et al.*^[7] também observaram melhores propriedades mecânicas e térmicas em nanocompósitos de quitosana preparados com argila não organoflizada (montmorilonita

Fiori, A. P. S. M. et al. - *Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais*

sódica) em relação àqueles preparados usando uma argila organofilizada (Cloisite 30B).

Conclusões

Foram obtidos nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. Os resultados obtidos a partir das análises de DRX, FTIR e TGA/DTG mostraram que a introdução da argila juntamente com o PEG na matriz da quitosana proporcionou a obtenção de uma estrutura intercalada (QuiI24) ou intercalada desordenada (QuiBen). Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas dos materiais mostraram que o mecanismo de degradação da amostra de Qui é diferente quando comparado às amostras de QuiBen e QuiI24, onde foi observado que a temperatura a 50% de perda de massa da Qui desloca sistematicamente para temperaturas menores quando o PEG é adicionado (amostras de QuiBen e QuiI24). Esse comportamento indica que as amostras contendo PEG e argila se decompõem mais rapidamente, sendo menos estáveis que a amostra de Qui. O comportamento mecânico das amostras investigadas evidenciou que a adição de PEG contribui para melhorar a flexibilidade do filme de Qui, entretanto a adição da argila Nanomer I24 não alterou de maneira significativa as propriedades mecânicas do filme de QuiPEG. Os filmes de QuiBen apresentaram maior flexibilidade e resistência mecânica que os demais filmes investigados, indicando que a adição de Bentonita sódica proporcionou a obtenção de filmes com melhores propriedades térmicas e mecânicas que a argila Nanomer I24.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S.A. pelo fornecimento das argilas, ao Laboratório de Estruturas e Materiais do Núcleo de Pesquisa Tecnológicas LEMA/UFAL pela realização dos ensaios de caracterização mecânica, ao Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros do Instituto de Física da UFAL coordenado pelo Prof. Ítalo Nunes de Oliveira pela realização da medida de espessura e a CAPES, CNPq e FAPEAL pelo apoio financeiro.

Referências

- Ray, S. S. & Bousmina, M. - Prog. Mater. Sci., **50**, p.962 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
- Avella, M.; De Viegler, J. J.; Errico, M. E.; Fischer, S.; Vacca, P. & Volpe, M. G. - Food Chem., **93**, p.467 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>.
- Haiyan, H.; Mingwang, P.; Xiucuo, L.; Xudong, S. & Liucheng, Z. - Polym. Int., **53**, p.225 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1309>.
- Stoeffler, K.; Lafleur, P. G. & Denault, J. - Polym. Eng. Sci., **48**, p.1449 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21117>.
- LeBaron, P. C.; Wang, Z. & Pinnavaia, T. J. - Appl. Clay Sci., **15**, p.11 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4).
- Anderson, R. L.; Ratcliffe, I.; Greenwell, H. C.; Williams, P. A.; Cliffe, S. & Coveney, P. V. - Earth Sci. Rev., **98**, p.201 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.003>.
- Xu, Y.; Ren, X. & Hanna, M. A. J. - Appl. Polym. Sci., **99**, p.1684 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.22664>.
- McGlashan, S. A. & Halley, P. - Polym. Int., **52**, p.1767 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1287>.
- Nakegawa, N. & Ogawa, M. - Appl. Clay Sci., **22**, p.137 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00145-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00145-X).
- Paiva, L. B.; Morales, A. R. & Diaz, F. R. V. - Cerâmica, **54**, p.213 (2008).
- Jang, B. N.; Wang, D. & Wilkie, C. A. - Macromol., **38**, p.6533 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0508909>.
- Tapia, M. S.; Rojas-Graü, M. A.; Carmona, A.; Rodríguez, F. J.; Soliva-Fortuny, R. & Martín-Belloso, O. - Food Hydrocoll., **22**, p.1493 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.10.004>.
- Kochumalayil, J. J.; Bergensträhle-Wohlert, M.; Utsel, S.; Wägberg, L.; Zhou, Q. & Berglund, L. A. - Biomacromol., **14**, p.84 (2013). <http://dx.doi.org/10.1021/bm301382d>.
- Tsimliariaki, A.; Tsvintzelis, I.; Marras, S. I.; Zuburtikudis, I. & Panayiotou, C. J. - Supercritical Fluids., **57**, p.278 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2011.03.010>.
- Casariogo, A.; Souza, B. W. S.; Cerqueira, M. A.; Teixeira, J. A.; Cruz, L.; Diaz, R. & Vicente, A. A. - Food Hydrocoll., **23**, p.1895 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.02.007>.
- Wang, S. F.; Shen, L.; Tong, Y. J.; Chen, L.; Phang, I. Y.; Lim, P. Q. & Liu, T. X. - Polym. Degrad. Stabil., **90**, p.123 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2005.03.001>.
- Katti, K. S.; Katti, D. R. & Dash, R. - Biomed. Mater., **3**, p.034122 (2008). <http://dx.doi.org/10.1088/1748-6041/3/3/034122>. PMID:18765898
- Lavorgna, M.; Piscitelli, F.; Mangiacapra, P. & Buonocore, G. G. - Carbohydr. Polym., **82**, p.291 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.054>.
- Srinivasa, P. C.; Ramesh, M. N. & Tharanathan, R. N. - Food Hydrocoll., **21**, p.1113 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.005>.
- Correlo, V. M.; Boesel, L. F.; Bhattacharya, M.; Mano, J. F.; Neves, N. M. & Reis, R. L. - Mater. Sci. Eng. A., **403**, p.57 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.055>.
- Suyatna, N. E.; Tighzert, L.; Copinet, A.-J. & Coma, V. - Agric. Food Chem., **53**, p.3950 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/jf048790+>.
- Rodríguez-Núñez, J. R.; Madera-Santana, T. J.; Sánchez-Machado, D. I.; López-Cervantes, J. & Soto Valdez, H. - Polym. Environ., **22**, p.41 (2014). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0621-z>.
- Pereira, K. R. O. - REMAP, **22**, p.2 (2007).
- American Society for Testing and Materials – ASTM - “D6988–08: Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens”, ASTM (2008).
- American Society for Testing and Materials – ASTM - “D882–10: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM (2010).
- Vossen, C. A. - “Nanocompósitos de ABS/PA e argilas Organofílicas”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2009).
- Ismail, Y. A.; Shin, S. R.; Shin, K. M.; Yoon, S. G.; Shon, K.; Kim, S. I. & Kim, S. - Sens. Actuators B Chem., **129**, p.834 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.09.083>.
- Yavuz, A. G.; Uygun, A. & Bhethanabotla, V. R. - Carbohydr. Polym., **75**, p.448 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>.
- Xu, X. H.; Ren, G. L.; Cheng, G. J.; Liu, Q.; Li, D. G. & Chen, Q. J. - Mater. Sci., **41**, p.4974 (2006). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0118-4>.

30. Yavuz, A. G.; Uygun, A. & Bhethanabotla, V. R. - Carbohydr. Polym., **81**, p.712 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.045>.
31. Wang, S. F.; Shen, L.; Tong, Y. J.; Chen, L.; Phang, I. Y.; Lim, P. Q. & Liu, T. X. - Polym. Degrad. Stabil., **90**, p.123 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2005.03.001>.
32. Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzo, V. & Ruch, D. - Eur. Polym. J., **47**, p.2134 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.08.001>.
33. Kwon, S. K. & Kim, D. H.-J. - Korean Phys. Soc., **49**, p.1421 (2006).
34. Rodrigues, E. J. R.; Nascimento, S. A. M.; Tavares, M. I. B. & Merat, P. P. - Polimeros, **22**, p.436 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000058>.
35. Thakhiew, W.; Devahastin, S. & Soponronnarit, S.-J. - Food Eng., **99**, p.216 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.02.025>.
36. Khan, A.; Khan, R. A.; Salmieri, S.; Le Tien, C.; Riedl, B.; Bouchard, J.; Chauve, G.; Tan, V.; Kamal, M. R. & Lacroix, M. - Carbohydr. Polym., **90**, p.1601 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.037>. PMID:22944422
37. Fernandes, S. C. M.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C.; Gandini, A.; Berglund, L. A. & Salmén, L. - Carbohydr. Polym., **81**, p.394 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.037>.

Enviado: Out. 11, 2013

Reenviado: Abr. 25, 2014

Aceito: Maio 05, 2014

Non-monotonic wetting behavior of chitosan films induced by silver nanoparticles

A.P.P. Praxedes^a, G.D. Webler^a, S.T. Souza^a, A.S. Ribeiro^b,
E.J.S. Fonseca^a, I.N. de Oliveira^{a,*}

^a*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió-AL, Brazil*

^b*Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió-AL, Brazil*

Abstract

The present work is devoted to the study of structural and wetting properties of chitosan-based films containing silver nanoparticles. In particular, the effects of silver concentration on the morphology of chitosan films are characterized by different techniques, such as atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). By means of dynamic contact angle measurements, we study the modification on surface properties of chitosan-based films due to the addition of silver nanoparticles. The results are analyzed in the light of molecular-kinetic theory which describes the wetting phenomena in terms of statistical dynamics for the displacement of liquid molecules in a solid substrate. Our results show that the wetting properties of chitosan-based films are high sensitive to the fraction of silver nanoparticles, with the equilibrium contact angle exhibiting a non-monotonic behavior.

Keywords: Chitosan, Silver nanoparticles, Wetting phenomena, Surface energy

1. Introduction

Natural polymers have attracted a remarkable interest over the past decade due to their abundance, low cost, biodegradability and biocompatibility, as well as their ability to form flexible and free-standing films for a

*Corresponding author.

Email address: italo@fis.ufal.br (I.N. de Oliveira)

large variety of applications[1, 2]. In particular, it has been demonstrated that biopolymers derived from polysaccharides are suitable host materials for metal nanoparticles, providing them chemical stability and a suitable environment for use in biological systems [3, 4]. In this context, chitosan has played an important role due to its excellent capability of being structurally modified, leading to the adjustment of their properties for specific purposes [5]. Chitosan is a pseudo-natural polymer obtained from the deacetylation of chitin (poly-N-acetyl-D-glucosamine) which is a polysaccharide present in the exoskeleton of crustaceans and insects, fungal biomass and mollusk shells [5, 6]. The process of deacetylation of chitin takes place from the partial or full replacement of a N-acetyl group in the chitin by an amine group [6]. The presence of the amine group in the chitosan molecular structure has opened the possibility of using such system in several practical problems, such as enzyme immobilization [7], controlled drug releasing [8, 9], sorption phenomena [5, 10, 11] and metal complexation [5, 12]. Further, chitosan exhibits a high surface energy and excellent adhesive properties on solid substrates, making it an ideal setup to produce functional films [13, 14, 15, 16].

It is well established that the introduction of metallic nanoparticles is a successful procedure to induce profound physical and chemical modifications in polymeric hosts for specific purposes [17, 18]. The main reason is that metallic nanoparticles exhibit interesting optical and electrical properties associated with the surface plasmon resonance, which can be tuned by adjusting the size, shape and concentration of nanoparticles [19, 20, 21]. In particular, mechanical, electric and optical properties of nanocomposites can be reasonably modified by controlling the nanoparticles morphology added in the polymeric host. A prominent example is the improvement in the performance of photovoltaic devices due to the interplay between surface plasmons of nanoparticles and exciton generation which enhances the mechanism of charge transfer [22]. Further, nanocomposites have been used in sensor devices for biorecognition due to the high sensitivity of the surface plasmon resonance to the external conditions [23, 24, 25]. Concerning thermal and mechanical properties, it has been demonstrated that the addition of nanoparticles may affect the elasticity, thermal conductivity, and stability of polymeric systems, depending on the concentration and size of the guest particles [26, 27, 28]. As a consequence, the comprehension of processes behind the surface and structural modifications of such systems has become an important step in the development of new technological devices.

Recently, special attention has been devoted to the modification of chi-

tosan films from the addition of silver nanoparticles, due to the large potential of resultant materials for different applications [29, 30, 31, 32, 33, 34]. Several studies have demonstrated that chitosan-silver nanocomposites exhibit a high antimicrobial activity, which can be used in wound dressing [29, 30] and water purification [32]. Because its cytotoxic efficacy and selectivity, such a system also presents an antiproliferative activity against a series of cancer cell lines [34, 36, 37]. Further, it has been shown that chitosan-silver nanocomposites can be employed as a low cost substrate for ultrasensitive detection of molecules by using surface-enhanced Raman spectroscopy [33, 35]. Regarding electro-optical properties, it has been reported that linear and nonlinear refractive indices of chitosan-based nanocomposites are highly sensitive to the concentration of silver nanoparticles [38, 39], opening the possibility of using such soft materials in planar waveguide and optical signal processing.

Although biomedical applications of chitosan-silver nanocomposites have been widely investigated, the influence of the nanoparticles concentration in the interfacial properties of chitosan films has not been explored so far. In this work, we study the concentration effects on the wetting and structural properties of chitosan-silver composite films. By using the molecular-kinetic theory to describe the time evolution of the contact angle, we estimate how the surface contribution to the wetting free energy and the surface density of adsorption sites are affected by the nanoparticles concentration. Structural properties of nanocomposite films are also investigated from atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. Our results show that the addition of silver nanoparticles plays an important role in the wetting and structural properties of chitosan films.

2. Material and methods

2.1. Sample preparation

Chitosan (85% DA, $M_w \approx 3 \times 10^5$) was obtained from Acros and silver nanoparticles powder (150 nm in diameter) containing polyvinylpyrrolidone (PVP) as dispersant was purchased from Sigma-Aldrich. All materials were used as received. Chitosan solutions were prepared by dissolving chitosan 1.0% w/v in 0.25 mol L^{-1} acetic acid at room temperature and contentiously stirred for 48 hours. Silver nanoparticles powder was added in chitosan solutions at room temperature, with the final solution being stirred until the contents have been fully blended. Composite films were obtained by casting

chitosan-silver nanoparticles solution onto soda lime glass plates that were previously cleaned. After solvent evaporation, the samples were dried under air at room temperature. Resultant composite films exhibit a mechanical aspect similar to the cellophane, with the film opacity increasing as the concentration of silver nanoparticles is enhanced.

2.2. FTIR spectroscopy

In order to study the chemical and structural changes in chitosan-based films associated with the addition of silver nanoparticles, FTIR spectra were recorded using a Shimadzu IR Prestige-21 spectrophotometer at the wavenumber range region between 4000 and 400 cm^{-1} . Free-standing chitosan-based films were prepared and all infrared spectra were recorded in the transmission mode at 4 cm^{-1} intervals and 20 scans.

2.3. Contact angle measurements

The wetting phenomena on the surface of chitosan films were investigated by using the sessile drop method. Castor oil drops were deposited on chitosan-silver composite films and the dynamic contact angles were automatically acquired by means of an optical goniometer Theta (Attension Instruments). The time evolution of the contact angle was determined from the digital analysis of castor oil drop images which were captured in intervals of 4 ms. All measurements were performed at a constant temperature (22 °C) and the procedure was repeated at least ten times for each concentration of silver nanoparticles.

2.4. X-rays spectroscopy

X-ray diffraction studies were carried out using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer, with Cu $K\alpha$ radiation source ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), with power of 40 kV and 30 mA. The diffraction angle, 2θ , was varied from 5 to 70 degrees, with the diffraction measurements performed at constant temperature (22 °C). The measurements were performed in free-standing chitosan-based films containing distinct concentrations of silver nanoparticles.

2.5. Atomic Force Microscopy

The morphology of chitosan-silver composite films was characterized by a Multiview 1000TM atomic force microscope from Nanonics (Israel). A Silicon probe (resonant frequency $f = 300$ kHz, spring constant $k = 35$ Nm, AppNano) operating in tapping mode was used. The scanning area was

$40 \times 40 \mu\text{m}^2$, with a 512×512 pixels image to determine the roughness on the nanoscale. Surface roughness has been characterized by atomic force microscopy in terms of the average roughness (Ra), root mean squared roughness (Rms), and average height (Ha) using WSxM software [40].

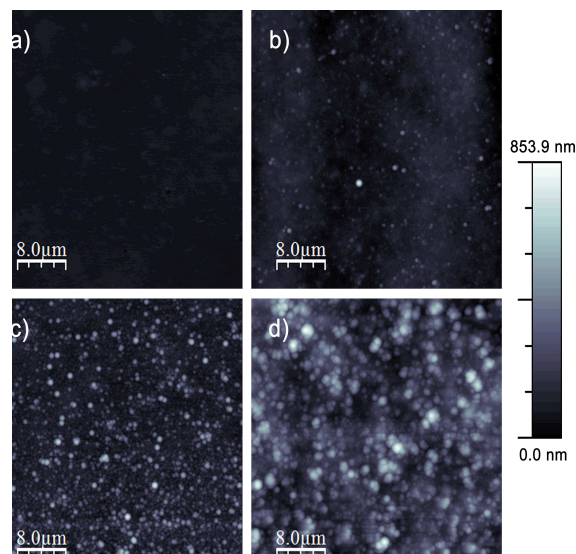


Figure 1: AFM images of chitosan-based composite films for different concentration of silver nanoparticles: (a) $c = 0.0$ wt.%, (b) $c = 0.2$ wt.%, (c) $c = 0.4$ wt.%, and (d) $c = 0.8$ wt.%. In all cases, the scale bar corresponds to a length of $8 \mu\text{m}$. One can notice a pronounced enhancement in the film roughness as the nanoparticle concentration is increased, due to the formation of large clusters of silver.

3. Result and discussion

In Fig. 1 is shown the AFM images of chitosan films for different concentrations of silver nanoparticles, c , which was varied in the range of $0 - 0.8$ wt.%. One can notice that the pure chitosan film exhibits a smooth surface, as shown in Fig. 1a. Although composite films seem macroscopically homogeneous, AFM images reveal that the film roughness increases significantly as the concentration of silver nanoparticles is enhanced, as exhibited in Fig. 1b-d. For $c = 0.2$ wt.%, we observe the formation of small clusters

of nanoparticles that are uniformly distributed through the film surface, as presented in Fig. 1b. The number and size of silver clusters become larger as the concentration is increased to $c = 0.4$ wt.%, with the presence of some silver grains along the film surface, as shown in Fig. 1c. At this point, we have observed a severe reduction in the mechanical strength and elasticity of composite films. In Fig. 1d, one can note the formation of very large silver grains in the film surface for $c = 0.8$ wt.%, with a substantial increase in the film roughness. The analysis of AFM images provides several parameters that allow the characterization of the morphological structure at the surface of polymeric films. In Table 1, we present the average roughness (Ra), the root mean square roughness (Rms), and the average height (H) of the chitosan-based films. The morphological data reveal that the introduction of the silver nanoparticles promotes a pronounced modification in the surface of chitosan films, with the roughness increasing one order of magnitude for high concentrations of silver nanoparticles.

Table 1: Morphological parameters of chitosan-based films presenting different concentrations of silver nanoparticles: arithmetic mean roughness (Ra), root mean square roughness (Rms) and average height (H). In each sample, the mapped area was $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

Concentration (wt.%)	Ra (nm)	Rms (nm)	Ha (nm)
0.0	4.6	6.5	32.6
0.2	19.3	25.3	131.0
0.4	31.4	40.5	201.2
0.8	50.8	67.1	320.7

In order to clarify the structural modifications on the polymeric chain due to the addition of silver nanoparticles in chitosan samples, the FTIR spectra of chitosan doped with silver nanoparticles films are presented in Fig. 2. For pure chitosan film, the FTIR spectrum exhibits the typical absorption bands at 3440 , 2920 and 2880 cm^{-1} , which represent respectively the stretching vibrations of $-OH$, $-CH_2$, and $-CH_3$ groups. The absorption bands at 3370 and 1556 cm^{-1} are characteristic of stretching and bending vibrations of $-NH_2$ amine group. The band peak at 1409 cm^{-1} and 1316 cm^{-1} correspond to the vibrations of $-OH$ and $-CH$ groups in the pyranose ring. The absorption band at 1630 cm^{-1} is attributed to the stretching of $-C = O$

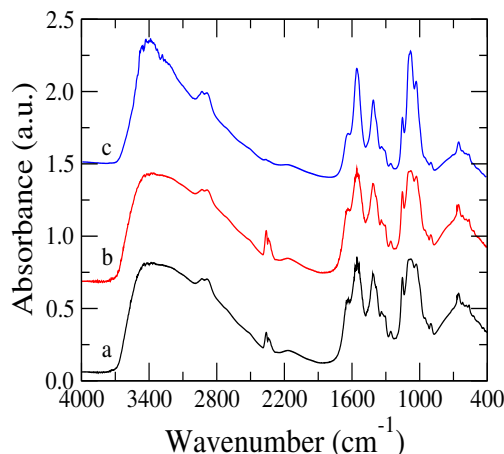


Figure 2: (Color online) FTIR spectra of chitosan-based films for distinct concentrations of silver nanoparticles: (a) pure chitosan film (black line), (b) $c = 0.04$ wt.% (red line), (c) $c = 0.2$ wt.% (blue line).

carbonyl group which is associated to the existence of N-acetyl units due to the degree of deacetylation around 85%. The peak at 1080 cm^{-1} corresponds to the antisymmetric stretching of the $C - O - C$ glycosidic linkage. Such IR spectrum for chitosan is in good agreement with previous reports [41]. Concerning the chitosan-silver composite films, one can notice that the IR absorption spectra present a quite similar structure to the spectrum of the pure chitosan film. Indeed, we cannot observe any significant shift in the position of absorption bands, indicating that a low effective interaction takes place between guest particles and the polymeric host. However, it is observed a gradual reduction of the ratio A_{1080}/A_{3440} as the silver concentration is increased, where A_{1080} and A_{3440} are respectively the absorbance values associated with the antisymmetric stretching of the glycosidic linkage and the stretching hydroxyl group. More specifically, we observe a reduction around 15% in the ratio A_{1080}/A_{3440} for $c = 0.2$ wt.%, which reveals that the introduction of silver nanoparticles affects the stability of the chitosan polymeric chain.

The X-ray diffraction (XRD) pattern of a chitosan film is presented in Fig. 3. Here, we observe three peaks in the 2θ range, occurring at 9.1° , 12.2° , and 19.1° . The present XRD pattern is characteristic of chitosan films obtained

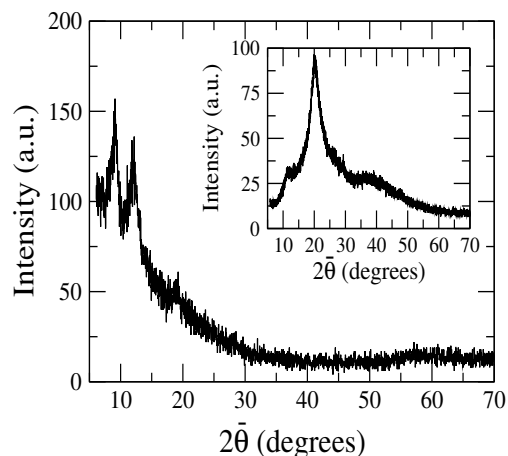


Figure 3: XRD pattern of free-standing chitosan films. The inset shows the XRD pattern of chitosan powder presenting a deacetylation degree around 85%.

from casting of chitosan/acetic acid solutions [42, 43], with corresponding d spacings (index): 9.77 Å (100), 7.31 Å (001), and 4.69 Å ($10\bar{2}$). Indeed, chitosan films exhibit a polymorphism that depends on the method used to prepare the films, where an orthorhombic unit cell is reported for films obtained from casting chitosan/acetic acid solutions [43]. Such a XRD pattern contrasts to that observed for chitosan powder (inset of Fig. 3), which presents broad peaks at 11.7° and 20.2° , revealing the amorphous nature of the polymer powder [44].

In Fig. 4, we show the XRD patterns of chitosan-based films for distinct concentrations of the silver nanoparticles. As one can note, the characteristic peaks of chitosan XRD pattern are suppressed as the fraction of silver nanoparticles increases. In particular, we observe the emergence of three peaks in the $2\bar{\theta}$ range, taking place at 38.3° , 44.5° and 64.7° . Further, we notice that these peaks become more pronounced as the silver concentration is raised, which can be directly associated with the formation of silver grains at the film surface. The present results indicate the silver aggregation in a cubic phase, where (hkl) Miller index are shown in Fig. 4.

Regarding the effects of the addition of silver nanoparticles on the wetting properties of chitosan films, Fig. 5 presents the time evolution of the contact angle of castor oil drops on chitosan-based composite films, for dis-

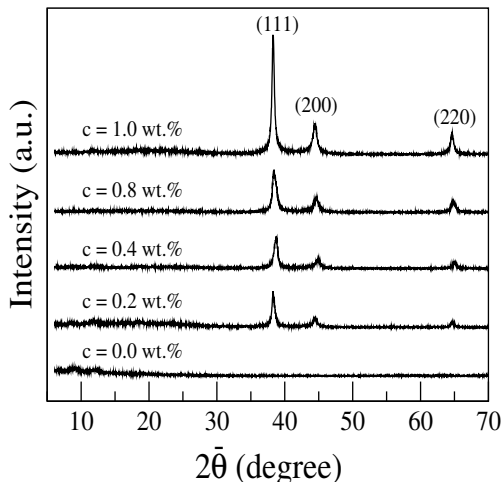


Figure 4: XRD pattern of free-standing chitosan-based films containing different fractions of silver nanoparticles. Notice that silver peaks become more pronounced for high fractions of guest particles, due to the formation of silver grains at the film surface.

tinct concentrations of guest particles. Sesile drops measurements reveal that the wetting dynamics is highly affected by the concentration of silver nanoparticles, which is characterized by a slow relaxation dynamics of castor oil drops in the polymeric surfaces. Castor oil exhibits a high viscosity that reduces the time needed for the contact angle to reach its equilibrium value. Further, we observe a significant reduction of the equilibrium contact angle due to the introduction of guest particles in chitosan films. However, such a reduction seems to be non-monotonic, once the equilibrium contact angle for $c = 0.8$ wt.% is greater than that obtained for $c = 0.2$ wt.%.

The relaxation dynamics of the contact angle can be analyzed in the context of the molecular-kinetic theory for the displacement of the contact line during the wetting phenomenon [45]. In this model, the time evolution of the contact angle is described in terms of the statistical dynamics of the liquid molecules in a region around the contact line, denominated as the three-phases zone. Using the Eyring activated-rate theory for the transport of non-volatile liquids [46], the time evolution of a drop with a spherical cap shape is given by:

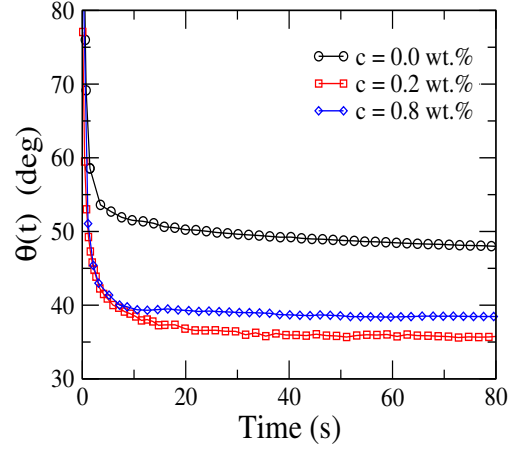


Figure 5: Time evolution of the contact angle of a castor oil drop on chitosan-based films for three different concentrations of silver nanoparticles: pure chitosan film (black circles), $c = 0.2$ wt.% (red squares) and $c = 0.8$ wt.% (blue diamonds). Notice that the equilibrium contact angle is affected by the addition of silver particles.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -f(\theta) \frac{2k_s h}{\eta \ell v \ell \sqrt{n}} \sinh \frac{\gamma_{lv}}{2nk_B T} (\cos \theta_0 - \cos \theta) \quad , \quad (1)$$

with

$$f(\theta) = - \left(\frac{\pi}{3V} \right)^{(1/3)} \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)^{4/3}}{(1 - \cos\theta)^2} \quad . \quad (2)$$

Here, θ is dynamic contact angle, θ_0 represents the equilibrium contact angle, while drop shape is defined by the function $f(\theta)$. η is the fluid viscosity, γ_l is the surface tension, and T is the temperature of the system. h and k_B are respectively the Planck and Boltzmann constants. ν_l is the volume of the unity of flow, defined as $\nu_l = M_l / N_A \rho_l$, where N_A is the Avogadro number, ρ and M represent the mass density and the molar mass of the fluid, respectively. In Equation 1, the parameters n and k_s correspond to the surface density of adsorption sites and the frequency of molecular displacements involved in the wetting phenomenon, respectively. These parameters can be directly obtained from the analysis of the relaxation dynamics of the contact angle, with k_s being associated with the surface contribution g_s (per unit of area) for the activation free energy (per unit of area) of wetting g_w :

$$k_s = \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{g_s}{n k_B T} \right] . \quad (3)$$

The activation free energy of wetting is defined as the sum of the surface energy contribution and the viscous energy contribution g_v :

$$g_w = g_s + g_v , \quad (4)$$

where the viscous contribution is defined from:

$$\eta_l = \frac{h}{\nu_l} \exp \left[\frac{g_v}{N_A k_B T} \right] . \quad (5)$$

It is important to stress that the viscous contribution is previously determined, once it only depends on the fluid viscosity and the system temperature. As a consequence, the molecular-kinetic theory can be used to obtain the n and g_s parameters from dynamic wetting measurements. In our analysis, we have used castor oil as the probe fluid, in order to prevent the solubilization of chitosan-based films during the contact angle dynamics. n and g_s were computed from the fits of ten measurements of castor oil sessile drops ($\rho = 0.96 \text{ g cm}^{-3}$, $\gamma_l = 38.02 \text{ mJ m}^{-2}$, $\eta_l = 0.992 \text{ Pa s}$) on the surface of chitosan-based films, for distinct concentrations of silver nanoparticles.

In Fig. 6, we present the wetting parameters obtained in contact angle measurements as a function of the concentration of silver nanoparticles. It can be seen in Fig. 6a that the surface contribution to the wetting free energy increases monotonically as the concentration of silver nanoparticles is raised. Such a behavior may be associated with the emergence of an effective interaction between silver clusters and the carboxylic group presented in the molecular structure of ricinoleic acid, which is the major component of castor oil. Indeed, previous works have reported the use of castor oil as an efficient capping agent in the synthesis of silver and gold nanoparticles due to the carboxylic group [47, 48]. However, it observed that g_s seems to converge to a constant value in the limit of high concentrations of silver nanoparticles. In fact, the surface energy tends to enhance as the number of silver clusters increases, favoring an effective interaction between the composite film and castor oil. On the other hand, the enhancement in the number of silver clusters is suppressed by the emergence of silver grains at the film surface when the concentration of guest particles is raised, as presented in Fig. 1. A similar scenario is observed for the surface density of adsorption sites, n ,

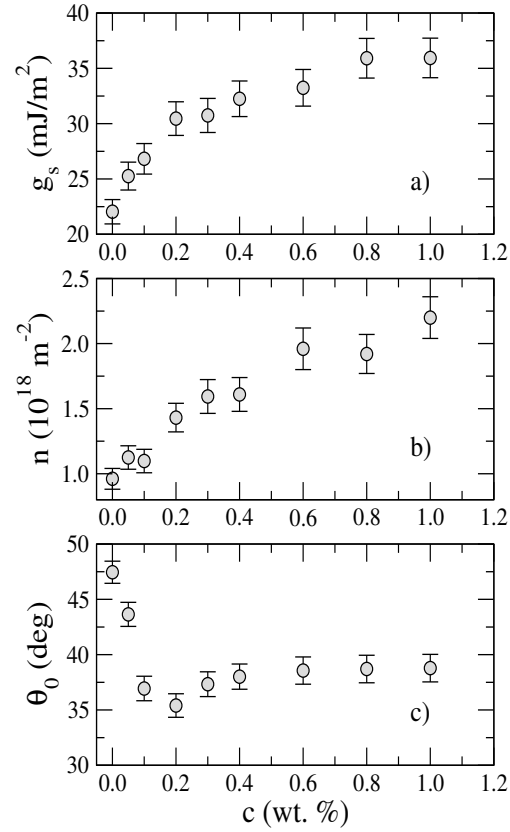


Figure 6: Wetting parameters of chitosan-based films as function of the concentration of silver nanoparticles: (a) Surface contribution to the wetting free energy g_s , (b) surface density of adsorption sites n , and (c) equilibrium contact angle θ_0 . Such parameters were obtained by fitting the time evolution of the contact angle with the molecular-kinetic theory.

which increases as the silver fraction is raised due to the formation of silver clusters, as shown in Fig. 6b.

A contrasting behavior is observed for the equilibrium contact angle, θ_0 , which presents a non-monotonic dependence on the concentration of guest particles, as shown in Fig. 6c. In particular, we notice that the equilibrium contact angle decreases substantially as small fractions of silver nanoparticles

are added in the chitosan-based film. Such a reduction reflects the enhancement of the surface contribution to the wetting free energy. However, the surface roughness increases as the formation of silver clusters takes place, specially in the limit of high concentrations because large silver agglomerates are formed. As a consequence, the equilibrium contact angle obtained from the drop spreading in a rough surface tends to exhibit a larger value than that in a smooth surface, due to the hysteresis-induced by the inhomogeneity of the chitosan-based substrate [49]. Indeed, the interplay between the enhancement in the surface energy and hysteresis-induced by surface roughness gives rise to the non-monotonic dependence of the equilibrium contact angle on the concentration of silver nanoparticles. The present result opens the possibility of an effective control of the adhesion of the ricinoleic acid and other fatty acids in chitosan films from the addition of mettalic nanoparticles in such substrate.

4. Conclusion

In summary we studied the effects of the addition of silver nanoparticles on the wettability and structural properties of chitosan-based films. From AFM images, we observed the formation of silver clusters as the fraction of guest particles is increased, resulting in the enhancement of the film roughness. Further, FTIR measurements revealed that the introduction of silver nanoparticles tends to induce the rupture of glycosidic bonds in the chitosan chain, thus leading to a reduction in the mechanical strength of chitosan-based films. From the analysis of XRD patterns, we noticed the suppression of typical peaks of chitosan films obtained from casting due to the addition of silver nanoparticles. In particular, we observed that characteristic peaks of the silver aggregation in a cubic phase becomes more pronounced as the silver grains emerge at the film surface. Concerning the dynamic wetting of castor oil in chitosan-silver composite films, our results showed that the surface contribution to the wetting free energy and the surface density of adsorption sites increase monotonically as the fraction of silver nanoparticles is raised. However, the equilibrium contact angle was observed to exhibit a non-monotonic dependence on the silver concentration due to the interplay between the roughness and surface energy effects. Such results show that the insertion of metallic nanoparticles can be used to tune and control the adhesion of fatty acids in chitosan films, as required in different biotechnology applications, such as molecular immobilization [50, 51] and tumor-selective

drug delivery [52]. The present findings indicate that wetting and structural properties of chitosan are sensitive to the addition of silver particles, which may open the possibility to tailor new application based on such soft materials.

Acknowledgments

This work was partially supported by CAPES, INCT-FCx CNPq/MCT, and FINEP (Brazilian Research Agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency).

- [1] P. Dallas, V. Sharma, and R. Zboril, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166 (2011) 119.
- [2] D. Chen, M. Wu, J. Chen, C. Zhang, T. Pan, B. Zhang, H. Tian, X. Chen, and J. Sun, *Langmuir*, 30 (2014) 13898.
- [3] R. Zeng, M.Z. Rong, M. Q. Zhang, H.C. Liang, and H.M. Zeng, *Appl. Surf. Sci.*, 187 (2002) 239.
- [4] S. Kidambi, J. Dai, J. Li, and M.L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 2658.
- [5] M.N.V.R. Kumar, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1.
- [6] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603.
- [7] B. Krajewska, *Enzym. Microb. Technol.* 35 (2004) 126.
- [8] J.K. Oh, R. Drumright, D.J. Siegwart, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 448.
- [9] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1345.
- [10] L. Jin, R.B. Bai, *Langmuir* 18 (2002) 9765.
- [11] A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Zarghan, *Appl. Surf. Sci.* 258, (2012), 7732.

- [12] M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 38 (1523).
- [13] A.G. Cunha, S.C.M. Frenandes, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini, *Biomacromolecules* 9 (2008) 610.
- [14] D.S. dos Santos Jr., P.J.G. Goulet, P;W. Pieczonka, O.N. Oliveira Jr., R.F Aroca, *Langmuir* 20 (2004) 10273.
- [15] W. Yuan, H. Dong, C.M. Li, X. Cui, L. Yu, Z. Lu, Q. Zhou, *Langmuir* 23 (2007) 13406.
- [16] S. Channasanon, W. Graisuwan, S. Kiatkamjornwong, V.P. Hoven, J. *Colloid Interface Sci.* 316 (2007) 331.
- [17] R. Gangopadhyay and A. De, *Chem. Mater.* 12 (2000) 608.
- [18] R. Shenhar, T.B. Norsten, and V.M. Rotello, *Adv. Mater.* 17 (2005) 657.
- [19] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, and S. Schultz, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 6755.
- [20] S. Mahendiaa, A.K. Tomara, and S. Kumara, *J. Alloys Comp.* 508 (2010) 406.
- [21] V.V. Vodnik, J.V. Vuković, and J.M. Nedeljkovi, *Colloid Polym. Sci.* 287 (2009) 847.
- [22] J.-L. Wu, F.-C. Chen, Y.-S. Hsiao, F.-C. Chien, P. Chen, C.-H. Kuo, M.H. Huang, and C.-S. Hsu, *ACS Nano* 5 (2011) 959.
- [23] J. Homola, *Chem. Rev.* 108 (2008) 462.
- [24] Y. Xian, Y. Hu, F. Liu, Y. Xian, H. Wang, and L. Jin, *Biosens. Bioelectron.* 21 (2006) 1996.
- [25] J. Geng, K. Li, K.-Y. Pu, D. Ding, and B. Liu, *Small* 8 (2012) 2421.
- [26] C. Jiang, W. Y. Lio, and V. V. Tsukruk, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 115503.

-
- [27] F. Y. Du, L. X. Song, M. Wang, S. Z. Pan, L. H. Zhu, and J. Yang, *Soft Matter* 7 (2010) 9078.
- [28] C.-W. Chou, S.-H. Hsu, H. Chang, S.-M. Tseng, and H.-R. Lin, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1017.
- [29] J.-W. Rhim, S.-I. Hong, H.-M. Park, and P. K. W. Ng, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 5814.
- [30] S.-Y. Ong, J. Wu, S. M. Moochhala, M.-H. Tan, and J. Lu, *Biomaterials* 29 (2008) 4323.
- [31] M.C. Rodriguez-Argüelles, C. Siero, R. Cao, and L. Nasi, *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011) 80.
- [32] K. Vimala, Y. M. Mohan, K. S. Sivudu, K. Varaprasad, S. Ravindra, N. N. Reddy, Y. Padma, B. Sreedhar, and K. MohanaRaju, *Colloids Surf. B* 76 (2010) 248.
- [33] M. Potara, M. Baia, C. Farcau, and S. Astilean, *Nanotechnology* 23 (2012) 055501.
- [34] P. Sanpui, A. Chattopadhyay, and S.S. Ghosh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 218.
- [35] G.-B. Jung, J.-H. Kim, J. S. Burm, H.-K. Park, *Appl. Surf. Sci.* 273, (2013), 179.
- [36] H.V. Tran, L.D. Tran, C.T. Ba, H.D. Vu, T.N. Nguyen, D.G. Pham, and P.X. Nguyen, *Colloids Surf. A* 360 (2010) 32.
- [37] S.C. Boca, M. Potara, A.-M. Gabudean, A. Juhem, P.L. Baldeck, and S. Astilean, *Cancer lett.* 311 (2011) 131.
- [38] A. Mironenko, E. Modin, A. Sergeev, S. Voznesenskiy, and S. Bratskaya, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 457.
- [39] N. Faraji, W. Mahmood Mat Yunus, A. Kharazmi, and E. Saion, *Optik* 125 (2014) 2809.
- [40] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* 013705 78 (2007).

- [41] A.P.P. Praxedes, A.J.C. da Silva, R.C. da Silva, R.P.A. Lima, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, and I.N. de Oliveira, *J. Colloid Interface Sci.* 376 (2012) 255.
- [42] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 19 (1981) 1081.
- [43] K. Sakurai, M. Takagi, and T. Takahashi, *Sen-I Gakkaishi* 40 (1984) 114.
- [44] K. V. H. Prashanth, F. S. Kittur, and R. N. Tharanathan, *Carbohydrate Polymers* 50 (2002) 27.
- [45] T.D. Blake, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 1.
- [46] J.F. Kincaid, H. Eyring, A.E. Stearn, *Chem. Rev.* 28 (1941) 301.
- [47] R. Zamiri, A. Zakaria, H. Abbastabar, M. Darroudi, M.S. Husin, and M.A. Mahd, *Int. J. Nanomedicine* 6 (2011) 565.
- [48] E.C. da Silva, M.G.A. da Silva, S.M.P. Meneghetti, G. Machado, M.A.R.C. Alencar, J.M. Hickmann, and M.R. Meneghetti, *J. Nanoparticle Research* 10 (2008) 201.
- [49] L. Legert and J. F. Joanny, *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992) 431.
- [50] P. Wydro, B. Krajewska, and K.H. Wydro, *Biomacromolecules* 8 (2007) 2611.
- [51] M.L. Foresti and M.L. Ferreira, *Enzyme Microb. Technol.* 40 (2007) 769.
- [52] J. Kim, C.M. Lee, H.J. Jeong, and K.Y. Lee, *J Nanosci Nanotechnol.* 11, (2011) 1160.

Referências Bibliográficas

- [1] Office of Technology Assessment. *Byopolymers: Making Materials Nature's Way*. U.S. Government Printing Office, 1993.
- [2] K. V. Velde and P. Kiekens. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21:433–442, 2002.
- [3] E. M. Heckman, J. G. Grote, F. K. Hopkins, and P. P. Yaney. Performance of an electro-optic waveguide modulator fabricated using a deoxyribonucleic-acid-based biopolymer. *Applied Physics Letters*, 89:181116–1–181116–3, 2006.
- [4] S. K. Nitta and K. Numata. Biopolymer-Based Nanoparticles for Drug-Gene Delivery and Tissue Engineering. *International Journal of Molecular Sciences*, 14:1629–1654, 2013.
- [5] J. A. Hagen, J. G. Grote, W. X. Li, A. J. Steckl, D. E. Diggs, J. S. Zetts, R. L. Nelson, and F. K. Hopkins. Organic light emitting diode with a DNA biopolymer electron blocking layer. *Proceedings of SPIE*, 6333, 2006.
- [6] *Biopolymer Random Laser Consisting of Rhodamine 6G and Silica Nanoparticles Incorporated to Bacterial Cellulose*, 2012.
- [7] R. O. Ebewele. *Polymer Science and Technology*. CRC Press, 2000.
- [8] L. H. Sperling. *Introduction to Physics Polymer Science*. Wiley - Interscience, 4 edition, 2006.
- [9] D. I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [10] J. J. Lin, J. A. Silas, H. B. Valeria, T. Milam, F. S. Bates, and D. A. Hammer. The Effect of Polymer Chain Length and Surface Density on the Adhesiveness of Functionalized Polymersomes. *Langmuir*, 20:5493–5500, 2004.
- [11] D. K. Pradhan, R. N. P.Choudhary, B. K. Samantaray, N. K. Karan, and R. S. Katiyar. Effect of Plasticizer on Structural and Electrical Properties of Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2:861–871, 2007.

- [12] T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, and R. Yerushalmi-Rozen. Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhys. Lett.*, 60(3):390–396, 2002.
- [13] S. Thomas, D. Durand, C. Chassenieux, and P. Jyotishkumar. *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- [14] M. Niaounakis. *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier, 2015.
- [15] C. Wen. *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. Woodhead Publishing, new Jersey, 1st edition, 2015.
- [16] S. Qiu, X. Leporatti, E. Donath, and H. Möhwald. Studies on the Drug Release Properties of Polysaccharide Multilayers Encapsulated Ibuprofen Microparticles. *Langmuir*, 17:5375–5380, 2001.
- [17] O. Felt, P. Buri, and R. Gurny. Chitosan: A Unique Polysaccharide for Drug Delivery. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 24:979–993, 1998.
- [18] B. M Johnson and Z. E. Berkel. *Biodegradable Materials: Production, properties and applications*. Nova Science Publishers, 2011.
- [19] M. N. V. R. Kumar. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46:1, 2000.
- [20] M. Rinaudo. Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, 31:603–632, 2006.
- [21] P. Dallas, V. Sharma, and R. Zboril. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166:119–135, 2011.
- [22] D. Chen, M. Wu, J. Chen, C. Zhang, T. Pan, B. Zhang, H. Tian, X. Chen, and J. Sun. Robust, Flexible, and Bioadhesive Free-Standing Films for the Co-Delivery of Antibiotics and Growth Factors. *Langmuir*, 30(46):13898–13906, 2014.
- [23] S. Thomas, N. Ninan, S. Mohan, and E. Francis. *Natural Polymers, Biopolymers, Biomaterials, and Their Composites, Blends, and IPNs*, volume 2. Apple Academic Press, new Jersey, 2012.
- [24] D. Sahoo and P. L. Nayak. *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*. Wiley, 2011.
- [25] Alina Sionkowska. Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 82:9–15, 2006.
- [26] Khoo and Wu. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, volume 1. Word Scientific, 1993.

- [27] A. L. Andradý, A. Torikai, and T. Kobatake. Spectral Sensivity of Cgitosan Photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, 62:1465–1471, 1996.
- [28] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, and G. McKay. Adsorption of acid dyes on chitosan: Equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39:693–702, 2004.
- [29] S. Kumar, N. Nigam, T. Ghosh, P. K. Dutta, and S. P. Singh. Preparation, characterization and optical properties of a novel azo-based chitosan biopolymer. *Materials Chemistry and Physics*, 120:361–370, 2010.
- [30] S. T. Dubas, C. Iamsamai, and P. Potiyaraj. Optical alcohol sensor based on dye-Chitosan polyelectrolyte multilayers. *Sensors and Actuators B*, 113:370–375, 2006.
- [31] Jr. D. S. dos Santos, A. Bassi, Jr. J. J. Rodrigues, L. Misoguti, Jr. O. N. Oliveira, and C. R. Mendonça. Light-Induced Storage in Layer-by-Layer Films of Chitosan and Azo Dye. *Biomacromolecules*, 4:1502–1505, 2003.
- [32] F. S. Ligler, B. M. Lingerfelt, R. P. Price, and P. E. Schoen. Development of Uniform Chitosan Thin-Film Layers on Silicon Chips. *Langmuir*, 17:5082–5084, 2001.
- [33] R. Zeng, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, H. C. Liang , and H. M. Zeng. Laser ablation of polymer-based silver nanocomposites. *Applied Surface Science*, 187:239–247, 2002.
- [34] S. Kidambi, J. Dai, J. Li, and M. L. Bruening. Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers. *Journal of the Chemical American Society*, 126(9):2658–2659, 2004.
- [35] A. Bhatnagar and M. Sillanpää. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxi fi cation of water and wastewater — A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152:26 – 38, 2009.
- [36] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, and M.A.K.M. Hanafiah. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83:1446–1456, 2011.
- [37] S. Babel and T. A. Kurniawan. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials B*, 97:219–243, 2003.
- [38] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116:6755–6759, 2002.
- [39] S. Mahendiaa, A.K. Tomara, and S. Kumara. Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*, 508(2):406–411, 2010.
- [40] V. V. Vodnik, J. V. Vuković, and J. M. Nedeljkovi. Synthesis and characterization of silver—poly(methylmethacrylate) nanocomposites. *Colloid and Polymer Science*, 287:847–851, 2009.

- [41] L. Balan and D. Burget. Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing. *European Polymer Journal*, 42:3180–3189, 2006.
- [42] M. Benavente. Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies . Master’s thesis, Department of Chemical Engineering and Technology, 2008.
- [43] G. Doria, J. Conde, B. Veigas, L. Giestas, C. Almeida, M. Assunção, J. Rosa, and P. V. Baptista. Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications. *Sensors*, 12:1657–1687, 2012.
- [44] J. Zhang, Y. Sun, H. Zhang, B. Xu, Hanqui Zhang, and D. Song. Preparation and application of triangular silver nanoplates/chitosan composite in surface plasmon resonance biosensing. *Analytica Chimica Acta*, 769:114–120, 2013.
- [45] S. J. Oldenburg. Silver Nanoparticles: Properties and Applications.
- [46] Alexander Mironenko, Evgeny Modin, Alexander Sergeev, Sergey Voznesenskiy, and Svetlana Bratskaya. Fabrication and optical properties of chitosan/Ag nanoparticles thin film composites. *Chemical Engineering Journal*, 244:457–463, 2014.
- [47] A. D. Tiwari, A. K. Mishra, S. B. Mishra, A. T. Kuvarega, and B. B. Mamba. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. *Carbohydrate Polymers*, 92:1402–1407, 2013.
- [48] A. Murugadoss and A. Chattopadhyay. A ‘green’ chitosan–silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology*, 19:015603(9pp), 2008.
- [49] D. Wei and W. Qian. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62:136–142, 2008.
- [50] G. Di Carlo, A. Curulli, R. G. Toro, C. Bianchini, T. De Caro, G. Padeletti, D. Zane, and G. M. Ingo. Green Synthesis of Gold–Chitosan Nanocomposites for Caffeic Acid Sensing. *Langmuir*, 28:5471–5479, 2012.
- [51] P. Matteini, F. Ratto, F. Rossi, S. Centi, L. Dei, and R. Pini. Chitosan Films Doped with Gold Nanorods as Laser-Activatable Hybrid Bioadhesives. *Advanced Materials*, 22:4313–4316, 2010.
- [52] S. C. Boca, M. Potara, A. M. Gabudeana, A. Juhemc, P. L. Baldeckb, and S. As-tileana. Chitosan-coated triangular silver nanoparticles as a novel class of biocompatible, highly effective photothermal transducers for in vitro cancer cell therapy. *Cancer Letters*, 331(2):131–140, 2011.
- [53] Y . Li, Y . Li, and Y. Yang. A new amperometric H₂O₂ biosensor based on nano-composite films of chitosan-MWNTs, hemoglobin, and silver nanoparticles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(3):1133–1140, 2012.

- [54] S. Govindan, E.A.K. Nivethaa, R. Saravanan, V. Narayanan, and A. Stephen. Synthesis and characterization of chitosan-silver nanocomposite. *Applied Nanoscience*, 2(3):299–303, 2012.
- [55] Heinrich Zollinger. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley-VCH, 3rd edition, 2003.
- [56] C. J. Luk, J. Yip, C. M. Yuen, C. Kan, and K. Lam. A Comprehensive Study on Adsorption Behaviour of Direct, Reactive and Acid Dyes on Crosslinked and Non-crosslinked Chitosan Beads. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 7(1):35–52, 2014.
- [57] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, Z. Gholami, and P. Amouzgar. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113:115–130, 2014.
- [58] M. Sadeghi-Kiakhani, M. Arami, and K. Gharanjig. Dye Removal from Colored-Textile Wastewater using Chitosan-PPI Dendrimer Hybrid as a Biopolymer: Optimization, Kinetic, and Isotherm Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, pages 1–13, 2012.
- [59] P. K. Dutta, J. Dutta, and V. S. Tripathi. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 63:20–31, 2004.
- [60] Ming-Shien Yen. Application of Chitosan/Nonionic Surfactant Mixture in Reactive Dyes for Dyeing Wool Fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(14):2859–2864, 2001.
- [61] D. S. S. Júnior, A. Bassi, L. Misoguti, M. F. Ginani, O. N. O. Júnior, and C. R. Mendonça. Spontaneous Birefringence in Layer-by-Layer Films of Chitosan and Azo Dye Sunset Yellow. *Macromolecules Rapid Communications*, 23:975–977, 2002.
- [62] Se-Kwon Kim. *Chitin and Chitosan Derivatives*. CRC Press, 2014.
- [63] N. M. Julkapli, H. M. Akil, and Z. Ahmad. Preparation, Properties and Applications of Chitosan-Based Biocomposites/Blend Materials: A Review. *Composite Interfaces*, 18:449–507, 2011.
- [64] R. A. A. Muzzarelli. Chitosan composites with inorganics, morphogenetic proteins and stem cells, for bone regeneration. *Carbohydrate Polymers*, 83:1433–1445, 2011.
- [65] S. Chatterjee, M. W. Lee, and S. H. Woo. Enhanced mechanical strength of chitosan hydrogel beads by impregnation with carbon nanotubes. *Carbon*, 47:2933–2939, 2009.
- [66] A. M. Martins, G. Eng, S. G. Caridade, J. F. Mano, R. L. Reis, and G. Vunjak-Novakovic. Electrically Conductive Chitosan/Carbon Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Biomacromolecules*, 15:635–643, 2014.

- [67] J. Venkatesan, B. Ryu, P.N. Sudha, and Se-Kwon Kim. Preparation and characterization of chitosan-carbon nanotube scaffolds for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50:393–402, 2012.
- [68] Xi-Liang Luo, Jing-Juan Xu, Jin-Li Wang, and Hong-Yuan Chen. Electrochemically deposited nanocomposite of chitosan and carbon nanotubes for biosensor application. *Chemical Communications*, 16:2169–2171, 2005.
- [69] J. Li, Q. Liu, Y. Liu, S. Liu, and S. Yao. DNA biosensor based on chitosan film doped with carbon nanotubes. *Analytical Biochemistry*, 346:107–114, 2005.
- [70] S. Chatterjee, M. W. Lee, and S. H. Woo. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101:1800–1806, 2010.
- [71] M. A. Salam, M. S. I. Makki, and M. Y. A. Abdelaal. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:2582–2587, 2011.
- [72] D. H. K. Reddy and Seung-Mok Le. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201-202:68–93, 2013.
- [73] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81:739–805, 2009.
- [74] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and Dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3):827–863, 1985.
- [75] A. L. Lewis, P. D. Hughes, L. C. Kirkwood, S. W. Leppard, R. P. Redman, L. A. Tolhurst, and P. W. Stratford. Synthesis and characterisation of phosphorylcholine-based polymers useful for coating blood filtration devices. *Biomaterials*, 21:1847–1859, 2000.
- [76] A. L. Lewis, R. N. T. Freeman, R. P. Redman, L. A. Tolhurst, L. C. Kirkwood, D. M. Grey, and T. A. Vick. Wetttable phosphorylcholine-containing polymers useful in blood filtration. *Journal of Materials Science: Material in Medicine*, 14:39–45, 2003.
- [77] L. Xu, D. F. Ogletree, M. Salmeron, H. Tang, J. Gui, and B. Marchon. De-wetting of lubricants on hard disks. *Journal of Chemical Physics*, 112:2952–2957, 2000.
- [78] M. J. Doughty. Re-wetting, comfort, lubricant and moisturising solutions for the contact lens wearer. *Contact Lens Anterior Eye*, 22(4):116–126, 1999.
- [79] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.

- [80] H. Yildırım Erbil. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, 2006.
- [81] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, second edition, 1991.
- [82] K. Grundke, K. Pöschel, A. Synytska, R. Frenzel, A. Drechsler, M. Nitschke, A. L. Cordeiro, P. Uhlmann, and P. B. Welzel. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces - Toward the understanding and control of wettability for different applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, In Press:463–469, 2014.
- [83] H. B. Eral, D. J. C. M. 't Mannetje, and J. M. Oh. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid Polymer Science*, 291:247–260, 2013.
- [84] C. K. Söz, E. Yilgör, and I. Yilgör. Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica. *Polymer*, 62:118–128, 2015.
- [85] W. Xi, Z. Qiao, C. Zhu, A. Jia, and M. Li. The preparation of lotus-like superhydrophobic copper surfaces by electroplating. *Applied Surface Science*, 255:4836–4839, 2009.
- [86] David Quéré. Rough ideas on wetting. *Physica A*, 313:32–46, 2002.
- [87] Akira Nakajima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *È Monatshefte fur Chemie*, 132:31–41, 2001.
- [88] A.J.B. Milne and A. Amirfazli. The Cassie equation: How it is meant to be used. *Advances in Colloid and Interface Science*, 170:48–55, 2012.
- [89] J. Ma and Y. Sahai. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers*, 92:955–975, 2013.
- [90] C. Neinhuis and W. Barthlott. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*, 79:667–677, 1997.
- [91] R. M. Hill. Superspreading. *Current Opnion in Colloid Interface Science*, 3:247–254, 1998.
- [92] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2:457, 2003.
- [93] L. Zhai, F. Ç. Cebeci, R. E. Cohen, and M. F. Rubner. Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Letters*, 4:1349, 2004.
- [94] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir*, 12:2125, 1996.

- [95] H. Notsu, W. Kubo, I. Shitanda, and T. Tatsuma. Super-Hydrophobic/superhydrophilic patterning of gold surfaces by photocatalytic lithography. *Journal of Materials Chemistry*, 15:1523–1527, 2005.
- [96] F. Shi, ZQ. Wang, and X. Zhang. Combining a layer-by-layer assembling technique with electrochemical deposition of gold aggregates to mimic the legs of water striders. *Advanced Materials*, 17:1005–1009, 2005.
- [97] HJ. Feng, L. Feng, MH. Jin, J.Zhai, L. Jiang, and DB. Zhu. Reversible superhydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *Journal of the American Chemical Society*, 126:62–63, 2004.
- [98] K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inove, O. Takai, and A. Takano. Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating. *Applied Surface Science*, 244:619–622, 2005.
- [99] X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, and ZQ. Wang. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: toward super-hydrophobic surface. *Journal of the Chemical American Society*, 126:3064–3065, 2004.
- [100] F. Z. Hu, G. Y. Chen, and Y. J. Du. *Interface of Materials*. East China University of Science & Technology Press, Shanghai, 2001.
- [101] R. R. Srinivas. Dynamic Wetting: Hydrodynamic or Molecular-Kinetic? Master's thesis, Graduate Faculty of Texas Tech University, 2004.
- [102] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168:169–194, 1986.
- [103] T. D. Blake and J.M. Haynes. Kinetics of Liquid/Liquid Displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30:421–423, 1969.
- [104] J. F. Kincaid, H. Eyring, and A. E. Stearn. The Theory of Absolute Reaction Rates and Its Applications to Viscosity And Diffusion In The Liquid State . *Unknown*, pages 301–365, 1940.
- [105] P. G. Petrov and J.G. Petrov. A Combined Molecular-Hydrodynamics Approach to Wetting Kinetics. *Langmuir*, 8:1762–1767, 1992.
- [106] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of Rate Process*. McGraw-Hill, New York, 1941.
- [107] T. D. Blake and J. De Coninck. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 96:21–36, 2002.
- [108] T. D. Blake and A. Clarke. Contact Angle Relaxation during Droplet Spreading: Comparison between Molecular Kinetic Theory and Molecular Dynamics. *Langmuir*, 13:2164–2166, 1994.

- [109] M. J. de Ruijter, J. De Coninck, T. D. Blake, A. Clarke, and A. Rankin. Contact Angle Relaxation during the Spreading of Partially Wetting Drops. *Langmuir*, 13:7293, 1997.
- [110] D. Seveno, N. Dinter, and J. De Coninck. Wetting Dynamics of Drop Spreading. New Evidence for the Microscopic Validity of the Molecular-Kinetic Theory. *Langmuir*, 26:14642–14647, 2010.
- [111] D. Duvivier, D. Seveno, R. Rioboo, T. D. Blake, and J. De Coninck. Experimental Evidence of the Role of Viscosity in the Molecular Kinetic Theory of Dynamic Wetting. *Langmuir*, 27:13015–13021, 2011.
- [112] D. Duvivier, T. D. Blake, and J. De Coninck. Toward a Predictive Theory of Wetting Dynamics. *Langmuir*, 29:10132–10140, 2013.
- [113] S. B. Mansoor, Ali. A. Said, W. Tai-Huei, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics.*, 26(4):760–769, April 1990.
- [114] L. C. Oliveira and S. C. Zilio. Singlebeam timeresolved Zscan measurements of slow absorbers. *Applied Physics Letters*, 65:2121–2123, 1994.
- [115] V. Pilla, T. Catunda, D. T. Balogh, R. M. Faria, and S. C. Zilio. Thermal Lensing in Poly(Vinyl Alcohol)/Polyaniline Blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40:1949–1956, 2002.
- [116] C. Hu and J. R. Whinnery. New Thermo-optical Measurement Method and a Comparison with Other Methods. *Applied Optics*, 12:72–79, 1973.
- [117] S. Alves, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto. Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam z-scan experiment: determination of the solet coefficient. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20:713–718, 2003.
- [118] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. Long Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*, 36:3–8, 1965.
- [119] S. J. Sheldon, L.V. Knight, and J. M Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Applied Optics*, 21:1663–1669, 1982.
- [120] João Paulo Rocha dos Passos. Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao sistema Ácido oléico/Beta Caroteno. Master’s thesis, Universidade Federal do Pará, 2007.
- [121] Carlos Jacinto Silva. *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [122] C. A. Carter and J. M. Harris. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Optics*, 23:476–481, 1984.

- [123] Pedro Juvência de Souza Júnior. Propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos dopados com azocorantes nas proximidades da transição nemática-esmética-A de primeira ordem. Master's thesis, Universidade Federal de Alagoas, 2013.
- [124] L. Yang, R. Dorsinville, and R. R. Alfano. Sign of $\chi^{(3)}$ in polysilane polymers. *Optics Letters*, 16:758–760, 1991.
- [125] N. Faraji, W. M. M. Yunus, A. Kharazmi, and E. Saion. Third-order nonlinear optical properties of silver nanoparticles mediated by chitosan. *Optik*, 125:2809–2812, 2014.
- [126] H. V. Tran, L. D. Tran, C. T. Ba, H. D. Vu, T. N. Nguyen, and D. G. Pham. Synthesis, characterization, antibacterial and antiproliferative activities of monodisperse chitosan-based silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 360:32–40, 2010.
- [127] P. Sanpui, A. Chattopadhyay, and S. S. Ghosh. Induction of Apoptosis in Cancer Cells at Low Silver Nanoparticle Concentrations using Chitosan Nanocarrier. *Applied Materials and Interfaces*, 3:218–228, 2011.
- [128] M. Potara, M. Baia, C. Farcau, and S. Astilean. Chitosan-coated anisotropic silver nanoparticles as a SERS substrate for single-molecule detection. *Nanotechnology*, 23:055501–1 – 055501–10, 2012.
- [129] A. J. C. da Silva. Preparação de filmes fluorescentes de derivados de dansila para aplicação em sensores OLED's. Master's thesis, Instituto de Química e Biotecnologia - Universidade Federal de Alagoas, 2010. Trabalho de Conclusão de Curso.
- [130] R. Zamiri, A. Zakaria, H. Abbastabar, M. Darroudi, M. S. Husin, and M. A. Mahdi. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 6:565–568, 2011.
- [131] E. C. da Silva, M. G. A. da Silva, S. M. P. Meneghetti, G. Machado, M. A. R. C. Alencar, and M. R. Meneghetti. Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil. *Journal of Nanoparticle Research*, 10:201–208, 2008.
- [132] C.J. Campbell, K.M. Lewandowski, and K. Owusu-Adom. Curable and cured compositions, May 18 2012. WO Patent App. PCT/US2011/059,746.
- [133] M. Pagliaro and M. Rossi. *The Future of Glycerol : New Usages for a Versatile Raw Material*, volume 1. RSC Publishing, 2008.
- [134] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78:013705–1 – 013705–8, 2007.
- [135] Jim Goodwin. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An introduction*. Wiley, 2004.

- [136] B. C. Pak and Y. I. Cho. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Experimental Heat Transfer*, 11:151–170, 1998.
- [137] S. U. S. Choi and J. A. Eastman. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, pages 447–453, 1995.
- [138] J. M. Wu and J. Zhao. A review of nanofluid heat transfer and critical heat flux enhancement: Research gap to engineering application. *Progress in Nuclear Energy*, 66:13–24, 2013.
- [139] L. G. Asirvatham. Nanofluid Heat Transfer and Applications. *Journal of Thermal Engineering*, 1:113–115, 2015.
- [140] M. A. Zennifer, S. Manikandan, K. S. Suganthi, V. L. Vinodhan, and K. S. Rajan. Development of CuO–ethylene glycol nanofluids for efficient energy management: Assessment of potential for energy recovery. *Energy Conversion and Management*, 105:685–696, 2015.
- [141] M. P. Beck, Y. Yuan, P. Warriar, and A. S. Teja. The thermal conductivity of alumina nanofluids in water, ethylene glycol, and ethylene glycol + water mixtures. *Journal of Nanoparticle Research*, 12:1469–1477, 2010.
- [142] B. A. Bhanvase, M. R. Sarode, L. A. Putterwar, K. A. Abdullah, M. P. Deosarkar, and S. H. Sonawane. Intensification of convective heat transfer in water/ethylene glycol based nanofluids containing TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing*, 82:123–131, 2014.
- [143] Q. Yu-Hua, L. amd Wei and F. Jian-Chao. Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Nanofluids. *Chinese Physics Letters*, 25:3319–3322, 2008.
- [144] S. P. Jang and S. U. S. Choi. Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids. *Applied Physics Letters*, 84:4316–4318, 2004.
- [145] J. L. Dominguez-Juarez, S. Vallone, A. Lempel, M. Moocarme, J. Oh, H. D. Gafney, and L. T. Vuong. Influence of solvent polarity on light-induced thermal cycles in plasmonic nanofluids. *Applied Physics Letters*, 2:447–453, 2015.
- [146] I. O. Sosa, C. Nogueux, and R. G. Barrera. Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:6269–6275, 2003.
- [147] K. Sendhil, C. Vijayan, and M. P. Kothiyal. Low-threshold optical power limiting of cw laser illumination based on nonlinear refraction in zinc tetraphenyl porphyrin. *Optics and Laser Technology*, 38:512–515, 2006.
- [148] K. Jamshidi-Ghaleh. Intense femtosecond laser pulse interaction with ultra-low expansion glass: nonlinear responses and optical limiting effect. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11:015202–1– 015202–5, 2009.

- [149] M. Rashidian and D. Dorranean. Effect of concentration on the plasmonic absorption and optical nonlinearity of gold nanoparticles. *Optical Engineering*, 51:089001–1–089001–7, 2012.
- [150] M. Venkatesham, D. Ayodhya, A. Madhusudhan, N. V. Babu, and G. Veerabhadram. A novel green one-step synthesis of silver nanoparticles using chitosan: catalytic activity and antimicrobial studies. *Applied Nanoscience*, 4(1):113–119, 2014.
- [151] M. Hari, S. A. Joseph, S. Mathew, B. Nithyaja, V. P. N. Nampoori, and P. Radhakrishnan. Thermal diffusivity of nanofluids composed of rod-shaped silver nanoparticles. *International Journal of Thermal Sciences*, 64:188–194, 2013.
- [152] P. S. Thomas, L. Thomas, Jishajohn, and A. Kurian. Concentration Dependent Thermal Diffusivity Measurement of Silver Nanofluids Prepared via Hibiscus Rosa Sinesis Using Dual Beam Thermal Lens Technique. *Knowledge of Research Section A : Physical Science*, 2:30–38, 2015.
- [153] N. M. Morni, N. S. Mohamed, and A. K. Arof. Silver nitrate doped chitosan acetate films and eletrochemical cell performance. *Materials Science and Engineering B*, 45:140–146, 1997.
- [154] Ricardo J.B. Pinto, Susana C.M. Fernandes, Carmen S.R. Freire, Patrizia Sadocco, Jessica Causio, Carlos Pascoal Neto, and Tito Trindade. Antibacterial activity of optically transparent nanocomposite films based on chitosan or its derivatives and silver nanoparticles. *Carbohydrate Research*, 348:77–83, 2012.
- [155] Jong Wham Rhim, Seok In Hong, Hwan-Man Park, and Perry K. W. Ng. Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:5814–5822, 2006.
- [156] G. López-Carballo, L. Higuera, R. Gavara, and P. Hernández-Muñhoz. Silver Ions Release from Antibacterial Chitosan Films Containing in Situ Generated Silver Nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61:260–267, 2013.
- [157] Anna Regiel, Silvia Irusta, Agnieszka Kyziol, Manuel Arruebo, and Jesus Santamaria. Preparation and characterization of chitosan–silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology*, 24(1):015101 (13pp), 2013.
- [158] K. M. Mayer and J. H. Hafner. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors. *Chemical Reviews*, 11:3828–3857, 2011.
- [159] T. Maneerung, S. Tokura, and R. Rujiravanit. Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. *Carbohydrate Polymers*, 72:43–51, 2008.
- [160] K. P. Velikov, G. E. Zegers, and A. V. Blaaderen. Synthesis and Characterization of Large Colloidal Silver Particles. *Langmuir*, 19:1384–1389, 2003.

- [161] A.P.P. Praxedes, A.J.C. da Silva, R.C. da Silva, R.P.A. Lima, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, and I.N. de Oliveira. Effects of UV irradiation on the wettability of chitosan films containing dansyl derivatives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376:255–261, 2012.
- [162] R. J. Samuels. Solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 19:1081–1105, 1981.
- [163] K. Sakurai, M. Takagi, and T. Takahashi. Crystal Structure of Chitosan, I : Unit Cell Parameters. *Sen'i Gakkaishi*, 40:114–121, 1984.
- [164] K.V. H. Prashanth, F.S. Kittur, and R.N. Tharanathan. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydrate Polymers*, 50:27–33, 2002.
- [165] L. Leger and J. F. Joanny. Liquid spreading. *Reports on Progress in Physics*, 55:431, 1992.
- [166] P. Wydro, B. Krajewska, and K. Hac-Wydro. Chitosan as a Lipid Binder: A Langmuir Monolayer Study of Chitosan-Lipid Interactions. *Biomacromolecules*, 8:2611–2617, 2007.
- [167] M. L. Foresti and M. L. Ferreira. Chitosan-immobilized lipases for the catalysis of fatty acid esterifications. *Enzyme and Microbial Technology*, 40:769–777, 2007.
- [168] J. Kim, Chang-Moon Lee, Hwan-Jeong Jeong, and Ki-Young Lee. In Vivo Tumor Accumulation of Nanoparticles Formed by Ionic Interaction of Glycol Chitosan and Fatty Acid Ethyl Ester. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11:1160–1166, 2011.
- [169] A. Sionkowska, J. Skopinska-Wisniewska, A. Planecka, and J. Kozłowska. The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer Degradation and Stability*, 95:2486–2491, 2010.
- [170] A. Sionkowska, H. Kaczmarek, M. Wisniewski, J. Skopinska, S. Lazare, and V. Tokarev. The influence of UV radiation on the surface of chitosan films. *Surface Science*, 600:3775–3779, 2006.
- [171] J. M. Gorham, R. I. MacCuspie, V., K. L. Klein, D. H. Fairbrother, and R. D. Holbrook. UV-induced photochemical transformations of citrate-capped silver nanoparticle suspensions. *Journal of Nanoparticle Research*, 14:1139–1–1139–16, 2012.
- [172] A. Sionkowska, H. Kaczmarek, and M. Wisniewski. The influence of UV irradiation on the surface of chitosan films. *Surface Science*, 600:3775–3779, 2006.
- [173] S. Lazare, V. Tokarev, A. Sionkowska, J. Kozłowska, and M. Wisniewski. Surface foaming of collagen, chitosan and other biopolymer films by KrF excimer laser ablation in the photomechanical regime. *Applied Physics A*, 81:465–470, 2005.

- [174] A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, S. Vicini, and E. Marsano. The influence of UV irradiation on the mechanical properties of chitosan/poly(vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer Degradation and Stability*, 88:261–267, 2005.
- [175] N. Cheng and X. Cao. Photosensitive chitosan to control cell attachment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361:71–78, 2011.
- [176] E. Sutcliffe and R. Srinivasan. Dynamics of UV laser ablation of organic polymer surfaces. *Journal Applied Physics*, 60(9):3315–3322, 1986.
- [177] H. Schmidt, J. Ihlemann, B. Wolff-Rottke, K. Luther, and J. Troe. Ultraviolet laser ablation of polymers: spot size, pulse duration, and plume attenuation effects explained. *Journal of Applied Physics*, 83:5458–5468, 1998.
- [178] J. M. Wasikiewicz, F. Yoshii, N. Nagasawa, R. A. Wach, and H. Mitomo. Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry*, 73:287–295, 2005.
- [179] H. Karimi-Alavijeh, Gholam-Mohammad Parsanasab, Mohammad-Amin Baghban, E. Sarailou, and A. Gharavi. Fabrication of graded index waveguides in azo polymers using a direct writing technique. *Applied Physics Letters*, 92:041105–1 – 041105–3, 2008.
- [180] A. Hoshikawa, T. Matsuda, H. Oda, K. Nakamura, and Mabuchi K. Encapsulation of chondrocytes in photopolymerizable styrenated gelatin for cartilage tissue engineering. *Tissue Engineering*, 12:2333–2341, 2006.
- [181] Chia-Cheng Changa, Chih-Ping Chena, Che-Chung Choub, Wen-Jang Kuoc, and Ru-Jong Jenga. Polymers for Electro Optical Modulation. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45:125–170, 2005.
- [182] R. Barille, A. Samoc, M. Samoc, B. Luther-Davies, and Jean-Michel Nunzi. Stable frequency doubling by all-optical poling in dye-doped polymer optical fibers. *Optics Letters*, 35:3595–3597, 2010.
- [183] T. Akiyama, K. Inagaki, T. Ohira, and M. Hikita. Two-Dimensional Optical Signal-Processing Beamformer Using Multilayer Polymeric Optical Waveguide Arrays. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 49:2055–2061, 2001.
- [184] D. Day, M. Gu, and A. Smallridge. Use of two-photon excitation for erasable–rewritable three-dimensional bit optical data storage in a photorefractive polymer. *Optics Letters*, 24:948–950, 1999.
- [185] D. S. Correa, M. R. Cardoso, V. Tribuzi, L. Misoguti, and C. R. Mendonça. Femtosecond Laser in Polymeric Materials: Microfabrication of Doped Structures and Micromachining. *IEEE Journal of Selected topics in Quantum Electronics*, 18:176–186, 2012.

- [186] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, and L. Jiang. Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force. *Macromolecular Rapid Communications*, 26:1805–1809, 2005.
- [187] M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbasi. Contact Angle Hysteresis on Oxygen Plasma Treated Polypropylene Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 132:1805–1809, 1989.
- [188] H. Qi, T. Chen, L. Yao, and T. Zuo. Hydrophilicity modification of poly(methyl methacrylate) by excimer laser ablation and irradiation. *Microfluid Nanofluid*, 5:139–143, 2008.
- [189] Xiao-Qing Yan, Zhi-Bo Liu, Xiao-Liang Zhang, Wen-Yuan Zhou, and Jian-Guo Tian. Polarization dependence of z-scan measurement: theory and experiment. *Optics Express*, 17:6397–6406, 2009.